

PIRÓLISE DE RESÍDUO DE PETRÓLEO UTILIZANDO MATERIAL MESOPOROSO DO TIPO AL-SBA-15

PYROLYSIS OF OIL RESIDUE USING AL-SBA-15 MESOPOROUS MATERIAL

ANA CATARINA. F. CORIOLANO

Pós-Doutorado em Química. Doutora em Geodinâmica e Geofísica - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).
Professora - Universidade Potiguar (UnP).
E-mail: catarina.coriolano@unp.br

PRISCILLA M. G. MELO

Tecnóloga em Petróleo e Gás - UnP. Graduada em Engenharia de Petróleo e Gás - UnP.
E-mail: priscillamarianne@hotmail.com

ANTONIO S. ARAUJO

Pós Doutorado - Kent State University, Ohio USA. Doutorado em Química - Instituto de Química USP. Professor Titular do Instituto de Química - UFRN.
E-mail: araujo.ufrn@gmail.com

CRISTIANO GUILHERME DA CÂMARA SILVA

Mestrado em Engenharia de Petróleo e Gás - UnP. Professor - UnP.
E-mail: cristianocamara@hotmail.com

LARISSA C. L. F. ARAÚJO

Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo e Gás - UFRN. Doutoranda em Ciências e Engenharia de Petróleo e Gás - UFRN.
E-mail: larissaquimic@yahoo.com.br

Envio em: Julho de 2014
Aceite em: Agosto de 2014

RESUMO

O impacto ambiental causado pela indústria do petróleo é um tema em constante discussão. Nesse contexto, destacam-se os resíduos industriais que são lançados para o meio ambiente, entre eles a borra oleosa, proveniente da indústria de petróleo. Considerando o avanço nas pesquisas científicas e tecnológicas, com o objetivo de minimizar essa poluição ambiental, a aplicação de materiais catalíticos é uma alternativa para adicionar a esses resíduos, visando a obter produtos valiosos, como destilados médios na faixa dos combustíveis gasolina e diesel. Neste trabalho, é proposta a aplicação do material catalítico mesoporoso do tipo AISBA-15 adicionado à borra oleosa de petróleo e a aplicação do processo de pirólise, visando à obtenção de hidrocarbonetos de alto valor agregado. A acidez e os mesoporos da AISBA-15 são os responsáveis pela atividade e seletividade catalítica.

Palavras-chave: Pirólise. Borra Oleosa. Alsba 1. Materiais Catalíticos.

ABSTRACT

The environmental impacts caused by the oil industry is a theme in constant discussion. In this context, we highlight the industrial wastes which are released into the environment, including the oily sludge, from the oil industry. Considering the advances in the scientific and technological research, with the goal of minimizing this environmental pollution, the application of catalytic materials is an alternative to add to these wastes aiming to obtain valuable products, such as middle distillates in the range of gasoline and diesel fuels. In this paper, it is proposed the application of mesoporous catalytic material type AISBA-15 added to the oily sludge and application of the pyrolysis process, in order to obtain high-value hydrocarbons. The acidity associated with the mesoporous are responsible by the catalytic activity and selectivity.

Keywords: Pyrolysis. Oily Sludge. Alsba-15. Catalytic Materials.

1- INTRODUÇÃO

1.1 A INDÚSTRIA PETROLÍFERA

A indústria petrolífera é, reconhecidamente, causadora de poluições ambientais, sendo as de maior impacto aquelas associadas à liberação de resíduos para o meio ambiente. Resíduos são gerados em todas as etapas de exploração e produção de petróleo, são tóxicos e poluentes. Apesar da conscientização ambiental, a indústria busca, cada vez mais, novas fontes de petróleo, uma vez que este é o responsável pela movimentação econômica dos países.

Desde a década de 60 do século passado, começaram a surgir as primeiras preocupações com a questão da disposição final dos resíduos. O ritmo de exploração dos recursos naturais exigidos pelo desenvolvimento econômico não correspondia ao tempo que a natureza necessitava para decompor partes desses materiais, contribuindo, assim, gradativamente, com a degradação ambiental e colapso dos recursos naturais em curto período de tempo [1].

Desde o século XIX, o homem tem desenvolvido e aperfeiçoado várias técnicas nas atividades industriais, visando a aumentar o seu potencial na produção de produtos de melhor qualidade. Essa produção em massa resulta na geração de resíduos industriais, que, inúmeras vezes, são lançados ao meio ambiente sem tratamento prévio, causando grandes degradações ambientais, contaminando o solo, ar, água e, conseqüentemente, a flora e a fauna, trazendo prejuízos econômicos e ambientais incalculáveis [1].

