

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR João Teixeira  
E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 19/02/92.  
Carlos Alberto Luengo  
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

# POTENCIAL PARA APROVEITAMENTO ALTERNATIVO DE FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO

Autor: **João Teixeira Julião**  
Orientador: **Carlos Alberto Luengo**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
SUB-COMISSÃO DE PÓS GRADUAÇÃO EM  
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS**

# **POTENCIAL PARA APROVEITAMENTO ALTERNATIVO DE FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO**

Autor: **João Teixeira Julião**  
Orientador: **Carlos Alberto Luengo**

Curso: Planejamento de Sistemas Energéticos

Dissertação de mestrado apresentado à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, 1997  
S.P. - Brasil

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	II UNICAMP
V.	J942p
TCMBO BC/	30.630
PROC.	28/197
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/05/97
N.º CPD	

CM-00098884-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

J942p Julião, João Teixeira  
Potencial para aproveitamento alternativo de frações pesadas de petróleo / João Teixeira Julião.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Carlos Alberto Luengo.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Petróleo - Resíduos. 2. Destilação destrutiva. 3. Craqueamento catalítico. I. Luengo, Carlos Alberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

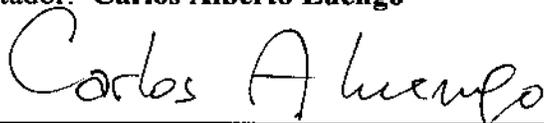
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
SUB-COMISSÃO DE PÓS GRADUAÇÃO EM  
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**POTENCIAL PARA APROVEITAMENTO  
ALTERNATIVO DE FRAÇÕES PESADAS  
DE PETRÓLEO**

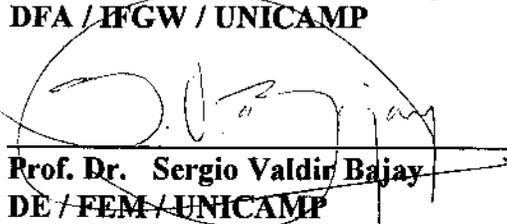
**Autor: João Teixeira Julião**

**Orientador: Carlos Alberto Luengo**



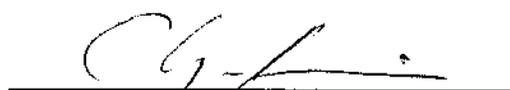
---

**Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo, Presidente  
DEA / FEGW / UNICAMP**



---

**Prof. Dr. Sergio Valdir Bajay  
DE / FEM / UNICAMP**



---

**Prof. Dr. Choyu Otani (membro convidado)  
DF / ITA**

Campinas, 19 de fevereiro de 1997.

## **Dedicatória:**

Dedico este trabalho a meus pais e, em especial, à minha esposa Vera Lucia, e a meus filhos Thiago e Jaqueline.

## **Agradecimentos**

À Carlos Alberto Luengo, a quem devo agradecer pela amizade, orientação, estímulo, apoio e, também, pelas oportunidades oferecidas, sem as quais este trabalho não teria sido realizado;

À Choyu Otani, pelo apoio e valiosas contribuições e discussões técnicas;

À Satika Otani, pela valiosa colaboração na interpretação dos resultados obtidos;

À Vera Lucia, minha esposa, pelo carinho e compreensão;

A meus pais, pelo apoio, carinho e incentivo, que fizeram para que eu concluísse os estudos;

Aos colegas, professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Mecânica;

À Regina Aparecida Macedo, pelo auxílio na realização dos ensaios e na caracterização das amostras;

Aos profissionais da Petrobras, pelas valiosas informações técnicas;

À Petrobras, pelo fornecimento da matéria-prima, auxílio financeiro e de infra-estrutura para a realização das pesquisas;

A todos os colegas do Laboratório de Combustíveis Alternativos, que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Muito Obrigado!

## **Sumário**

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
Nomenclatura	v
Resumo	vii
“Abstrat”	viii

### **Capítulo 1 - Introdução**

1.1 Objeto de Estudo	01
1.2 A Abrangência do Trabalho	03

### **Capítulo 2 - O Refino do Petróleo**

2.1 Introdução	05
2.2 Processos de Refino para Produção de Combustíveis	
2.2.1 Destilação Atmosférica	07
2.2.2 Destilação a Vácuo	09
2.2.3 Craqueamento Catalítico Fluido - FCC	09
2.2.4 Produção de Óleo Decantado em Unidades de FCC	13
2.3 Processos de Refino para Produção de Lubrificantes	
2.3.1 Destilação Atmosférica	19
2.3.2 Destilação a Vácuo	20

2.3.3 Desasfaltação a Solvente	20
2.3.4 Desaromatização a Furfural	22
2.4 Capacidade de Refino	23

### **Capítulo 3 - Processos de Obtenção de Piche de Petróleo**

3.1 Introdução	29
3.2 Descrição dos Processos	
3.2.1 Processo Ashland	30
3.2.1.1 Processo Oxidativo	31
3.2.1.2 Processo Térmico	32
3.2.1.3 Processo Térmico e Oxidativo	33
3.2.2 Processo Gulf Oil	
3.2.2.1 Processo Térmico	35
3.2.2.2 Processo Oxidativo	36
3.3 Aplicações	36

### **Capítulo 4 - Indústria do Alumínio**

4.1 Perfil da Indústria Brasileira do Alumínio	38
4.2 Processo de Redução da Alumina	42
4.3 Piche como Insumo na Indústria do Alumínio	45
4.4 Mercado Nacional de Piche	48

### **Capítulo 5 - Preparação de Piche de Petróleo**

5.1 Metodologia da Pesquisa	53
5.2 Características da Matéria-Prima	56

5.3 Equipamentos	
5.3.1 Homogeneizador de Matéria-Prima	58
5.3.2 Mini-Polimerizador Destilador	58
5.3.3 Polimerizador Destilador de Bancada	61
5.4 Descrição do Processo	
5.4.1 Tratamento Térmico	68
5.4.2 Destilação	
5.4.2.1 Destilação a Vácuo	71
5.4.2.2 Destilação à Pressão Atmosférica	73
5.4.3 Oxidação	74
5.5 Métodos Analíticos	75
5.6 Resultados e Discussão	
5.6.1 Caracterização dos Óleos Polimerizados	77
5.6.2 Caracterização dos Piches de Petróleo	79
5.6.3 Caracterização dos Piches de Petróleo Oxidados	80
<b>Capítulo 6 - Considerações Finais</b>	
6.1 Conclusões	84
6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	87
<b>Referências Bibliográficas</b>	88

## **Lista de Figuras**

### **Capítulo 2**

2.1 Esquema de Unidade de Destilação	10
2.2 Esquema de Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido - FCC	11
2.3 Esquema de Unidade de Destilação a Vácuo para Produção de Lubrificantes	21
2.4 Esquema de Unidade de Desasfaltação a Propano	22
2.5 Esquema de Unidade de Desaromatização a Furfural	23
2.6 Localização das Refinarias da Petrobras	24

### **Capítulo 3**

3.1 Esquema de Unidade de Produção de Piche de Petróleo - Processo Oxidativo	31
3.2 Esquema de Unidade de Produção de Piche de Petróleo - Processo Térmico	33
3.3 Unidade de Produção de Piche de Petróleo - Processo Térmico e Oxidativo	34
3.4 Aplicações do Piche de Petróleo e de Alcatrão de Hulha	37

### **Capítulo 4**

4.1 Esquema de Cuba de Redução Eletrolítica da Alumina - Anodo Soderberg	44
4.2 Esquema de Cuba de Redução Eletrolítica da Alumina - Anodo Prebaked	44
4.3 Fluxograma do Processo de Obtenção de Eletrodos de Carbono e Grafíticos	46

## Capítulo 5

5.1 Esquema do Homogeneizador de Matéria-Prima	59
5.2 Esquema do Mini-Polimerizador Destilador	60
5.3 Esquema do Polimerizador-Destilador de Bancada	62
5.4 Esquema do Polimerizador-Destilador de Bancada-Versão 1	64
5.5 Esquema do Polimerizador-Destilador de Bancada-Versão 2	65
5.6 Fluxograma do Processo de Destilação e Oxidação	66
5.7 Fluxograma do Processo Térmico - Destilação e Oxidativo	67
5.8 Curva de Destilação Simulada do Óleo Decantado - REPLAN	69

## **Lista de Tabelas**

### **Capítulo 2**

2.1 Produção Nacional de Resíduo Aromático	13
2.2 Craqueamento Catalítico Fluido - FCC - Rendimentos Típicos	14
2.3 Unidades de Refino da Petrobras	15
2.4 Principais Reações de Hidrocarbonetos nas Unidades de FCC	18
2.5 As Dez Maiores Empresas do Setor de Refino	24
2.6 Capacidade de Refino no Brasil - 1990	25
2.7 Resumo Operacional - Petrobras - 1995	26
2.8 Capacidade Mundial de Refino - 1981 a 1992	28

### **Capítulo 3**

3.1 Características dos Piches de Petróleo Ashland	36
--	----

### **Capítulo 4**

4.1 Mercado Nacional de Alumínio	38
4.2 Capacidade Instalada de Produção de Alumínio Primário - 1991 a 1995	39
4.3 Produção Mundial de Alumínio Primário - 1990 a 1995	40
4.4 Produção e Consumo Mundial de Alumínio Primário - 1995	41
4.5 Participação da Tecnologia na Produção de Alumínio Primário - 1989 e 1991	43
4.6 Características dos Piches de Petróleo e de Alcatrão de Hulha	48

4.7	Insumos Básicos para Produção de Alumínio - 1994 e 1995	49
4.8	Insumos Básicos para Produção de Alumina - 1994 e 1995	49
4.9	Rendimentos na Destilação do Alcatrão de Hulha	50
4.10	Produção de Alumínio Primário e Consumo de Piche - 1991 a 1995	51
4.11	Produção Anual de Produtos Carboquímicos - Açominas - 1990 a 1994	51

## **Capítulo 5**

5.1	Condições de Processamento do Óleo Decantado	54
5.2	Especificação dos Piches de Petróleo - Petrobras	55
5.3	Especificação do Óleo Decantado - Petrobras	57
5.4	Condições do Processo de Tratamento Térmico	71
5.5	Condições do Processo de Destilação a Vácuo	72
5.6	Condições do Processo Oxidativo	75
5.7	Caracterização das Amostras “Polimerizadas”	78
5.8	Caracterização das Amostras de Piche de Petróleo	79
5.9	Caracterização das Amostras Oxidadas	80

## **Nomenclatura**

### **Letras Latinas**

- a** - ano
- bbbl** - barris
- d** - dia
- ppm** - partes por milhão
- t** - tonelada
- tpb** - tonelada de porte bruto

### **Letras Gregas**

- $\rho$  - densidade relativa

### **Abreviações**

- API** - American Petroleum Institute
- BMCI** - Bureau of Mines Correlation Index
- FCC** - Craqueamento catalítico fluido
- FC** - Fibra de carbono
- GLP** - Gás liquefeito de petróleo
- IB** - Insolúvel em benzeno

[ % ]

<b>IQ</b>	- Insolúvel em quinolina	[ % ]
<b>IT</b>	- Insolúvel em tolueno	[ % ]
<b>LGN</b>	- Líquido de gás natural	
<b>OD</b>	- Óleo decantado	
<b>PA</b>	- Ponto de amolecimento	[ °C ]
<b>RMN</b>	- Ressonância magnética nuclear	
<b>VC</b>	- Valor de coqueificação	[ % ]

## Resumo

JULIÃO, João Teixeira, *Potencial para Aproveitamento Alternativo de Frações Pesadas de Petróleo*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 92 p. Tese ( Mestrado ).

O cenário mundial da refinação do petróleo aponta uma oferta crescente de óleos crus pesados e, por outro lado, o mercado de derivados indica uma diminuição na demanda de combustíveis pesados, como o óleo combustível, e um crescimento acentuado na demanda de produtos leves, como a gasolina e o óleo diesel. A crescente preocupação com as questões de natureza ambiental vem pressionando, para que as indústrias de refinação desenvolvam novas tecnologias e aperfeiçoem as existentes, para que haja uma maior eficiência e redução da emissão de poluentes, quando da queima destes combustíveis fósseis.