Os resíduos industriais gerados nas indústrias petroquímicas constituem-se em um dos graves problemas socioambientais não só do Brasil como do mundo, e são apontados como um dos grandes desafios para as áreas responsáveis pelas pesquisas em planejamento e operação do sistema de destino final de resíduos sólidos [2].

A indústria petrolífera produz enormes quantidades de resíduos com níveis de periculosidade em suas quatro áreas principais (extração de óleo cru, transporte para refinarias e centros de distribuição de produtos, refino de produtos acabados e venda dos produtos aos consumidores), que são, basicamente, constituídos de hidrocarbonetos na forma de óleo, água e sólidos em diferentes proporções, de acordo com área. O resíduo mais abundante é o oleoso, o qual apresenta capacidade abrasiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10-20 vezes maior que o resíduo inicial [2].

Há muitos anos, a maior preocupação com os resíduos da indústria do petróleo está relacionada à redução do teor de óleo. Diante de toda a questão relacionada ao meio ambiente, em 1979, surgiu uma maior preocupação com a deposição desses resíduos sólidos. Logo, em 2010, foi criado o Plano Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS,

que define, em seu artigo 13, “resíduos industriais” como aqueles gerados nos processos produtivos e nas instalações industriais. Entre os resíduos industriais, inclui-se, também, uma grande quantidade de material perigoso, que necessita de tratamento especial, devido ao seu alto potencial de impacto ambiental e à saúde.

Diante de toda essa problemática, observou-se que os materiais catalíticos podem ser promissores para o processo de degradação catalítica de resíduos sólidos de petróleo, visando à obtenção de produtos de alto valor agregado. Existe um interesse particular na escolha desse material não apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas, também, pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, clusters, materiais com propriedades ópticas não-lineares, entre outros. Sabendo-se que a degradação de resíduos sólidos de hidrocarbonetos utilizando métodos catalíticos é um processo pouco explorado, pesquisas sobre seu beneficiamento podem ser promissoras.

1.2 BORRA OLEOSA

A indústria petrolífera gera grandes quantidades de borras de petróleo, também conhecidas como borras oleosas; são geradas no processamento primário dos fluidos durante a exploração e produção de petróleo e nos processos de refinamento do óleo cru. Estima-se que cada refinaria produza cerca de 30.000 toneladas métricas de borras oleosas a cada ano [3]. As borras de petróleo são caracterizadas por três fases multicomponentes: as borras orgânicas contendo água; o óleo; e os sólidos. Ao serem classificadas, enquadram-se na Classe I – Perigosos, de acordo com a NBR 10004:2004 [4].

As borras oleosas geradas durante as operações de exploração e refinamento do óleo cru variam muito na sua composição e toxicidade. Suas características dependem do processo produtivo que as gera, assim como do tipo de petróleo processado e dos derivados produzidos. Geralmente, esses resíduos contêm 5-60 % de óleo, 30-90 % de água e 5-40 % de partículas minerais [5]. Alguns autores definem as borras oleosas como sendo uma mistura de argila, sílica, óxidos inorgânicos e resíduos de óleo processado [6].

O tratamento e a disposição da borra oleosa é um dos maiores desafios para as indústrias de petróleo, pois é um resíduo de difícil armazenagem final [7]. Essa borra, em uma planta de produção e refino do petróleo, consome uma parcela elevada do orçamento. Atualmente, são utilizadas novas tecnologias e tratamentos alternativos, como, por exemplo: tratamentos térmicos por pirólise, gaseificação e incineração; reciclagem da borra com a sua incorporação à

massa argilosa para a fabricação de blocos cerâmicos para a construção civil e a sua disposição em aterros sanitários.

1.3 MATERIAIS MICRO E MESOPOROSOS

O termo “peneira molecular” foi introduzido para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu diâmetro cinético inferior ou superior aos diâmetros dos poros das zeólitas [8]. Diâmetro cinético corresponde ao menor tamanho que uma determinada molécula atinge, quando ela está em movimento. Essa propriedade, também definida como seletividade de forma, foi, então, tida como a base da arquitetura de novos tipos de materiais zeolíticos.