O presente trabalho experimental, realizado em escala de laboratório, apresenta resultados satisfatórios quanto ao processo de conversão de óleo decantado em piche de petróleo, através do tratamento térmico, seguido de destilação e oxidação, como sendo uma alternativa segura tecnicamente para o aproveitamento alternativo de frações pesadas de baixo valor agregado. Desse modo a conversão de cargas residuais das unidades de FCC, torna-se atrativa, uma vez que através desse processo pode-se colocar no mercado nacional produtos de maior valor comercial, como o piche de petróleo, ao mesmo tempo em que as necessidades de derivados são atendidas.

### *Palavras Chaves*

1. Petróleo - Resíduos. 2. Destilação destrutiva. 3. Craqueamento catalítico

## Abstract

JULIÃO, João Teixeira, *Potencial para Aproveitamento Alternativo de Frações Pesadas de Petróleo*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 92 p. Tese de ( Mestrado ).

An analysis of the international oil market indicates an increasing offer and a reducing demand of heavy crude oils. On the other hand, the demand for light fuels like gasoline and diesel oil is continuously increasing. The global environment concern is pushing the oil companies to develop new technologies and improve the existing ones in order to reduce the pollutants emission and increase the combustion of these fuels.

This experimental work presents satisfactory results of the conversion of clarified oils producing petroleum pitch. The process is basically composed by a heat treatment followed by a distillation and oxidation steps. It appears as a safe alternative to the use of heavy fraction with low prices. In this way, the conversion of the residues generated by the FCC unities becomes feasible and with the possibility to supply the national market with valuable products like the petroleum pitch as well as light fractions.

### Key Words

1. Petroleum - Bottom. 2. Destructive distillation. 3. Catalytic cracking.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Objeto de Estudo

O mercado mundial do petróleo enfrenta o desafio de compatibilizar a oferta crescente de óleos crus pesados, com o declínio acentuado na demanda de óleo combustível. Em paralelo, aumenta a pressão dos consumidores em relação à qualidade dos derivados, e dos ambientalistas, que defendem a redução dos impactos da queima desses combustíveis fósseis sobre o meio ambiente.

A conversão de frações pesadas de baixo valor agregado em outras de menor peso molecular é, hoje em dia, um dos principais objetivos de uma refinaria. A partir do primeiro choque do petróleo foram incentivadas, a nível mundial, políticas para conter o consumo energético.

O gás natural, junto com outras fontes de energia, passou a deslocar o óleo combustível, cujo excesso levou a alteração da estrutura do refino, contemplando a produção de frações cada vez mais leves e com menor carga poluidora.

Ao longo dos anos a indústria do petróleo tem procurado instalar unidades de conversão nas refinarias, a fim de diminuir a influência da natureza do petróleo nos rendimentos dos produtos obtidos. O interesse na utilização dos processos de conversão deve-se à crescente demanda de derivados leves, como GLP e gasolina, e de intermediários, como o querosene e óleo diesel, comparado com o decréscimo na demanda de frações pesadas.

A nível nacional, as previsões de crescimento da produção de petróleos pesados, principalmente na Bacia de Campos, e a redução do consumo de óleo combustível em setores industriais, levarão a mudanças na estrutura de refino, para que não haja perda de flexibilidade na capacidade de processamento.

Inserida neste cenário, a crescente utilização de petróleo nacional nas refinarias brasileiras acarretará um aumento da produção de frações pesadas, como o gasóleo, cujo processamento nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido-FCC levará a um aumento da oferta de óleo decantado. Este resíduo de elevada aromaticidade é um sub-produto da fracionadora principal. Ele possui baixo valor agregado e pouca utilização, atualmente, na forma final, sendo, por isso, reprocessado nas refinarias[1].

Mas é justamente este sub-produto das unidades de FCC a base para agregar maior valor aos produtos finais e desenvolver novos nichos de mercado, como a produção de *piche de petróleo*, produto mais nobre e que ainda não é produzido no Brasil. Assim, a idéia de se partir para a adoção de rotas não convencionais, como o processamento de frações aromáticas de petróleo, é uma forma de se viabilizar a produção de piche de petróleo e de compatibilizar o perfil de produção ao da demanda de derivados, aumentando a conversão de resíduos pesados nas refinarias.

O piche de petróleo é, pela sua característica termoplástica, um substituto em potencial ao piche de alcatrão de hulha, empregado como matéria-prima, juntamente com o coque de petróleo, para a produção de anodos e blocos catódicos. Esses produtos são necessários à conversão da alumina em alumínio nas cubas eletrolíticas e na fabricação de eletrodos para a produção de aço nas indústrias siderúrgicas.

Além da possibilidade de utilização do piche como insumo básico das plantas de alumínio e siderúrgicas, existe, ainda a perspectiva de um crescimento significativo do consumo mundial de piches de origem mineral e de petróleo como precursores de materiais carbonosos avançados, tais como mesofases de piche, fibras de carbono, grafites sintéticos especiais, compostos de carbono-carbono ( C/C ) e outros.

Portanto, torna-se iminente a necessidade de desenvolvimento tecnológico para a produção de piche de petróleo, a partir do processamento de frações pesadas de petróleo, como **óleo decantado** oriundo das unidades de craqueamento catalítico fluido, resíduo asfáltico proveniente das unidades de destilação a vácuo, e outros.

## **1.2 A Abrangência do Trabalho**

O trabalho tem como objetivo a análise das perspectivas de aproveitamento do produto de fundo da torre fracionadora principal das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido - FCC das refinarias brasileiras, denominado de óleo decantado. Por apresentar elevada aromaticidade, passou a ser analisado visando a sua utilização como matéria-prima na produção de piche de petróleo.

Este derivado, sendo uma das correntes menos nobres das unidades de FCC, apresenta pouca flexibilidade quanto à sua comercialização, sendo utilizado como diluente de óleo combustível, bem como, matéria-prima na produção de coque de petróleo e na fabricação de negro de fumo[1].

No Capítulo 2 são apresentados os processos de refino do petróleo, enfocando a produção de óleo decantado e de outras matérias-primas com potencial de utilização na produção de piche de petróleo.

O Capítulo 3 trata especificamente dos processos e das matérias-primas comumente utilizados na produção industrial do piche de petróleo, bem como as principais características físico-químicas e aplicações.

No Capítulo 4 é feita uma abordagem sobre a indústria de alumínio primário, como consumidora de piches aglomerantes como insumo básico, aspectos gerais sobre a produção de alumínio primário, tipos de anodos, comparação entre as propriedades e aplicações do piche de petróleo e de alcatrão de hulha.

O Capítulo 5 descreve a parte experimental realizada em escala de laboratório, com o objetivo de pesquisar condições operacionais, que viabilizem a conversão de resíduos de baixo valor de mercado, como o óleo decantado, em produtos mais rentáveis, como o piche de petróleo. Também se avalia a qualidade do produto obtido, visando a sua utilização como piche aglomerante nas indústrias de alumínio primário.

O Capítulo 6 é destinado às considerações finais, com a apresentação das principais conclusões e sugestões para a continuidade da pesquisa sobre o referido tema.

## **Capítulo 2**

### **O Refino do Petróleo**

#### **2.1 Introdução**

A utilização mundial do petróleo expandiu-se lentamente no período de 1859 a 1900, na chamada “idade do querosene”. Naquela época, o refino envolvia o simples fracionamento do óleo cru, em retortas de pequena capacidade, onde o principal produto destilado era um óleo iluminante, muito parecido com o que se obtinha do carvão mineral, sendo ambos denominados “querosene” [2].

A partir de 1900, o desenvolvimento dos motores de combustão interna proporcionou fenomenal crescimento da indústria do petróleo. Hoje em dia, o petróleo fornece uma grande parte da energia utilizada no transporte e ocupa a posição de principal fonte energética do mundo.

Até 1913, toda a gasolina produzida era obtida por destilação direta do óleo cru. Portanto, a qualidade e a quantidade dependiam unicamente do tipo de petróleo refinado. Estas separações puramente físicas foram suplementadas pelas conversões químicas no refino do petróleo. O grande estímulo ao emprego das modificações químicas veio do crescente consumo de gasolina, que superou a oferta proveniente da destilação separativa, proporcionando uma maximização da produção de derivados de maior valor agregado e de melhor qualidade, a um custo suficientemente baixo, competitivo e lucrativo.

O craqueamento catalítico, principal processo para a produção de gasolina, foi introduzido em 1942 pela Standard Oil, que, posteriormente, desenvolveu a tecnologia da reforma catalítica para a produção de gasolina de alta octanagem, resultando em produtos aromáticos, como o benzeno, tolueno e xileno, matérias-primas básicas para a então emergente indústria petroquímica[3].

O primeiro produto petroquímico foi provavelmente o negro de fumo, produzido a partir do gás natural em torno de 1850. Nos anos posteriores, o alcatrão de hulha, sub-produto da destilação destrutiva do carvão mineral, constituiu-se na principal fonte de matéria-prima para a fabricação de produtos orgânicos. Após a Segunda Guerra Mundial, o carvão mineral foi quase inteiramente substituído pelos precursores petroquímicos obtidos a partir do petróleo.

Nem todos esses derivados estiveram presentes desde o início da história da produção comercial de petróleo. Geralmente as suas aplicações foram sendo descobertas ao longo dos anos, e depois que a indústria petrolífera já estava estabelecida.

Numerosas pesquisas tem sido realizadas em torno das transformações químicas aplicadas às matérias-primas precursoras de piches de petróleo, sendo difícil listar neste trabalho todas as conversões ou os processos de refino que podem ser aplicados a estes precursores. Portanto, neste capítulo são apresentadas as principais etapas de refinação, que originam matérias-primas utilizadas e com potencial de utilização na produção industrial de piches de petróleo.

Destacam-se os processos de refino para a produção de combustíveis, que originam como precursores em potencial o *óleo decantado* e o resíduo asfáltico e, o processo de produção de óleos lubrificantes, tendo como precursores de piches o asfalto duro e o resíduo aromático.

## **2.2 Processos de Refino para Produção de Combustíveis**

### **2.2.1 Destilação Atmosférica**

Conhecer a qualidade do petróleo a destilar é fundamental para as operações de refinação, pois sua composição e aspectos variam em larga faixa, segundo a formação geológica do local de onde o petróleo foi extraído e a natureza da matéria orgânica que lhe deu origem.

De um modo geral, os petróleos podem ser classificados como de base parafínica, naftênica e de base aromática. Os petróleos de base parafínica são constituídos principalmente por compostos de cadeia aberta e que fornecem por destilação uma gasolina de baixa octanagem e excelentes óleos lubrificantes, mas apresentam como resíduo de sua destilação substância cerácea contendo principalmente membros da série parafínica. Os petróleos naftênicos apresentam elevada percentagem de compostos cíclicos e fornecem gasolina de octanagem relativamente elevada, além de um resíduo asfáltico. Já os petróleos de base aromática apresentam, em seus componentes, derivados da cadeia do benzeno[2].

O petróleo bruto, para que tenha seu potencial energético efetivamente aproveitado, deve ser desdobrado em cortes de faixas de ebulição características, denominadas frações. O óleo cru é submetido a diversos processos de refinação, onde a produção de derivados passa por diversas etapas, sendo o início do processamento industrial realizado na planta de destilação, que reúne unidades de destilação atmosférica e a vácuo [4].

O processo de destilação tem início com o bombeamento contínuo do petróleo através de uma bateria de trocadores de calor, onde o óleo cru é progressivamente aquecido, ao mesmo tempo em que se resfria os derivados que deixam a unidade. Antes do petróleo pré-aquecido ser enviado à coluna de destilação, ele deve ser purificado através da remoção de água e de partículas sólidas em suspensão, além de passar pelo processo de dessalinização, que consiste na remoção de sais presentes no óleo cru,

permitindo uma maior flexibilidade operacional em relação aos tipos de petróleo processado.

Após a dessalinização, o petróleo é bombeado para uma segunda bateria de pré-aquecedores, onde a sua temperatura é elevada ao máximo possível, através de troca térmica com as correntes quentes que deixam o processo. A carga, em seguida, é introduzida em fornalhas tubulares, aquecidas pela queima de óleo e/ou gás combustível, que possibilitam que as condições ideais de fracionamento sejam atingidas.

A temperatura não deve exceder os 370°C, quando começa a ocorrer o craqueamento térmico das moléculas, com a formação de coque ou carvão. Isto é altamente indesejável em unidades de destilação, pois ocasiona a deposição de coque nos tubos da fornalha e nas regiões inferiores da coluna de destilação, além de promover maior formação de gás em detrimento de produtos mais valiosos.

O petróleo ao sair da fornalha encontra-se parcialmente vaporizado e, nessas condições, a carga é introduzida na coluna de destilação, na região de vaporização, onde ocorre a separação em duas correntes: uma constituída de frações vaporizadas, que sobem em direção ao topo da coluna, e a outra líquida, que desce em direção ao fundo.

As colunas possuem, no seu interior, bandejas ou pratos, que permitem a separação do petróleo em cortes, através dos diferentes pontos de ebulição. Pelo topo da coluna é retirado gás combustível, nafta leve e GLP, e como cortes laterais nafta pesada, querosene e óleo diesel. Pelo fundo da coluna são retiradas as frações de ponto de ebulição mais elevado, na forma de *cru reduzido*. Este subproduto da destilação atmosférica é um resíduo de alto peso molecular e de baixo valor comercial, mas quando aquecido e introduzido na coluna de fracionamento a vácuo, produz cortes de elevado potencial econômico, como os gasóleos.

### 2.2.2 Destilação a Vácuo

A destilação a vácuo é empregada usualmente na produção de óleos lubrificantes ou na produção de gasóleos, matéria-prima básica para as unidades de craqueamento catalítico. Os gasóleos, que são cortes de elevado potencial econômico, não podem ser separados do cru reduzido na unidade de destilação atmosférica devido aos seus elevados pontos de ebulição. Assim, é impossível vaporizá-los, dado o limite de 370 °C imposto pela decomposição térmica dos hidrocarbonetos pesados.

Portanto, o cru reduzido que deixa o fundo da coluna de destilação atmosférica é aquecido e vaporizado na zona de flash da coluna de destilação a vácuo, sendo posteriormente fracionado nas bandejas e separado em dois cortes laterais: *gasóleo leve*, que é, às vezes, misturado ao óleo diesel, desde que seu ponto final de ebulição não seja muito elevado, e o *gasóleo pesado*. Este último é um corte bastante importante, devido à sua utilização em conjunto com o gasóleo leve, como carga para as unidades de craqueamento catalítico ou de pirólise[4].

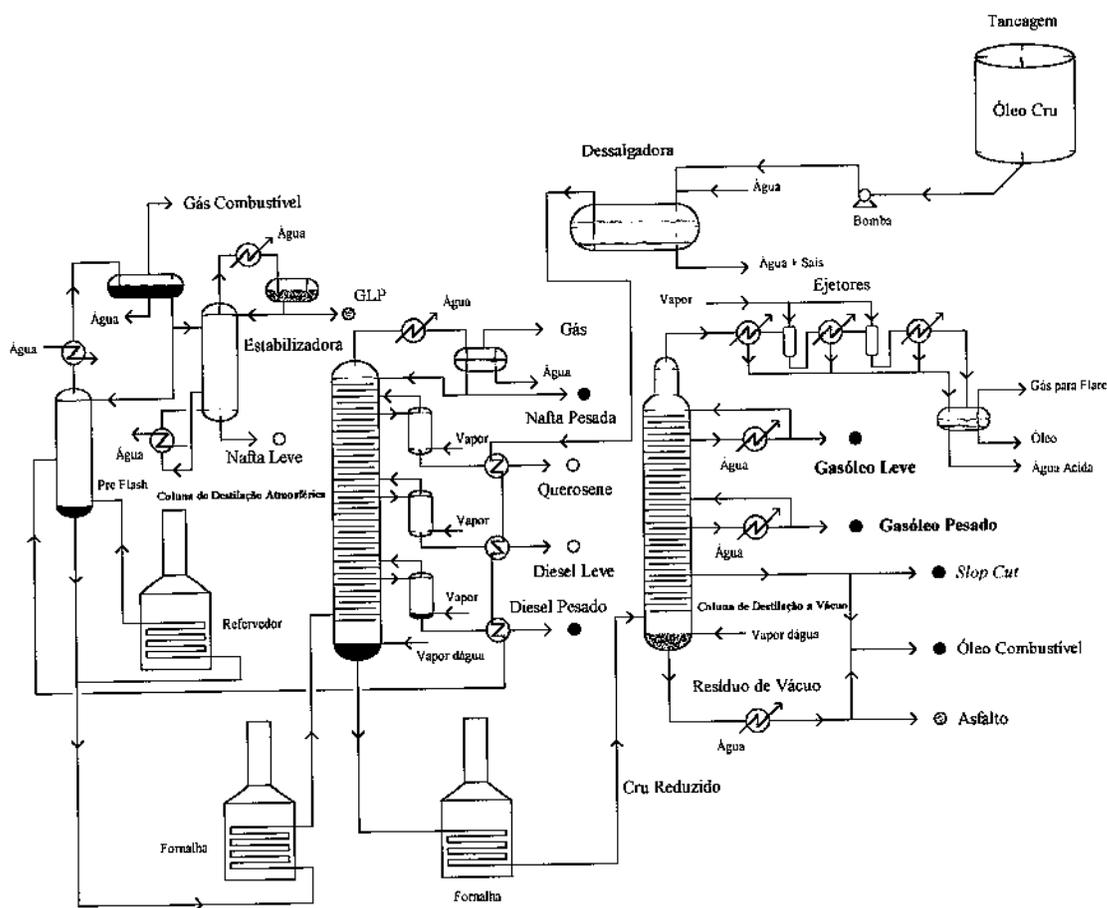
O produto de fundo da coluna de destilação é denominado de *resíduo de vácuo*, que, conforme as suas especificações, pode ser comercializado como óleo combustível ou asfalto. Quando, na destilação a vácuo, deseja-se produzir asfalto, retira-se uma fração intermediária entre o gasóleo pesado e o asfalto, denominada *slop-cut*. Na produção de óleo combustível esta fração não é retirada, ficando incorporada ao produto de fundo. O fluxograma das unidades de destilação atmosférica e a vácuo é indicado na Figura 2.1.

### 2.2.3 Craqueamento Catalítico Fluido ( FCC )

A carga a ser processada é o *gasóleo*, corte lateral da unidade de destilação a vácuo, que, após penetrar na unidade de craqueamento, é aquecido e, ao entrar em contato com o catalisador a 650 °C, sofre uma vaporização instantânea, fluidizando o catalisador e promovendo a maior parte das reações de craqueamento, dando origem a

uma mistura de hidrocarbonetos que são posteriormente fracionados, conforme indicado na Figura 2.2.

Paralelamente é formado um resíduo de alto teor de carbono, denominado coque, que se deposita na superfície do catalisador, juntamente com vapores de óleo que tendem a saturar os poros do catalisador. Para que a ação catalítica não seja prejudicada, torna-se necessário a regeneração do catalisador, através da remoção do coque por meio de combustão, onde o catalisador é fluidizado pela corrente de ar e gases da combustão[5].

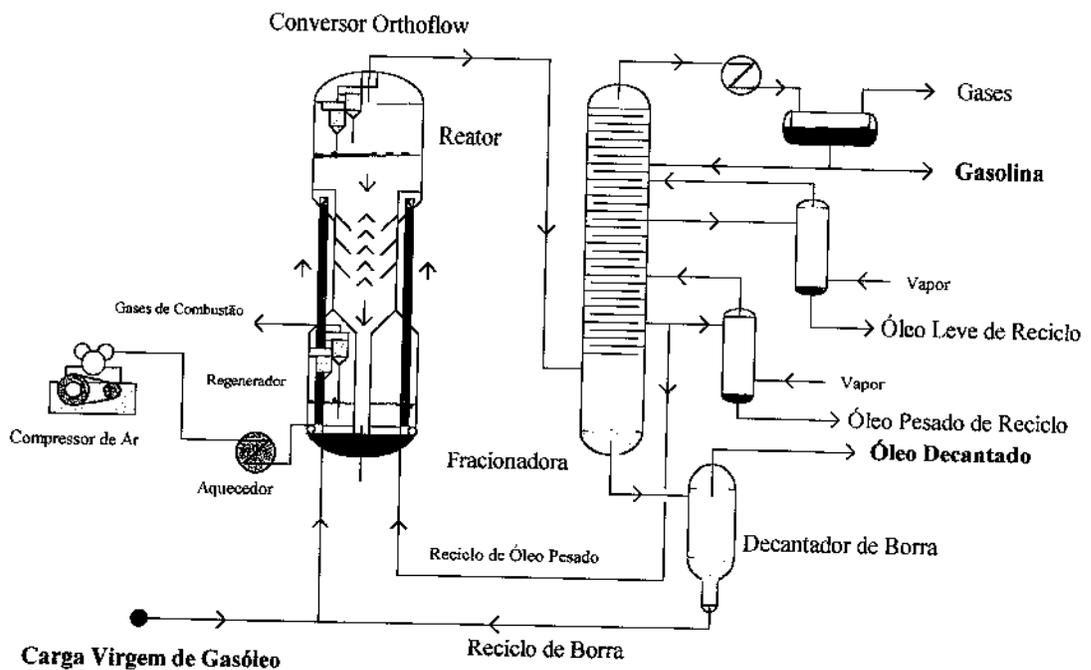


Fonte: Petrobras

Figura 2.1 Unidade de Destilação

A formação de coque, se por um lado é indesejável, por causar a rápida desativação do catalisador, por outro lado é vital ao processo, pois, durante a regeneração do catalisador, o coque é queimado e o calor liberado no processo de combustão é utilizado no aquecimento e vaporização da carga, suprindo a energia requerida para as reações endotérmicas de craqueamento.

Os gases efluentes do reator são enviados à fracionadora, em cujo fundo são extraídos os hidrocarbonetos mais pesados. Pelo topo são separadas as frações leves como GLP, nafta de craqueamento e gás combustível. Tem-se como cortes laterais os óleos de reciclo leve e pesado[5].



Fonte: Petrobras

**Figura 2.2 Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido - FCC**

O produto de fundo da fracionadora é constituído de frações pesadas residuais de craqueamento e partículas de catalisador, que são enviadas a um vaso de decantação,

onde, pelo topo, sai o *óleo decantado ou clarificado* e pelo fundo obtém-se uma lama de óleo e catalisador denominada borra, que é misturada com a carga fresca, sendo totalmente reciclada no reator de craqueamento.

O controle da temperatura de fundo da fracionadora é muito importante, pois, em face da elevada aromaticidade do resíduo de craqueamento, valores superiores a 365 °C podem causar um coqueamento nessa região.

O óleo decantado ou clarificado é uma fração residual mais pesada, apresentando uma alta concentração de núcleos aromáticos policondensados, sendo utilizado como matéria-prima para a produção de negro de fumo ou para a produção de coque de petróleo. Quando não é utilizado para as finalidades acima descritas, ele é adicionado à corrente de óleo combustível.

Geralmente as indústrias que produzem negro de fumo utilizam como matéria-prima o resíduo aromático, que é produzido nas plantas de pirólise das indústrias petroquímicas como sub-produto da produção do eteno, bem como o óleo decantado de Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido ( FCC ).

Até a década de 70 a demanda nacional de resíduo aromático era atendida, em parte, pelo resíduo aromático gerado pelas plantas de pirólise, sendo o restante suprido por óleo decantado importado. Em consequência da implantação de medidas restritivas à importação de óleo decantado, algumas unidades de FCC da Petrobras foram obrigadas a produzir o óleo decantado com características adequadas à sua utilização como resíduo aromático[1].