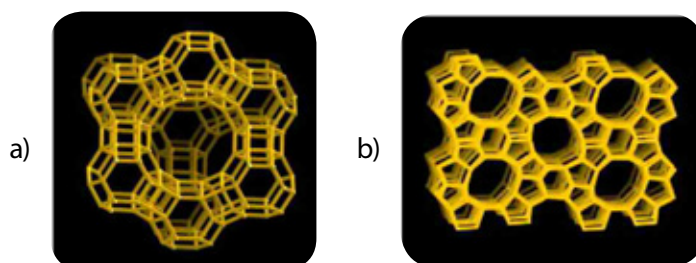
De acordo com a definição da IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) [9], os materiais porosos são divididos em três classes, a partir do diâmetro de poro (d_p): microporosos ($d_p \leq 2\text{nm}$); mesoporosos ($2 < d_p < 50\text{nm}$) e macroporosos ($d_p \geq 50\text{nm}$).

Na classe dos microporos, estão as zeólitas, que apresentam excelentes propriedades catalíticas, em virtude da

rede cristalina de aluminossilicato. Porém, suas aplicações são limitadas pela abertura do poro ser relativamente pequena (0,3-0,72 nm). Portanto, dada a sua importância, o alargamento do poro foi o primeiro aspecto a ser estudado na química das zeólitas.

Donald W. Breck, na década de 60, sintetizou a zeólita do tipo Y na forma sódica (NaY) e revolucionou a indústria de refino de petróleo, sendo utilizada, até hoje, como catalisadora de craqueamento catalítico fluidizado – FCC (Fluid Catalytic Cracking) [10]. Na década seguinte, Argauer e Landolt [11] sintetizaram a zeólita do tipo ZSM-5, utilizada em vários processos da indústria petroquímica, como a isomerização de xilenos, alquilação de benzeno e tolueno e desproporcionamento de tolueno. Schlenker e colaboradores (1978) sintetizaram a ZSM-48 [12], que é uma zeólita rica em sílica na estrutura (ZSM: Zeolite Socony Mobil). Todos os materiais zeolíticos sintetizados, até então, apresentaram poros menores que 1 nm. As zeólitas NaY e ZSM-5, cujas estruturas são ilustradas na Figura 1, são usadas, até hoje, como fases ativas em catalisadores para as indústrias de petróleo e petroquímica.

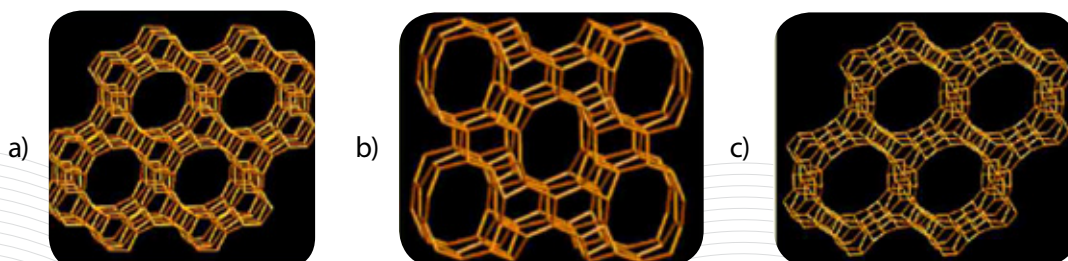
Figura 1 – Arranjo da cela unitária das zeólitas microporosas: (a) NaY (estrutura FAU: Faujasita); (b) ZSM-5 (estrutura MFI: Mobil Five), de acordo com a Associação Internacional de Zeólitas [13].



Nas décadas de 80 e 90, várias companhias multinacionais e grupos de pesquisas começaram a direcionar seus esforços no sentido de sintetizar materiais com poros maiores que 1 nm. O objetivo era atender às exigências ambientais nos processos de purificação de petróleo, compostos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio com maiores diâmetros cinéticos [10]. Wilson e colaboradores, em 1982 [14], descobriram os

aluminosfosfatos (ALPO's), enquanto que Lok e colaboradores [15], em 1984, sintetizaram os silicoaluminofosfatos (SAPO's), com diâmetros de poros de 0,8 nm. Mais tarde, em 1988, Davis e colaboradores [16] do Instituto Politécnico da Virgínia, nos Estados Unidos, relataram a síntese do VPI-5 (VPI: Virginia Polytech Institute), uma peneira molecular tipo ALPO, com 1,3 nm de diâmetro de poro. As estruturas desses materiais são mostradas na Figura 2.

Figura 2 – Arranjo da cela unitária dos materiais microporosos do tipo: (a) ALPO-5 (estrutura AFI – ALPO Five); (b) ALPO-11 (estrutura AEL: ALPO Eleven); (c) (estrutura VFI – VPI Five), de acordo com a Associação Internacional de Zeólitas [13].

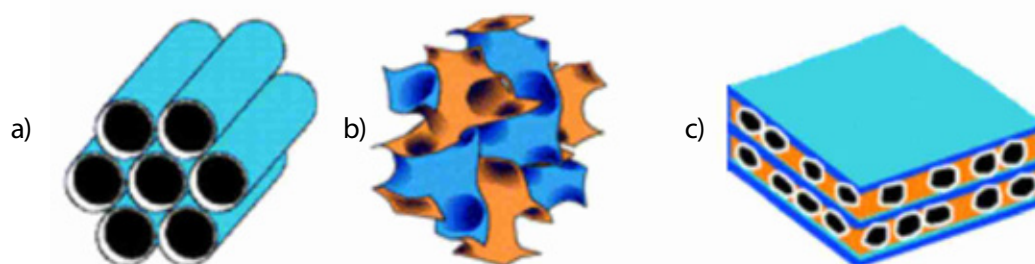


Desde então, diversos materiais microporosos com esta faixa de abertura de poro têm sido sintetizados, dentre eles estão: o ALPO-8, com diâmetro de poros (dp) de 0,9 nm [16], a cloverita, com 1,3 nm de dp [18] e JDF-20, com dp de 1,5 nm [19].

No início dos anos 90, pesquisadores do grupo Mobil Oil Corporation desenvolveram silicatos e aluminossilicatos mesoporosos do tipo MCM-41[20,21] (MCM: Mesoporous

Composition of Matter), com a distribuição do tamanho dos poros uniforme. A novidade deste trabalho foi a utilização de moléculas surfactantes como direcionadoras de estrutura [22]. O MCM-41 é o principal material de uma família de nanomateriais, denominada M41S. Nessa família, foram obtidas três fases: hexagonal (MCM-41); cúbica (MCM-48) e fase lamelar (MCM-50) [22,23]. Essas estruturas são mostradas na Figura 3.

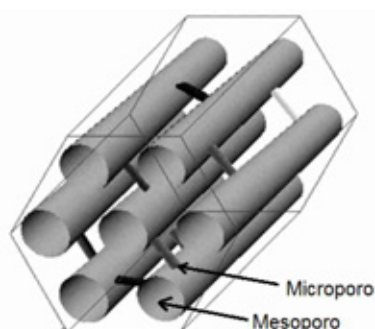
Figura 3 – Estruturas de materiais mesoporosos da Família M41S: (a) MCM-41 unidimensional; (b) MCM-48 cúbica; (c) MCM-50 lamelar. Adaptado da Kresge e Roth, (2013) [24].



Entretanto, no final dos anos 90, pesquisadores da Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, EUA [21] - sintetizaram um novo material mesoporoso com diâmetro de poros entre 2 e 30 nm, altas áreas superficiais, largas espessuras de paredes e maior estabilidade térmica do que os materiais MCM-41. Esse material foi chamado de

SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous) e empregou-se o copolímero tribloco Pluronic P123 não iônico como agente direcionador de estrutura. A estrutura da SBA-15 é mostrada na Figura 4. Devido aos seus poros mais largos, foi possível a utilização desses materiais em processos com moléculas maiores [10].

Figura 4 – Estrutura unidimensional da SBA-15, mostrando sistema hexagonal de mesoporos interligados por microporos [26].



Neste artigo, é proposta a aplicação do material catalítico mesoporoso do tipo AISBA-15 adicionado à borra oleosa de petróleo e a aplicação do processo de pirólise, visando à obtenção de hidrocarbonetos de alto valor agregado, a partir do processamento de resíduo de borra oleosa.

1.3 ANÁLISE TÉRMICA E PIRÓLISE

A análise térmica, através da termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), tem sido amplamente

utilizada na caracterização de catalisadores, pois permite uma avaliação rápida das mudanças ocorridas, quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura. Com a utilização de métodos de análise térmica, é possível realizar a determinação de muitas propriedades dos materiais, tais como: estabilidade térmica, percentual de água adsorvida, pureza, coeficiente de expansão linear; inflamabilidade, reações metal gás, caracterização de catalisadores, cristalização, caracterização de minerais, caracterização de fibras, controle de produtos cerâmicos, transições do vidro, controle de qualidade de polímeros

[23]. Estudos cinéticos utilizando a termogravimetria na degradação de petróleo pesado têm demonstrado bons resultados [27,29].

O equipamento utilizado para esse experimento é denominado de termobalança. A partir da análise TG, obtém-se um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada da curva TG, obtém-se a curva DTG, que, em outras palavras, dá ideia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Da curva DTG, também podem ser visualizados, com boa aproximação, o início e o término de cada evento de perda de massa.

A pirólise ou destilação destrutiva é a decomposição química de um composto orgânico induzido pelo calor na ausência de oxigênio, ocorrendo em temperaturas, geralmente, entre 300 e 1600°C [1].