A capacidade nacional de produção de resíduo aromático proveniente de plantas de pirólise é de 269.000 t/a, passando, a partir de julho / 97, para 277.000 t/a, com a ampliação da capacidade de uma das plantas de pirólise da COPENE. A Tabela 2.1 indica os dados de produção e de venda dos diversos produtores nacionais de resíduo aromático[6,7].

As vendas deste produto destinam-se quase que totalmente ao mercado de negro de fumo. Até 1990 a COPENE comercializava cerca de 40.000 t/a do resíduo aromático para este mercado, o que deixou de ser realizado com a paralização das atividades da Companhia de Carbonos Coloidais - CCC. No entanto, há estudos para o reinício das atividades desta empresa a curto prazo[8,9].

**Tabela 2.1 Produção Nacional de Resíduo Aromático**

Produtor	Produção ( t / a )	Vendas ( t / a )
COPENE	129.000	0
COPELUL	80.000	30.000
PqU	60.000	60.000
Total	269.000	90.000

Fonte: COPENE

O excedente da produção nacional de resíduo aromático, que não é comercializado, é utilizado como combustível pelas centrais produtoras, sendo que, atualmente, a produção da COPENE é utilizada nas caldeiras da sua unidade termoelétrica.

#### 2.2.4 Produção de Óleo Decantado em Unidades de FCC

O óleo decantado ou clarificado é um subproduto das unidades de craqueamento catalítico fluido, cuja especificação depende das características da carga processada e das condições de severidade da reação, as quais ocasionam sensíveis alterações na qualidade do óleo decantado. A qualidade da carga é determinada pelos vários tipos e quantidades de hidrocarbonetos que a constituem, tais como hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e olefínicos eventualmente, bem como pelas impurezas presentes na mesma.

A composição da carga utilizada nas unidades de craqueamento catalítico fluido é influenciada diretamente pelas características do óleo cru e do processo de refino que a originou. Em relação à procedência da carga para craqueamento, ela pode ser oriunda

dos processos de destilação a vácuo, desasfaltação a propano, degradação térmica e de hidrotreatamento, apresentando-se sob a forma de destilados ( gasóleos ) ou de cargas residuais, como resíduo atmosférico ou de vácuo.

Com relação ao rendimento em óleo decantado, este é função das condições acima descritas, bem como da maximização da produção de derivados leves. No caso da unidade de craqueamento operando com gasóleo puro, ou seja, sem adição de resíduos, os rendimentos típicos volumétricos e ponderais tomados em relação à carga, variam de 5,0 a 5,5 % em volume e de 6,0 a 6,7 % em peso, quando a unidade opera visando a maximização de gasolina ou de GLP, respectivamente, como se pode constatar na Tabela 2.2 [5].

**Tabela 2.2 Craqueamento Catalítico Fluido - FCC - Rendimentos Típicos**

Carga	Maximização da Produção de GLP		Maximização da Produção de Gasolina	
	Rendimento em relação à carga		Rendimento em relação à carga	
Gasóleo Puro	(%) volume	(%) peso	(%) volume	(%) peso
Gás Combustível	-	8,04	-	4,38
GLP	39,75	24,00	28,90	17,90
Gasolina	52,50	44,21	65,20	53,70
Gasóleo Leve	9,50	10,25	10,00	11,70
Óleo Decantado	5,50	6,70	5,00	6,00
Coque	-	6,80	-	6,40
Total		100		100

Fonte: Petrobras [5]

Até alguns anos atrás, a carga utilizada nas unidades de craqueamento era uma mistura de gasóleos leves e pesados oriundos da destilação a vácuo. Nos últimos anos, entretanto, a tendência é a de processar cargas cada vez mais pesadas, devido ao baixo preço do óleo combustível no mercado mundial, quando comparado aos cortes leves e médios. Outro fator importante no panorama energético nacional é a retração do consumo do óleo combustível, devido à substituição por fontes alternativas de energia, como o gás natural e o bagaço de cana.

Atualmente, o rendimento em óleo decantado nas unidades de craqueamento catalítico fluido ( FCC) das refinarias brasileiras é da ordem de 12% em volume em relação à carga processada. Estima-se que a produção nacional de óleo decantado nestas refinarias seja de 8.000 m<sup>3</sup> / dia, levando-se em conta a capacidade nominal de craqueamento catalítico de 66.600 m<sup>3</sup> / dia ( 418.870 barris / dia ), conforme é indicado na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3 Unidades de Refino da Petrobras**

Refinarias	Capacidade de Refino ( Barris / dia )	Capacidade de Craqueamento Catalítico ( Barris / dia )
Refinaria de Paulínia - REPLAN	301.920	88.050
Refinaria Duque de Caxias - REDUC	247.826	47.170
Refinaria Henrique Lage - REVAP	226.440	67.920
Refinaria Presidente Bernardes - RPBC	176.120	59.750
Refinaria Getúlio Vargas - REPAR	150.960	53.460
Refinaria Gabriel Passos - REGAP	150.960	36.480
Refinaria Landulpho Alves - RLAM	140.267	30.190
Refinaria Alberto Pasqualini - REFAP	75.480	17.610
Refinaria de Capuava - RECAP	34.595	15.095
Refinaria de Manaus - REMAN	11.322	3.145
Fábrica de Asfalto - ASFOR	6.856	
<b>Capacidade Total</b>	<b>1.522.746</b>	<b>418.870</b>

Fonte: Petrobras - 1995

Dependendo da especificação desejada, as unidades de FCC apresentam operacionalmente pouca flexibilidade para o ajuste da qualidade do óleo clarificado, visto que, por concepção de projeto, as unidades foram projetadas para a maximização da produção de derivados de maior valor agregado, como a gasolina e o GLP, sendo o óleo decantado apenas uma fração residual.

De acordo com a aplicação do óleo clarificado, são realizados determinados ajustes nas condições de processo, bem como nas características físico-químicas do óleo, dentre as quais podem ser destacadas as seguintes:

a) Densidade - °API

O ajuste da densidade é realizado através da variação da vazão de refluxo do gasóleo pesado e da variação de temperatura no fundo da coluna de fracionamento. Dependendo das características da matéria-prima processada e das condições de reação, podem ocorrer variações significativas na densidade do óleo decantado.

Assim, gasóleos provenientes de petróleos com características parafínicas produzem óleo decantado com densidade normalmente baixa, ou seja, °API maior que + 2. Quando de origem naftênica, obtêm-se valores na faixa de - 2° a + 2° API , porém outras propriedades podem estar fora da especificação[1].

O °API é uma unidade especialmente definida pela American Petroleum Institute para indicar a densidade dos derivados do petróleo e relaciona-se com a densidade do líquido a 60 °F em relação à da água a 60 °F, que representa-se por  $d_{60/60}$  , através da seguinte relação[1]:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{60/60}} - 131,5$$

b) Enxofre

A concentração de enxofre no óleo decantado está diretamente relacionada à quantidade de enxofre presente inicialmente no gasóleo processado pela unidade de FCC. Portanto, o ajuste deste constituinte é realizado no gasóleo mediante diluição da concentração a partir de gasóleos de baixo teor.

### c) Asfaltenos

Os asfaltenos são substâncias coloidais, dispersas no óleo cru ou em suas frações pesadas ou residuais. São constituídos por estruturas heterocíclicas naftênicas e aromáticas sulfuradas, nitrogenadas e oxigenadas, de elevado peso molecular, insolúveis em hidrocarbonetos leves, como o n-heptano ou n-penteno.

Apresentam um alto teor de carbono, e quando submetidos a tratamentos a temperaturas elevadas sofrem um craqueamento incipiente, transformando-se quase que integralmente em coque [5].

O teor de asfaltenos depende essencialmente da natureza da carga processada nas unidades de craqueamento catalítico. Para diminuir a concentração de asfaltenos presentes no óleo decantado, faz-se uma diluição do óleo através da incorporação de gasóleo pesado na própria coluna de fracionamento, desde que as demais características não fiquem prejudicadas.

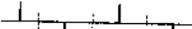
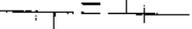
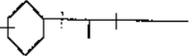
### d) BMCI - Bureau of Mines Correlation Index

Este índice exprime a aromaticidade de um produto. Para o caso do óleo decantado, a aromaticidade aumenta com a severidade da reação de craqueamento, devido à maior conversão dos hidrocarbonetos naftênicos e parafínicos presentes na carga processada em derivados de maior rentabilidade como GLP e gasolina.

Os hidrocarbonetos aromáticos são extremamente difíceis de sofrerem craqueamento, ocorrendo geralmente a degradação das cadeias laterais. Portanto, os hidrocarbonetos aromáticos polinucleados presentes no óleo decantado não sofrem craqueamento, resultando na corrente não convertida em uma maior concentração de compostos aromáticos. Entretanto, podem ocorrer reações de desidrogenação, convertendo-os quase que totalmente em coque, dependendo das condições reacionais[1].

A Tabela 2.4 mostra as principais reações que ocorrem no processo de craqueamento catalítico fluido, em função do tipo de hidrocarboneto inicialmente presente na carga, e os principais produtos obtidos.

**Tabela 2.4 Principais Reações de Hidrocarbonetos nas Unidades de FCC**

Tipos de Hidrocarbonetos	Estrutura Química Esquemática	Reações Predominantes	Produtos Obtidos
Parafinas Normais		Ruptura em diversos pontos da cadeia. "isomerização"	Parafinas e olefinas normais e ramificadas
Parafinas Ramificadas		Ruptura em diversos pontos da cadeia. "isomerização"	Parafinas e olefinas normais e ramificadas
Olefinas		Ruptura em diversos pontos da cadeia. "isomerização"	Parafinas e olefinas normais e ramificadas
Anéis Nafênicos (ramificados ou não)		Ruptura de anel nafênico e cadeias laterais. Aromatização do anel nafênico.	Parafinas e olefinas ramificadas Anel benzênico, eventualmente
Nafênicos e Aromáticos		Abertura do anel nafênico Ruptura de cadeias próximas ao núcleo aromático	Parafinas, olefinas e aromáticos
Aromáticos Polinucleados com cadeias laterais		Ruptura de cadeias laterais próximo ao núcleo aromático	Parafinas, olefinas e aromáticos
Aromáticos Polinucleados sem cadeias laterais		Refratário ao craqueamento Porém são passíveis de desidrogenação	Coque e hidrogênio

Fonte: Petrobras [5]

#### e) Cinzas

O teor de cinzas no óleo decantado está relacionado com a quantidade de impurezas metálicas e de catalisador finamente dividido nele contido, cuja presença é função da eficiência dos ciclones do reator catalítico e do decantador de borra. Normalmente a concentração de cinzas encontra-se dentro da especificação, todavia, caso este valor ultrapasse o limite de 500 ppm, é possível corrigí-lo através da sedimentação nos tanques de armazenamento.

A presença de impurezas metálicas como o sódio, potássio, ferro e vanádio dependem essencialmente da natureza do óleo cru que dá origem à carga da unidade de craqueamento catalítico, e da eficiência do processo de dessalinização do petróleo.

#### f) Viscosidade

A viscosidade do óleo decantado está relacionada com as características da carga processada. O craqueamento de cargas pesadas, como resíduo atmosférico, resíduo de vácuo, etc., provoca um aumento da viscosidade, além de alterações nas demais propriedades físico-químicas do óleo decantado

### **2.3 Processos de Refino Para Produção de Lubrificantes**

#### **2.3.1 Destilação Atmosférica**

Os óleos lubrificantes são frações compreendidas na faixa de destilação do gasóleo, obtidas em condições rigorosas de refinação e sujeitas a tratamentos específicos, com o objetivo de melhorar a qualidade do produto final, de acordo com as exigências do mercado consumidor.

O processo tem início quando do recebimento do óleo cru na unidade de destilação, onde sofre um pré-aquecimento e posterior purificação para eliminação de impurezas. Em seguida, é aquecido até a temperatura de 370°C, sendo bombeado até a zona de flash da coluna de destilação, sofrendo fracionamento produzindo GLP, nafta leve e pesada, diesel leve e pesado, querosene e, como produto de fundo, o *óleo cru reduzido*[4].

### 2.3.2 Destilação a Vácuo

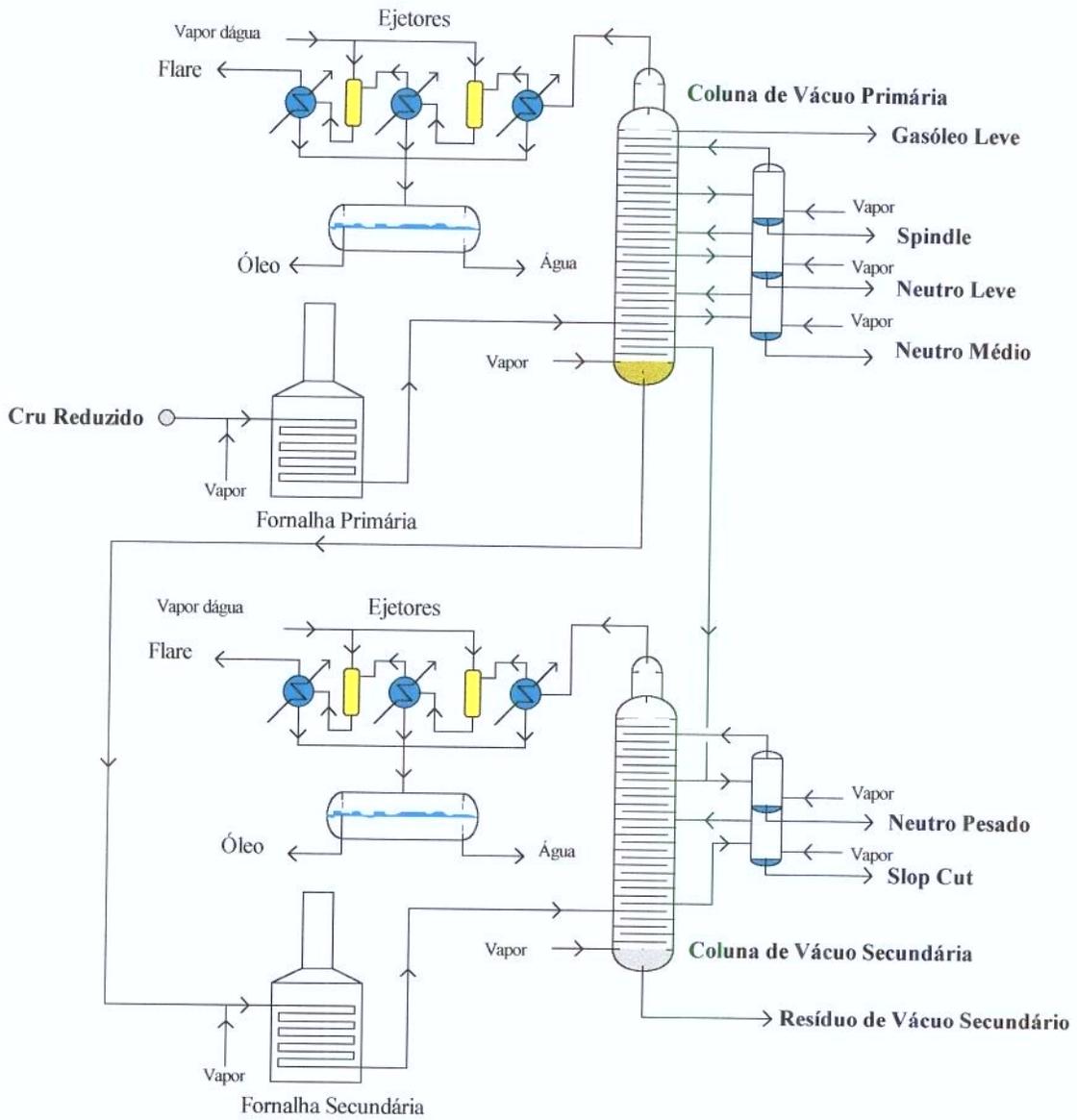
O cru reduzido proveniente da unidade de destilação atmosférica é previamente aquecido e introduzido na zona de flash da coluna de vácuo primária, retirando-se como cortes laterais o gasóleo leve, que é incorporado ao óleo diesel, e as frações de óleos lubrificantes. O produto de fundo é denominado de resíduo de vácuo primário, sendo em seguida bombeado, reaquecido e introduzido na zona de *flash* da segunda coluna de destilação a vácuo, retirando-se mais cortes laterais de óleos lubrificantes e como produto de fundo o resíduo de vácuo secundário.

Este resíduo segue para a unidade de desasfaltação, onde dele retira-se, pelo processo de extração, *óleos básicos residuais*. A Figura 2.3 representa o fluxograma de uma unidade de produção de lubrificantes.

### 2.3.3 Desasfaltação a Solvente

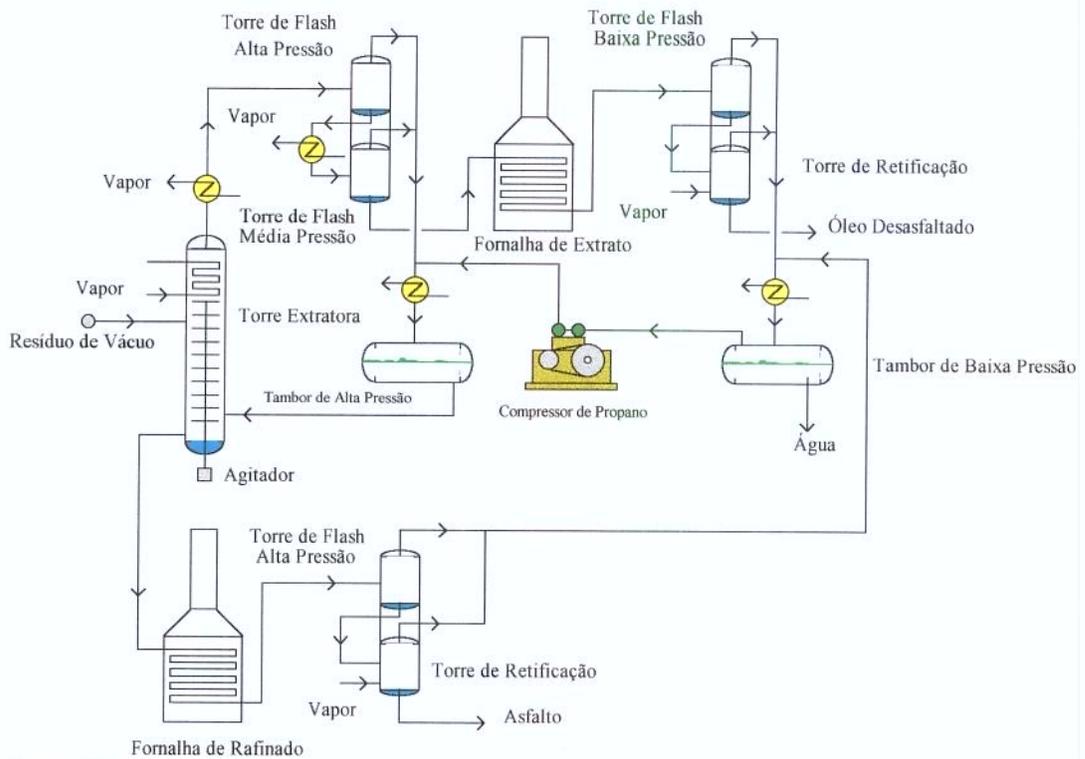
O processo de destilação a vácuo retira do óleo cru uma certa percentagem de óleos lubrificantes, de baixa e média viscosidade, porém não consegue recuperar os cortes mais pesados, de grande valor comercial, que encontram-se misturados com resinas e betume asfáltico. Os processos convencionais de destilação a vácuo, neste caso são antieconômicos, necessitando de alto vácuo e de temperaturas elevadas, próximas de 400°C, o que provocaria o craqueamento das frações, tornando o rendimento muito baixo.

Através do processo de extração com solventes, como o propano, é possível extrair do resíduo de vácuo as cadeias parafínicas e isoparafínicas. Resultam deste processo duas correntes: o óleo desasfaltado isento de solvente, que segue para às unidades de lubrificantes ou de craqueamento catalítico, e como produto de fundo o *asfalto*, conforme é indicado na Figura 2.4 [4].



Fonte: Petrobras

**Figura 2.3** Unidade de Destilação a Vácuo Para Produção de Lubrificantes



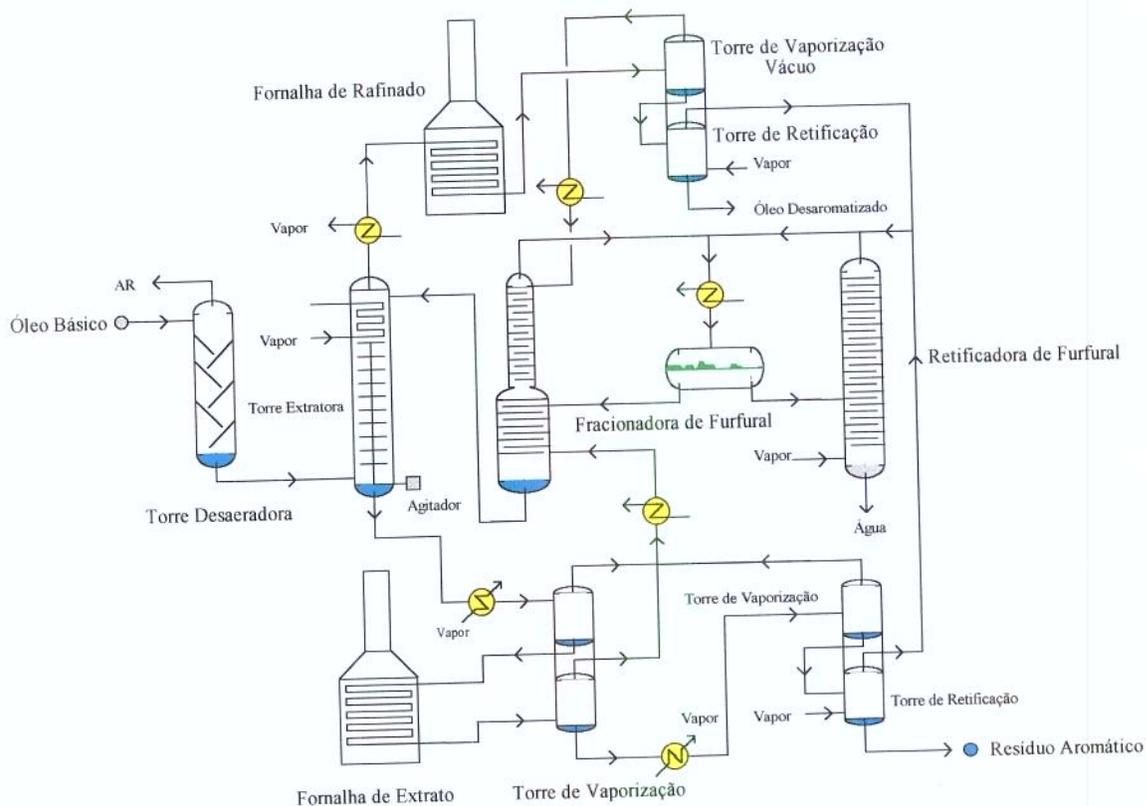
Fonte: Petrobras

**Figura 2.4 Unidade de Desasfaltação a Propano**

### 2.3.4 Desaromatização a Furfural

Este processo consiste da eliminação de hidrocarbonetos aromáticos, principalmente polinucleados, que encontram-se presentes nos cortes de óleos básicos das unidades de destilação a vácuo e desasfaltação a propano. O principal objetivo é aumentar o índice de viscosidade destes cortes, através da remoção dos compostos aromáticos, pelo processo de extração com solventes de características aromáticas como o furfural[2,4].