A pirólise de resíduos de petróleo é um processo complexo e diversos métodos de análises podem ser empregados para auxiliar na identificação dos produtos resultantes da pirólise [30]. Dentre eles, destacam-se: análise elementar (C,H,N,S,O), espectroscopia de absorção na região do infravermelho e técnicas de extração de solventes. Para a avaliação dos produtos resultantes do processo de pirólise, a cromatografia a gás com detecção por espectrometria de massas tem sido muito utilizada. A pirólise permite analisar amostras com alto grau de sensibilidade para líquidos e sólidos, com identificação simultânea e quantificação de vários elementos durante uma corrida experimental.

No processo de pirólise, ocorrem rupturas das estruturas moleculares originais dos compostos, pela ação do calor em um ambiente inerte, ou com pouco ou nenhum oxigênio. Assim, novas moléculas podem ser formadas, tanto pelo craqueamento térmico quanto pela recombinação dos fragmentos obtidos na pirólise. O processo de pirólise também pode ser realizado em presença de catalisador heterogêneo, e nesse caso, poderá ser denominado de craqueamento, reforma ou pirólise catalítica.

Neste trabalho, foi utilizado o AISBA-15 como catalisador para a pirólise catalítica de borra oleosa de petróleo. O AISBA-15 foi escolhido como catalisador em função dos micro e mesoporos presentes em sua estrutura, que proporcionam atividade para o processo de pirólise moléculas volumosas, para obtenção de moléculas menores.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. SÍNTESE DO CATALISADOR ALSBA-15

Para obtenção do material mesoporoso AISBA-15, foram utilizados os seguintes reagentes: tetraetilortossilicato – TEOS (Aldrich) como fonte de sílica; copolímero tribloco Pluronic – P123 (Sigma) como direcionador estru-

tural; ácido clorídrico 37% (Chemco) como diluente; pseudobohemita (Vista Chemical) como fonte de alumina e água destilada, como solvente. Procedimento utilizado de acordo com a Coutinho [10].

Para o processo de síntese, inicialmente, o P123 foi diluído com HCl e água destilada. Esses três compostos foram aquecidos a 45°C, sob agitação constante por duas horas. Em seguida, foi adicionado a pseudoboemita, que é a fonte de Al₂O₃, que serviu para melhorar a estrutura do material mesoporoso, através da geração de sítios ácidos, e, junto a essa mistura, também foi adicionado o TEOS. O sistema foi, constantemente, agitado por mais 24 horas. O gel obtido foi transferido para uma autoclave, e aquecido a 100°C por 48 horas. Após todo esse processo, foi feita uma lavagem a vácuo, usando um compressor e uma solução de ácido clorídrico em etanol. Esse procedimento facilita a remoção do direcionador orgânico dos poros do material, diminuindo o tempo de calcinação [22].

2.2 TERMOGRAVIMETRIA

Para se determinar as faixas de temperatura em que ocorrem a remoção de água adsorvida e direcionador estrutural, a amostra foi caracterizada via termogravimetria. Essa análise foi realizada em um equipamento marca TA, modelo SDT 600, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de ambiente até 900 °C min⁻¹, usando nitrogênio como gás de arraste, a uma vazão de 100 mL min⁻¹. Para a análise, foi utilizada uma massa de 11 mg do material mesoporoso.

2.3 CALCINAÇÃO

Para a calcinação do AISBA-15 contendo o direcionador estrutural Pluronic P123, cerca de 1 g de material foi colocado em uma mufla, onde foi aquecido até atingir a temperatura de 550°C, com uma rampa de aquecimento igual a 10 °C min⁻¹, em atmosfera de gás nitrogênio com um fluxo de 100 mL min⁻¹. Após ter atingido a temperatura, deixou-se o material por mais uma hora nessa mesma atmosfera de nitrogênio. Passado esse tempo, o gás nitrogênio foi trocado por ar sintético com fluxo também de 100 mL min⁻¹, permanecendo sob essa atmosfera por mais quatro horas. A utilização de ar sintético foi necessária para favorecer a queima do direcionador estrutural orgânico, deixando os poros livres para promover a catálise.

2.4 PIRÓLISE DA BORRA OLEOSA

A amostra da borra oleosa de petróleo foi coletada na região de descarrego de campos petrolíferos do Estado do Rio Grande do Norte. Por ser muito heterogênea, antes da realização dos experimentos, a amostra foi homogeneizada, utilizando um agitador mecânico.

Os testes de pirólise foram, inicialmente, realizados em equipamentos de termogravimetria. As temperaturas selecionadas pelas curvas TG forneceram as condições térmicas para processamento do resíduo. Os testes via TG foram realizados usando nitrogênio como gás de arraste, a um fluxo de 30 mL min⁻¹, na faixa de temperatura de ambiente a 900 °C. Nesse caso, a temperatura selecionada para o processo foi de 500 °C. A pirólise térmica foi realizada somente com a borra oleosa, enquanto que a pirólise catalítica foi conduzida em presença de 10% do material mesoporoso AISBA-15.

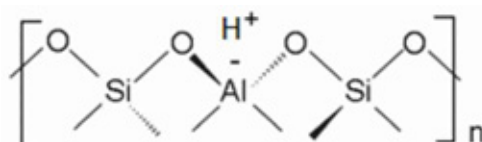
Para a pirólise da borra oleosa, sobre o catalisador AISBA-15, foi utilizado o método de pirólise rápida, em um pirolisador (modelo PY-2020iS, Frontier Lab) acoplado a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa (modelo GC/MS QP2010 Plus). O pirolisador consiste de um reator tubular de quartzo (62 mm de comprimento por 6 mm de diâmetro interno), que foi inserido em um forno aquecido a 500 °C. Os vapores dos produtos obtidos foram analisados pelo GC/MS, operando nas seguintes condições: temperatura do injetor de 250 °C, usando uma coluna capilar cromatográfica UA5-30M-0.25F (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm de espessura do filme interno); hélio 99,999% como gás de arraste a um fluxo de 1.0 mL min⁻¹. A temperatura do forno do cromatógrafo operou

de acordo com a seguinte programação: 40 °C (2 min) e aquecimento até 300 °C, à razão de 10 oC min⁻¹, permanecendo por 10 min. A temperatura da interface do GC/MS foi mantida a 300 °C, e o espectrômetro de massa operou a 70 V de energia de ionização, e 0.80 kV de detector, e temperatura de 280 °C para a fonte de íons. Os espectros de massa foram obtidos para razão massa/carga (m/z) de 29 a 600 uma.

Os resultados obtidos foram uma média de duas medidas para cada experimento. A identificação dos picos cromatográficos foi realizada de acordo com os padrões do NIST (National Institute of Standards and Technology), disponíveis na biblioteca do espectrômetro de massa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O método hidrotérmico utilizado para a síntese do AISBA-15 foi eficiente para obtenção de materiais mesoporosos ativos para o processo de conversão de hidrocarbonetos. Com a introdução de alumínio na estrutura, o material é denominado de aluminossilicato com estrutura mesoporosa do tipo SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*). A formação de sítios ácidos ocorre quando os átomos de alumínio estão coordenados ao silício através de oxigênio, com arranjo tetraédrico, como mostrado abaixo:



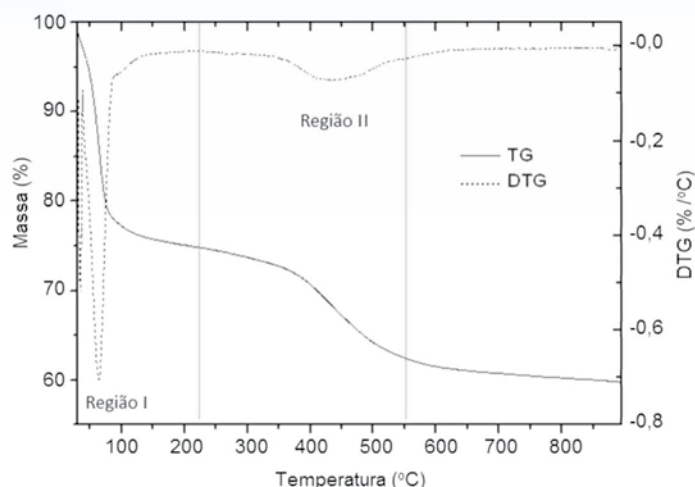
De acordo com o esquema acima, o alumínio trivalente é desbalanceado pelos íons de oxigênio, formando unidades [AlO₄]⁻. Essas espécies são compensadas por espécies positivas, representadas por H⁺, que são indicadoras dos sítios ácidos de Bronsted.

O direcionador estrutural tribloco Pluronic P123 e o tetraetilortossilicato foram eficientes para obtenção da estrutura ordenada, sob condições hidrotermais. As etapas de lavagem, secagem e calcinação foram importantes para geração dos sítios ácidos nos mesoporos do material.