Deste processo resultam como produtos o óleo desaromatizado, que é enviado à unidade de desparafinação, e o *resíduo aromático*, que depois de retificado segue para armazenamento. A Figura 2.5 mostra o fluxograma da unidade de desaromatização a furfural.



Fonte: Petrobras

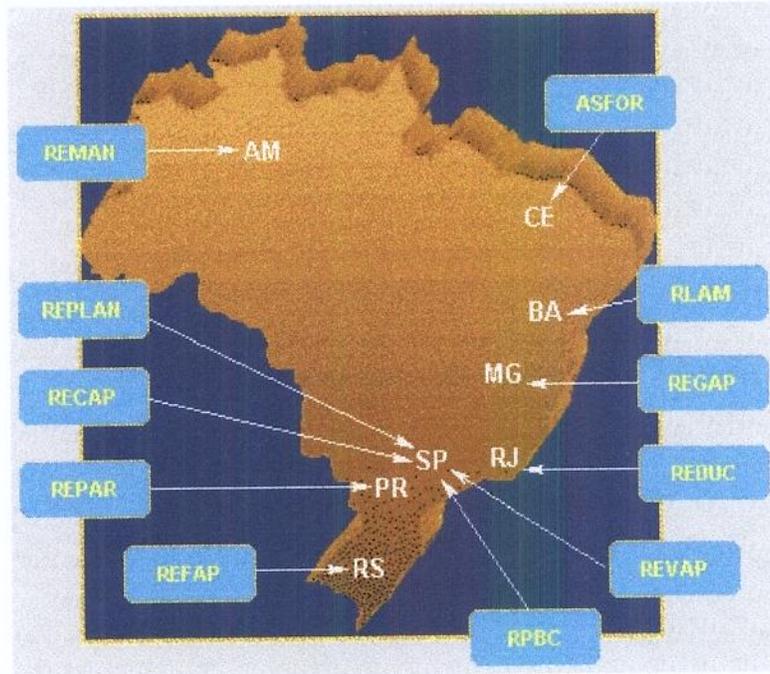
**Figura 2.5 Unidade de Desaromatização a Furfural**

## 2.4 Capacidade de Refino

O Brasil apresenta um parque de refino de porte adequado, atendendo de forma satisfatória a demanda interna de derivados. Com a exceção de GLP e nafta petroquímica, a Petrobras tem conseguido garantir a auto-suficiência em derivados de petróleo.

A Petrobras está entre as 10 maiores empresas do mundo em produção de derivados, detendo 1,9% da capacidade mundial de destilação e 3,1% da capacidade de craqueamento catalítico, conforme é indicado nas Tabelas 2.5 e 2.6. Seu parque de refino é formado por 10 refinarias e 1 fábrica de asfalto, estrategicamente bem

localizadas para abastecer de derivados os grandes centros consumidores. A Figura 2.6 mostra a localização das refinarias da Petrobras.



Fonte: Petrobras

**Figura 2.6** Localização das Refinarias da Petrobras

**Tabela 2.5** As Dez Maiores Empresas do Setor de Refino

Empresas	Capacidade de Refino ( bbl / d )
1. Royal Dutch / Shell	4.231.943
2. Exxon Corp.	3.016.000
3. Petroleos de Venezuela S.A	2.321.740
4. Sinopec - China	2.200.000
5. Mobil Corp.	2.139.000
6. Chevron Corp.	2.078.000
7. British Petroleum	1.825.100
8. Pemex	1.524.000
9. Petrobras	1.383.220
10. National Iranian Oil Co.	1.089.300

Fonte: Oil & Gas Journal, dec.21,1992. [3]

O parque de refino nacional possui uma capacidade referencial diária de destilação de óleo cru de 1,5 milhão de barris de petróleo. Em 1995, o balanço consumo/produção obrigou, de modo especial, a importações de diesel e GLP e a exportações de óleo combustível e gasolina, apesar de ter ocorrido considerável alteração na estrutura de refino brasileira [10, 27].

A Tabela 2.6 apresenta a capacidade nacional de processamento e as respectivas percentagens em relação à capacidade mundial de refino.

**Tabela 2.6 Capacidade de Refino no Brasil ( Janeiro 1990 )**

	Destilação	Craqueamento Catalítico	Craqueamento Térmico	Reforma
Capacidade Nacional 10 <sup>3</sup> bbl / d	1397	331	38	21
Capacidade Mundial 10 <sup>3</sup> bbl / d	73863	10510	5521	8662
Mundial ( % )	1,9	3,1	0,69	0,25

Fonte: International Energy Annual 1990

A produção diária de derivados atingiu a média de 1,2 milhão de barris em 95, com uma participação de 58,2 % do petróleo nacional na carga processada. Hoje, a maior parte da produção é extraída da Bacia de Campos, que apresenta uma produção diária de 478 mil barris, sendo Marlim o maior campo produtor, com 72,6 mil barris por dia[11].

Em 1974 foi descoberto óleo na Bacia de Campos. O campo de Garoupa foi a primeira descoberta em uma bacia que se tornou, mais tarde, a maior província petrolífera do Brasil. Os campos de Garoupa, Namorado, Anchova, Pampo e Badejo entraram em operação em 1981, cuja produção conjunta correspondeu a 54% da produção marítima. Em 1995, a produção marítima de óleo e líquido de gás natural ( LGN ) alcançou a média diária de 716.160 barris, que corresponde a 73% do total, conforme é indicado na Tabela 2.7. O Brasil possui 29 bacias sedimentares, sendo que em apenas 8 bacias ocorrem a produção comercial de petróleo e gás [11].

Tabela 2.7 Resumo Operacional - Petrobras - 1995

<b>Reservas Provasdas</b>		
<b>Óleo e Condensado Estabilizado</b>	( bilhões de barris )	4,8
<b>Gás Natural</b>	( bilhões m <sup>3</sup> )	154,3
<b>Total</b>	( bilhões barris de óleo equivalente )	5,8
<b>Produção Média Diária ( Inclusive Xisto )</b>		
<b>Óleo e LGN</b>	( barris/dia )	
Terra		192.180
Mar		523.980
<b>Total</b>		716.160
<b>Gás Natural</b>	( milhões m <sup>3</sup> / dia )	
Terra		8,1
Mar		14,1
<b>Total</b>		22,2
<b>Relação Reserva / Produção</b>	( anos )	
Óleo		19,2
Gás		19,1
<b>Poços Produtores em Operação</b>		
Terra		6.541
Mar		717
<b>Total</b>		7.258
<b>Sondas de Perfuração</b>		
Terra		12
Mar		9
<b>Total</b>		21
<b>Plataformas em Produção</b>		
Fixas		77
Flutuantes		14
<b>Total</b>		91
<b>Dutos</b>	( km )	
Óleo		6.407
Gás Natural		4.401
<b>Total</b>		10.808
<b>Frota de Navios-tanque</b>		
Quantidade		73
Tonelagem	( 1000 tpb )	5.284
<b>Terminais Marítimos</b>		
Quantidade		9
Capacidade de Armazenamento	( mil m <sup>3</sup> )	9.002

Fonte: Petrobras

O consumo nacional de derivados de petróleo atingiu 1,45 milhão de barris/dia, em 1995, apresentando um crescimento de 7,4 % em relação ao ano anterior. O óleo diesel é o produto responsável por 35 % da demanda interna de derivados, atingindo 515,7 mil barris/dia, o que representa um acréscimo de 4,8 % sobre o consumido em 94.

Já a gasolina atingiu em 95 um consumo de 242,1 mil barris/dia, representando 20 % acima do registrado em relação ao ano anterior. A baixa da inflação, a disponibilidade de carros populares com preços atrativos, a estabilidade dos preços dos combustíveis e a viabilidade de financiamentos, são alguns dos fatores que, aliados a demanda decrescente de carros movidos a álcool, podem estar contribuindo para os elevados consumos de gasolina [11,27].

A capacidade mundial de refino atualmente é de 74 milhões de barris de petróleo por dia, sendo que até o ano 2000 esta capacidade deverá aumentar cerca de 8 % em relação a atual, o que significa refinar aproximadamente 80 milhões de barris/dia.

Em 1992, as 736 refinarias em operação no mundo totalizaram uma capacidade de destilação de óleo cru de 75 milhões de barris/dia. A capacidade mundial de craqueamento catalítico superou, em 1992, os 10 milhões de barris/dia, destacando-se os Estados Unidos com mais de 51% desse total. Os Estados Unidos também lideram o craqueamento térmico, 34% da capacidade mundial de 5,9 milhões de barris/dia e, a capacidade de reforma de hidrocarbonetos, com 40% dos 9,2 milhões de barris/dia de capacidade instalada.

Após o primeiro choque do petróleo foram incentivadas, a nível mundial, políticas para conter o consumo energético. Fontes alternativas de energia, como carvão, energia nuclear, gás natural, biomassa, etc. passaram a substituir o óleo combustível, cujo excesso levou a alterações da estrutura de refino.

A retração do consumo, devido a elevação dos preços do petróleo, levou à deterioração econômica de várias refinarias, muitas das quais foram então fechadas. A desativação de 143 refinarias representou, a nível mundial, uma diminuição da capacidade de destilação de óleo cru da ordem de 7,6% entre 1981 e 1992, ou seja, de 81,5 milhões de barris/dia para 75,3 milhões de barris/dia, conforme é indicado na Tabela 2.8.

**Tabela 2.8 Capacidade Mundial de Refino**

x 10<sup>3</sup> barris/dia

Ano	Nº de Refinarias	Capacidade de Destilação de Óleo cru	Capacidade de Craqueamento Catalítico	Capacidade de Craqueamento Térmico	Capacidade de Reforma Catalítica
1981	879	81.562	8.123	2.459	8.524
1986	735	72.555	9.483	4.758	8.218
1989	729	73.340	10.091	5.298	8.419
1990	751	73.863	10.510	5.521	8.662
1991	744	74.757	10.634	5.719	8.966
1992	736	75.344	10.904	5.870	9.217

Fonte: International Energy Annual

## Capítulo 3

# PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE PICHE DE PETRÓLEO

### 3.1 Introdução

O piche de petróleo pode ser definido como um material polimérico termoplástico de coloração escura e sólido à temperatura ambiente, constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos de elevado peso molecular, apresentando predominantemente hidrocarbonetos aromáticos polinucleados. Possui em menores proporções heteroátomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, e impurezas minerais como metais pesados e alcalinos.

O piche de petróleo é oriundo de processos de conversão de frações pesadas do refino do petróleo, dentre os quais podemos citar os processos de degradação térmica, destilação a vácuo ou por arraste a vapor, seguida de processos oxidativos, ou ainda é obtido através da combinação desses diferentes processos[12].

Numerosos processos tem sido desenvolvidos para a produção industrial de piches a partir de precursores a base de petróleo, destacando-se o *óleo decantado* oriundo das unidades de craqueamento catalítico fluido, resíduo asfáltico proveniente dos destiladores a vácuo, asfalto duro das unidades de desasfaltação a solvente, resíduos de fundo tipo alcatrão do processo de pirólise da nafta e do gasóleo para a produção de etileno[13].

As características básicas que inferem as aplicações específicas de diferentes tipos de piches são ditadas pela escolha adequada do precursor e/ou do processo de sua obtenção. O precursor é uma das mais relevantes variáveis deste processo, pois suas características influenciarão decisivamente no rendimento e na qualidade do piche obtido [41]. A qualidade do precursor é determinada pelos vários tipos e concentrações de hidrocarbonetos e impurezas que o constitui, sendo a composição influenciada diretamente pelas características do petróleo e do processo de refinação que o originou.

### **3.2 Descrição dos Processos**

De acordo com o levantamento bibliográfico efetuado para esta dissertação, verificou-se que existe uma variedade de processos, bem como uma vasta gama de matérias-primas utilizadas na produção de piche de petróleo. Estas matérias-primas são em geral sub-produtos, que podem ser resíduos de fundo ou cortes laterais das unidades de refinação do petróleo.