Através de termogravimetria, foi observado que o material AISBA-15 não calcinado apresentou, tipicamente,

duas perdas de massa, como pode ser verificado na Figura 5. A região I, na faixa de temperatura ambiente até 220 oC, foi atribuída à dessorção de cerca de 25% em massa de água superficial. Na faixa de temperatura entre 100 e 220 °C, observa-se uma pequena perda de massa (cerca de 2%), que foi atribuída à saída de água dos microporos. Na região II, foi observada uma perda de massa de cerca de 15%, na faixa de temperatura de 220 a 550 °C, que foi atribuída à remoção do direcionador orgânico Pluronic P123 da AISBA-15., evidenciando que a temperatura usada no processo de calcinação foi suficiente para remover o direcionador dos poros do material.

Figura 5 – Curva da TG/DTG, com duas regiões principais de perda de massa, regiões I/II

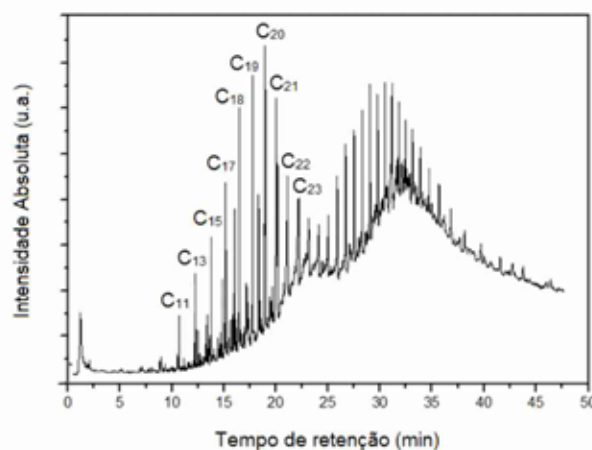
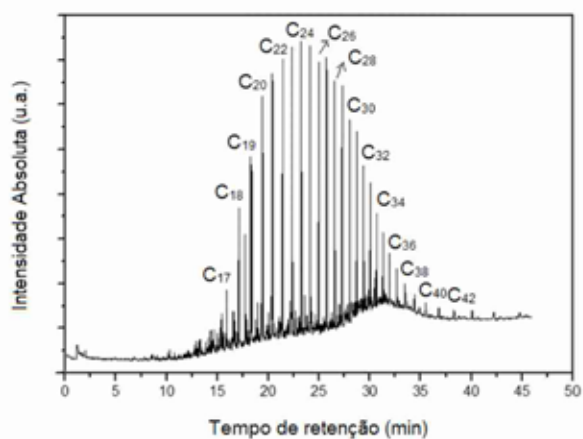


Os cromatogramas obtidos a partir da realização dos processos de pirólise térmica e catalítica são mostrados nas Figuras 6 e 7, respectivamente. Os produtos resultantes do processo de pirólise foram identificados, separadamente, pela faixa de hidrocarbonetos. Na pirólise térmica (Figura 5), foram identificados produtos nos tempos de retenção acima de 15 min, representando hidrocarbonetos de alto peso molecular, tipicamente na faixa de C17 a C42, que po-

dem ser utilizados como gás-óleo ou matérias primas para óleos lubrificantes, graxas e velas. No caso da pirólise catalítica, Figura 6 (na presença de catalisador mesoporoso AISBA-15), foi verificado um deslocamento dos picos no cromatograma para produtos de hidrocarbonetos na faixa de C11 a C23, que são compostos, tipicamente, na faixa de óleo diesel, evidenciando a atividade catalítica associada à presença dos mesoporos na AISBA-15.

Figura 6 – Resultado da análise de pirólise térmica da borra oleosa de petróleo, na ausência de catalisador.

Figura 7 – Resultado da análise de pirólise da borra oleosa de petróleo com catalisador AISBA-15.



4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método hidrotérmico utilizado foi eficiente para obtenção do material mesoporoso do tipo AISBA-15. A introdução do alumínio na estrutura do material resultou na geração de acidez de Bronsted, indispensável para promover a conversão catalítica de hidrocarbonetos, como a borra oleosa.

Sugere-se que a atividade catalítica do AISBA-15 para a pirólise do resíduo de borra oleosa para formação de produtos de baixo peso molecular foi resultado da combina-

ção dos sítios ácidos com a acessibilidade aos mesoporos, resultando em eficiência para obtenção dos produtos de interesse comercial, o que sugere o reuso do resíduo de borra oleosa de petróleo.

Comparando-se os cromatogramas dos produtos obtidos, a pirólise térmica resultou em hidrocarbonetos de alto peso molecular, na faixa de C17 a C42. A pirólise realizada na presença do AISBA-15 resultou na obtenção de produtos de maior valor agregado, com seletividade para gasolina e diesel.