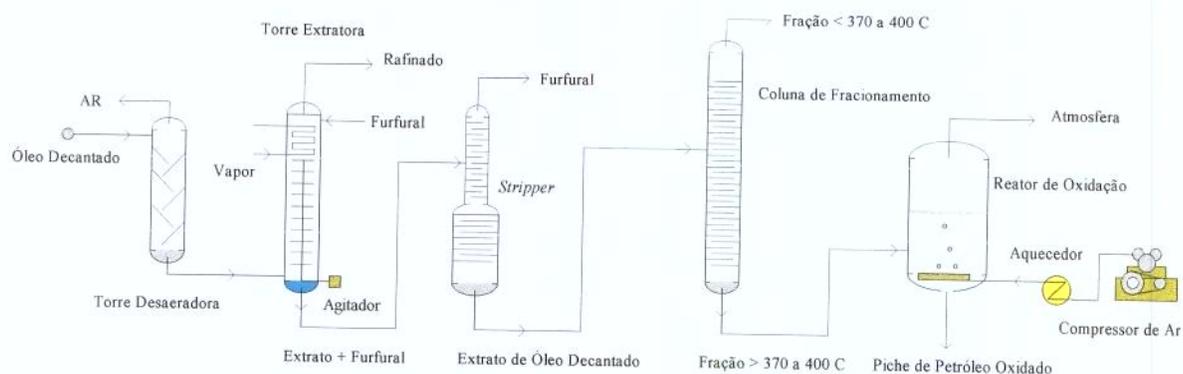
Na tentativa de exemplificar as matérias-primas e os processos mais frequentemente citados na literatura pesquisada, descreve-se, neste capítulo, de forma sucinta, dois processos de obtenção de piche de petróleo, tendo como precursor **o óleo decantado**.

#### **3.2.1 Processo Ashland**

O primeiro refere-se ao processo desenvolvido pela Ashland Petroleum Co., que produz os piches de petróleo mais conhecidos e amplamente utilizados, tanto em pesquisas, como nos processos industriais. Resumidamente, o processo descrito por NEWMAN, J.W. [13], apresenta as seguintes etapas:

### 3.2.1.1 Processo Oxidativo

O gasóleo pesado proveniente da unidade de destilação a vácuo, com ponto inicial de ebulição de 260°C e final de 593°C, é aquecido e introduzido na unidade de craqueamento catalítico fluido, produzindo como produto de fundo o *óleo decantado ou clarificado*. Em seguida, este resíduo é aquecido e enviado à unidade de desaromatização a furfural, penetrando próximo à base da torre de extração. A Figura 3.1 mostra o fluxograma da unidade produtiva.



**Figura 3.1 Unidade de Produção de Piche de Petróleo  
Processo Oxidativo**

Na parte superior da extratora é injetado o furfural e, devido à diferença de densidades entre os dois líquidos, estabelece-se um escoamento em contracorrente permitindo a dissolução dos compostos aromáticos pelo furfural. O poder de solvência do furfural sobre os hidrocarbonetos aromáticos aumenta com o aumento da temperatura de extração e da relação solvente / óleo, permitindo uma maior severidade na extração.

Na parte superior da extratora sai uma mistura de baixa densidade, rica em óleo desaromatizado dissolvido em furfural, denominada de refinado. E no fundo sai uma

mistura densa, rica em furfural misturada com resíduo aromático, denominada de extrato.

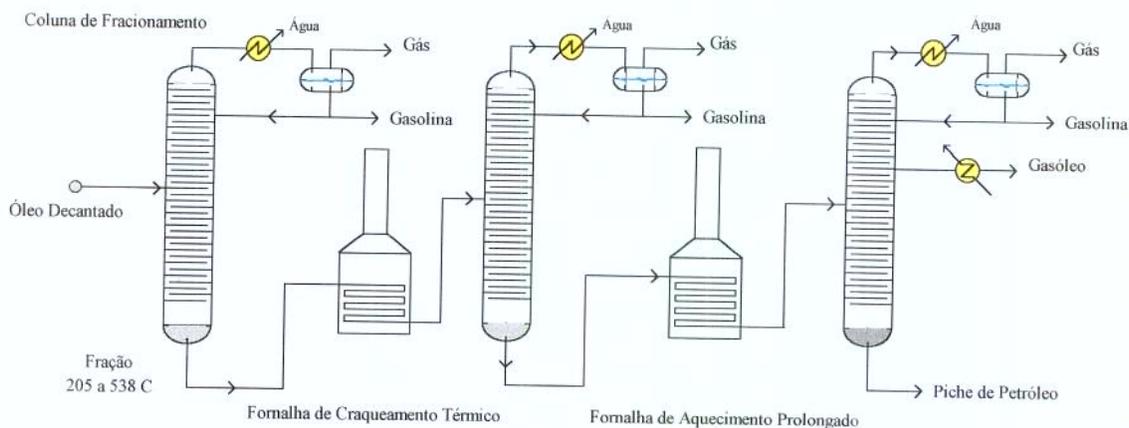
Essas duas correntes são enviadas às unidades de recuperação de solvente, obtendo-se como produtos o óleo desaromatizado e o *extrato de óleo decantado ou resíduo aromático*. Em seguida o resíduo aromático é aquecido e introduzido na coluna de fracionamento, onde pelo topo sai uma fração de ponto de ebulição de 370-400 °C e no fundo da coluna sai uma fração com ponto de ebulição superior a 400 °C, que é posteriormente oxidada com ar comprimido, obtendo-se como produto final o *piche de petróleo oxidado*[13].

### 3.2.1.2 Processo Térmico

A carga para o craqueamento térmico é o óleo decantado, proveniente da unidade de craqueamento catalítico-FCC, onde a carga aquecida entra na coluna de fracionamento e, no interior desta, o óleo decantado é separado em duas correntes: a fração mais leve que é recolhida no topo da coluna, constituída de gás e gasolina, e uma fração residual de fundo com ponto de ebulição de 204 - 535°C[13].

Esta corrente de fundo segue em direção aos fornos de craqueamento térmico, onde a carga é aquecida rapidamente e na saída dos fornos os produtos craqueados entram na unidade de fracionamento, produzindo novamente gás, gasolina e um produto pesado de fundo, conforme é indicado na Figura 3.2.

Este resíduo entra em seguida na fornalha de aquecimento prolongado e a carga efluente é introduzida em um tambor de flash, onde pelo topo saem as frações leves do craqueamento, que após serem resfriadas são separadas em um tambor de acúmulo, em gás e gasolina. E pelo fundo do tambor de flash saem os óleos residuais, que posteriormente são introduzidos na última coluna de fracionamento, retirando-se pelo topo o gasóleo e como produto de fundo o *piche de petróleo*.



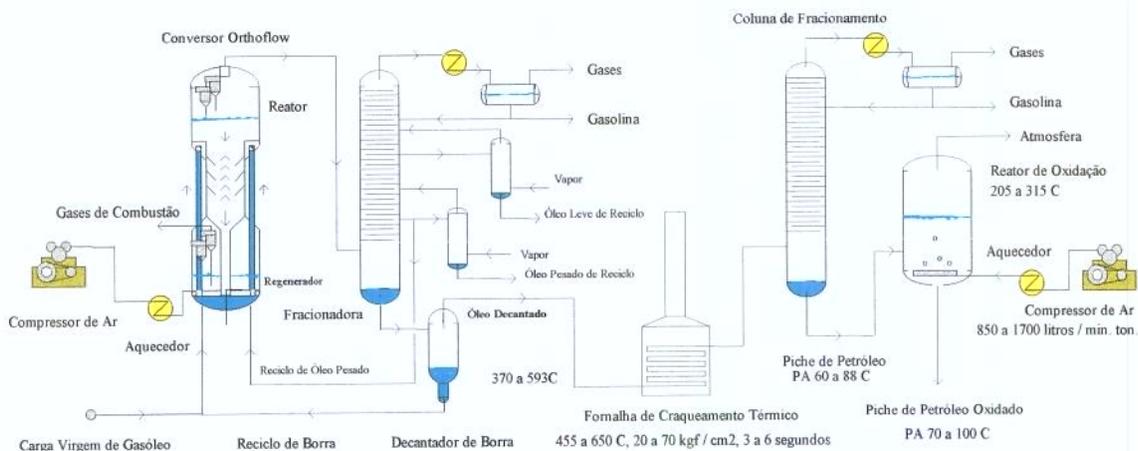
**Figura 3.2 Unidade de Produção de Piche de Petróleo  
Processo Térmico**

### 3.2.1.3 Processo Térmico e Oxidativo

Neste caso o óleo decantado, com ponto de ebulição de 370 - 593°C, é introduzido na fornalha de craqueamento térmico, onde a carga é aquecida rapidamente, a uma temperatura de 455 - 650°C, sob pressão de 20 - 70 kgf/cm<sup>2</sup>, com um tempo de residência de 3 a 6 segundos. A Figura 3.3 apresenta o fluxograma do processo combinado[13].

Os produtos efluentes da fornalha vão em seguida para uma coluna de fracionamento, onde as frações mais leves, como gás e gasolina, são retiradas pelo topo e como produto de fundo obtém-se o piche de petróleo, com ponto de amolecimento de 60 - 88 °C.

A seguir o piche de petróleo é aquecido e introduzido no reator de oxidação, para atingir a especificação desejada, principalmente quanto ao ponto de amolecimento. Neste reator o piche é oxidado através da injeção de ar comprimido na parte inferior do reator a uma vazão de 850 - 1700 litros / min.tonelada, sob pressão atmosférica e temperatura de oxidação de 205 - 315 °C. Obtem-se como produto final o *piche de petróleo oxidado*, com ponto de amolecimento na faixa de 70 - 100 °C.



**Figura 3.3 Unidade de Produção de Piche de Petróleo  
Processo Térmico e Oxidativo**

### 3.2.2 Processo Gulf Oil

O segundo processo selecionado nesta pesquisa foi desenvolvido pela Gulf Oil Canada Limited, que registrou uma patente para obtenção de piche de petróleo a partir do processamento contínuo do óleo decantado, sub-produto do craqueamento catalítico fluido de cortes pesados provenientes da refinação do petróleo, como o gásóleo.

O processo tem início com o tratamento térmico sob pressão de uma fração de óleo decantado, que apresenta, no mínimo, 95% de suas frações vaporizadas acima de 232°C à pressão atmosférica. Em seguida, a corrente efluente do reator sofre uma rápida descompressão “*flashed*” para a volatilização e destilação das frações mais leves resultantes do craqueamento térmico, e finalmente o resíduo da destilação é submetido a um processo de condensação oxi-ativada até atingir a especificação desejada[14].

As condições de processamento propostas por MOYLE; et alii [14], são a seguir apresentadas:

### 3.2.2.1 Processo Térmico

O processo inicia-se com o bombeamento contínuo, a uma vazão de 1090 g / h, de óleo decantado para o interior de um reator tubular, onde, na região de pré-aquecimento, a temperatura do óleo é elevada rapidamente ao redor de 480°C. O óleo vaporizado é introduzido no reator e a temperatura de craqueamento térmico é mantida a 482°C, através de aquecimento por imersão em leito fluidizado de areia sob fluxo constante de nitrogênio[14].

A pressão de trabalho é mantida durante o processo a 20 atmosferas, permanecendo a carga no interior do reator com um tempo de residência de 11,6 minutos. Os produtos efluentes do reator sofrem em seguida uma descompressão brusca em uma câmara de expansão, onde a pressão é reduzida entre 1 a 4 kgf / cm<sup>2</sup>.

Na região de entrada da câmara ocorre um “*flash*”, e as frações leves oriundas do craqueamento térmico são vaporizadas e removidas da fase líquida, enquanto as frações pesadas acumulam-se no fundo da câmara, sendo, em seguida, introduzidas em uma câmara de vácuo, mantida a uma pressão de 150 mm Hg abs, onde as frações leves residuais são volatilizadas. O resíduo pesado que acumula-se no fundo da câmara de vácuo é denominado de *piche de petróleo*, sendo continuamente drenado e acondicionado à pressão atmosférica.