REFERÊNCIAS

- [1] GUIMARÃES, A. K. V. **Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra oleosa de petróleo para fins de reuso**. 2007. Dissertação (*Mestrado em Engenharia Química*). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [2] PIRES, P. J. M., **Desenvolvimento de um sistema de dessorção térmica in situ para remediação de materiais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo**. 2004 189f. Dissertação (*Mestrado em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro*), Rio de Janeiro.
- [3] ZHIQI, W; QINGJIE, G; XINMIN, L; CHANGQING, C. Low Temperature Pyrolysis Characteristics of Oil Sludge under Various Heating Conditions. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 957-962, 2007.
- [4] **ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Norma NBR 10004: Classificação de Resíduos Sólidos, 2004.**
- [5] FRANCIS, M.; STEHMEIER, L. Biotreatment of waste oil and sludges. In: W. Gould, et al. (Eds.), *Proceedings of the 8th Annual General Meeting of BIOMINET*, Calgary, Alberta, Canada, October 31, p. 55, 1991.
- [6] OLIVEIRA, S. H. **Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros**, 2002. 170f. Dissertação (Mestrado em engenharia Civil) - Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [7] PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, C. M.; RIOS, R. F. M.; PICKLER, A. C.; SOUSA J. F. Características Químicas e Pirólise de Borra de Petróleo: uma Revisão. **Revista Científica do IFAL** – n. 2, v. 1 – jan./jul. 2011.
- [8] MCBAIN, J. W., *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, **Rutledge and Sons**, London, 1932.
- [9] ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W., **Characterization of Porous Solids III**, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [10] COUTINHO, A. C. S. L. S. **Hidrodessulfurização do tiofeno sobre materiais nanoestruturados do tipo SBA-15 contendo cobalto e molibdênio**. *Tese de Doutorado*. UFRN, Natal, 2006.
- [11] ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. *U. S. Patent* 3,702,886, 1972
- [12] SCHLENKER, J. L.; ROHRBAUGH, W. J.; CHU, P.; VALYOCSIK, E. W.; KOKOTAILO, G. T, The framework topology of ZSM-48: A high silica zeolite, **Zeolites**, v. 5, p. 355, 1978.
- [13] www.iza-structure.org/databases, acessada em 25 de outubro de 2013
- [14] WILSON, S. T.; LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; CANNAN, T. R. and FLANIGEN, E. M., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 104, p. 1146, 1982.
- [15] 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, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, p. 6092, 1984.
- [16] DAVIS, M. E., A molecular Sieve with eighteen-membered rings, **Nature**, v. 331, p. 698, 1988.
- [17] DESSAU, R. M., The First 14-ring Molecular Sieve, **Zeolites**, v. 10, p. 522, 1990.
- [18] ESTERMANN, M., Molecular Sieves With 20-tetrahedral atom pore opening, **Nature**, v. 352, p. 320, 1991.
- [19] JONES, R. H., Structure of an unusual aluminum phosphate JDF-20 with large elliptical apertures, **J. Solid State Chem.**, v. 102, p. 204, 1993.

- [20] 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.
- [21] 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 Science and Catalysis**, v. 84, p. 53, 1994.
- [22] ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 6024, 1998 a.
- [23] ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.;STUCKY, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, **Science**, v. 279, p. 548, 1998 b.
- [24] KRESGE, C.T.; ROTH, W.J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. **Chem. Soc. Rev.**, 42, p.3663, 2013.
- [25] ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, **Thermochim. Acta**, v. 175, p. 363, 2000.
- [26] <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html>, acessado em 25 de outubro de 2013.
- [27] RIVES, V., Characterization by thermal techniques, **Catal. Today**, v. 56, p. 357, 2000.
- [28] SILVA, E.F.B.; RIBEIRO, M.P.; CORIOLANO, A.C.F.; MELO, A.C.R; SANTOS, A.G.D.; FERANDES JR., V.F; ARAUJO, A.S. Kinetic study of degradation of heavy oil over MCM-41. **J. Therm. Anal. Calorim.** 106, p. 793-797, 2011.
- [29] KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D., **An Introduction to Thermogravimetry**, New York: Heyden, 1975.
- [30] CORIOLANO, A.C.F, SILVA, C.G.C, COSTA, M.J.F, PERGHER, S.B.C, CALDEIRA, V.P.S, ARAUJO, A.S. Desenvolvimento de HZSM-5/AlMCM-41 híbrido micro-mesoporoso material e aplicação para pirólise de óleo de vácuo. **Microporous and Mesoporous Materials**, 172, p. 206-212, 2013.