Este processo apresenta um rendimento de 56,3 % em peso de piche de petróleo, que apresenta as seguintes características: ponto de amolecimento (PA) 73°C, insolúveis em benzeno (IB) 12,7 %, insolúveis em quinolina (IQ) 0,9 % e valor de coqueificação de 40,5 %[14]. As frações leves efluentes da câmara de expansão correspondem a 31,2 % em peso de frações condensáveis e 12,5 % de gases não condensáveis, que são removidos continuamente do sistema.

### 3.2.2.2 Processo Oxidativo

A seguir a carga de piche de petróleo com ponto de amolecimento de 73°C é submetida a uma condensação oxi-ativada, mediante a injeção de ar comprimido na fase líquida a uma vazão de 100 a 500 litros / h.kg de carga processada[14].

A temperatura de oxidação é mantida na faixa de 204° a 260°C, sob pressão de 1 a 4 atmosferas, durante um tempo de residência de 3 a 10 horas, até que a especificação seja atingida. Obtem-se, desta forma, *piche de petróleo oxidado* com ponto de amolecimento na faixa de 79° a 135°C.

### 3.3 Aplicações

Existe atualmente uma grande variedade de piches de petróleo decorrentes das diferentes matérias-primas utilizadas como precursores, bem como, dos diversos tipos de petróleo e de condições de processamento. O piche de petróleo internacionalmente conhecido é o produzido em escala industrial pela Ashland Petroleum Company. A Tabela 3.1 apresenta algumas especificações para os piches de petróleo Ashland.

**Tabela 3.1 Características dos Piches de Petróleo Ashland**

Características	Piche Petróleo Ashland A170	Piche Petróleo Ashland A240	Piche Petróleo Precursor F.C
Ponto de Amolecimento (°C)	81	120	120
Valor de Coqueificação (%)	36,3	50,3	50,4
Insolúvel em Quinolina (%)	ausente	ausente	ausente
Insolúvel em Benzeno (%)	3,5	5,5	2,5
Peso Específico	1,185	1,228	1,210
Enxôfre (%)	2,8	2,8	0,25
Cinzas (%)	0,1	0,1	0,02

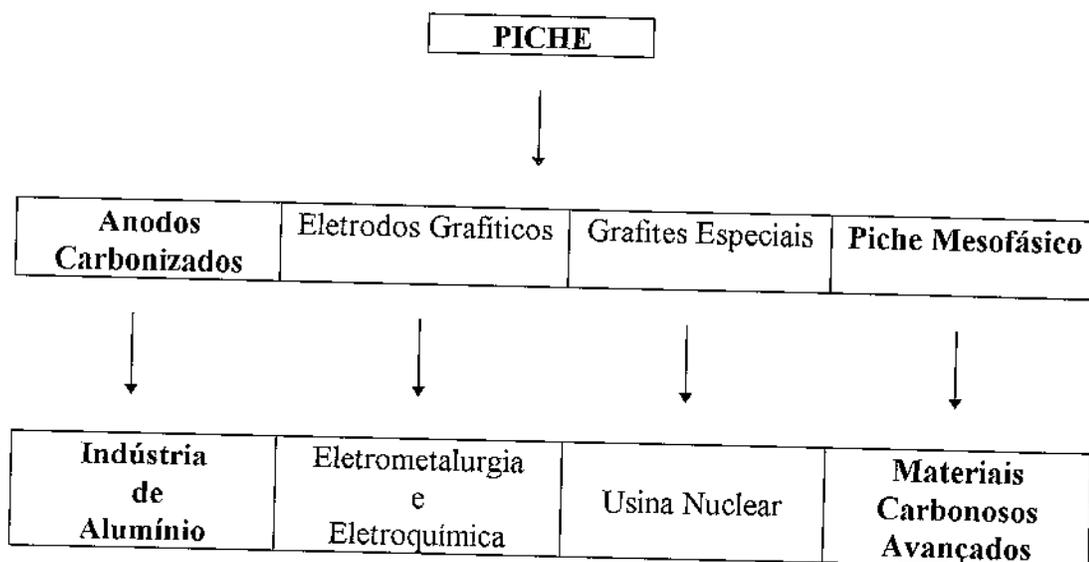
Fonte: Ashland Petroleum Co.

Os piches de petróleo são geralmente utilizados como agente impregnante, na densificação de materiais carbonosos, por apresentarem: menor conteúdo de insolúveis em quinolina, menor grau de aromaticidade, maior grafitizabilidade e estabilidade térmica.

Diferindo dos piches de petróleo, os de alcatrão de hulha são amplamente utilizados como piches aglomerantes, por apresentarem: maior aromaticidade, maior valor de coqueificação, menor teor de enxofre e melhores propriedades reológicas. Conferindo ao eletrodo uma menor permeabilidade ao ar, menor resistividade elétrica, menor coeficiente de expansão térmica, e uma maior resistência mecânica [ 32,38,43 ].

Devido às modernas técnicas de industrialização, as possibilidades de aplicação desses piches vêm sendo diversificadas progressivamente. Atualmente podem ser utilizados em substituição ao piche de alcatrão de hulha, como insumo básico na fabricação de eletrodos para a indústria do alumínio e do aço, além de precursores de materiais carbonosos avançados, tais como grafites sintéticos, fibras de carbono e outros, conforme indicado na Figura 3.4.

**Figura 3.4 Aplicações do Piche de Petróleo e de Alcatrão de Hulha.**



## Capítulo 4

### Indústria do Alumínio

#### 4.1 Perfil da Indústria Brasileira de Alumínio

A indústria brasileira de alumínio apresenta considerável relevância a nível internacional, ocupando a sexta posição em relação à produção de alumínio primário, precedida dos Estados Unidos, Rússia, Canadá, China e Austrália. A produção brasileira em 1995 foi de 1188 mil toneladas, apresentando uma capacidade instalada de 1222 mil toneladas[15].

O consumo doméstico neste período foi de 503 mil toneladas. O volume de exportação foi de 798,5 mil toneladas, representando 67 % da produção primária brasileira. Na Tabela 4.1 observa-se o comportamento do mercado nacional de alumínio.

**Tabela 4.1 Mercado Nacional de Alumínio**

Composição	Unidade: 1000 t	
	1994	1995
Suprimento Total	1 330,6	1 398,5
Produção Primária	1 184,6	1 188,1
Consumo Doméstico	466,4	503,1
Exportação	876,1	798,5
Consumo per capita ( kg/hab./ano )	3,0	3,2

Fonte: ABAL [15]

A indústria nacional é formada por seis empresas produtoras de metal primário, onde a produção primária refere-se a metal líquido retirado das cubas eletrolíticas. Conforme a Tabela 4.2, a capacidade instalada de produção em 95 manteve-se praticamente inalterada em relação à registrada em 94.

**Tabela 4.2 Capacidade Instalada de Produção de Alumínio Primário**

Unidade: 1000 t

Produtores	Localização	1991	1992	1993	1994	1995
Albras	Belém - PA	334	345	345	347	345
Alcan		113	109	109	109	109
	Ouro Preto - MG	55	51	51	51	51
	Aratu - BA	58	58	58	58	58
Alcoa		276	278	279	284	284
	Poços de Caldas - MG	90	90	90	91	91
	São Luis - MA	186	188	189	193	193
Aluvale	Santa Cruz - RJ	51	51	51	51	51
Billiton		207	210	210	211	211
	São Luis - MA	165	168	168	169	169
	Santa Cruz - RJ	42	42	42	42	42
CBA	Mairinque - SP	215	217	218	222	222
<b>Total</b>		<b>1196</b>	<b>1210</b>	<b>1212</b>	<b>1224</b>	<b>1222</b>

Fonte: ABAL [15]

A Companhia Brasileira de Alumínio - CBA está analisando a viabilidade de expansão da atual capacidade de produção de 222 mil toneladas/ano, para 360 mil toneladas/ano até o final desta década. A partir de 1998 a Alcoa tem planos para aumentar a capacidade de sua unidade, em São Luis - MA, para 239 mil toneladas/ano [16].

Nestas condições, a partir de 1998 a capacidade de produção poderá atingir 1406 mil toneladas/ano, ou seja, um acréscimo de 15 % sobre a capacidade atual. As demais companhias brasileiras pretendem manter a atual capacidade, investindo em modernização e na instalação de mecanismos de proteção ambiental adequados, visando otimizar a produção e a redução dos impactos ambientais.

Cabe ressaltar que a indústria do alumínio é altamente poluente. Ela vem, portanto, sofrendo restrições quanto à sua expansão nos grandes centros produtores, sobretudo nos países desenvolvidos, devido ao crescente nível das exigências dos órgãos de controle do meio ambiente.

A nível mundial, a produção de alumínio primário apresentou-se praticamente estagnada no período 1990/93, conforme é indicado na Tabela 4.3. A partir de 1993 a produção ocidental sofreu os efeitos das medidas restritivas de oferta de alumínio primário praticadas pelos grandes produtores do ocidente, apresentando queda de 4,4% em 1994 [15].

**Tabela 4.3 Produção Mundial de Alumínio**

x 10<sup>3</sup> toneladas

Ano	Ocidente	Outras Regiões*	Total	Brasil
1990	14.592	4.769	19.362	931
1991	15.080	4.556	19.637	1.140
1992	14.912	4.568	19.481	1.193
1993	15.062	4.668	19.729	1.172
1994	14.404	4.750	19.155	1.185
1995	14.700	4.928	19.628	1.188

Fonte: ABAL - Associação Brasileira do Alumínio; WMS - World Metal Statistics e BNDES.

\* CEI, Países do Leste Europeu e China.

A produção brasileira, embora tenha obtido no período 1990/95 crescimento médio de 5,5% a.a., registrou entre 1992/95 um crescimento negativo. Em 1993, o declínio da produção nacional deveu-se à paralisação de uma linha de 30 mil toneladas da Alcan e ao desligamento, por um período de três meses, de 25% das cubas eletrolíticas da Valesul.

A estagnação na produção de alumínio primário nos últimos anos deve-se, em parte, à retração na economia nacional, ao aparecimento de sucedâneos, aliado ao desenvolvimento de aços especiais a preços competitivos, forçando, com isto, um menor consumo específico do alumínio. O consumo “per capita” de alumínio no Brasil é de 3,2 kg/hab./ano, ainda muito aquém da média de 20 kg/hab./ano dos principais países industrialmente desenvolvidos.

As expectativas em relação ao consumo de alumínio primário dependem, portanto, da continuidade do crescimento do setor de embalagens, assim como do segmento de transportes, representando, em conjunto, 44,5% no total do consumo nacional em 1995. Ênfase também deve ser concedida ao setor de construção civil, com uma participação de cerca de 17,6%. Na Tabela 4.4, são apresentados os dados de produção e consumo mundial de alumínio primário relativo a 1995[15].

**Tabela 4.4 Produção e Consumo Mundial de Alumínio Primário**

Unidade: 1000 toneladas

Áreas	1995	
	Produção	Consumo
Europa	3 213,3	5 400,9
África	628,0	229,7
Ásia	1 623,9	5 009,2
América	7 584,0	6 521,2
Oceania	1 566,0	382,9
Outros*	4 990,3	2 734,2
<b>Total</b>	<b>19 605,5</b>	<b>20 278,1</b>

Fonte: World Bureau of Metal Statistics, maio/96 [15]

Nota: \* Estão considerados os países da CEI, Bulgária, Tchecoslováquia, Hungria, Polônia, Romênia, Cuba e outros.

A indústria do alumínio é eletrointensiva, sendo a principal consumidora de energia elétrica dentro do segmento de consumo industrial. O custo da energia elétrica é, em geral, o fator decisivo nestas indústrias eletroquímicas e, por isso, tendem a estabelecerem-se nas regiões onde as tarifas são mais vantajosas.

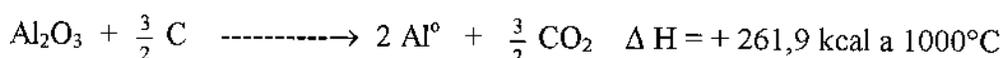
No caso brasileiro, a energia elétrica na região norte, que é fornecida por Tucuruí, através da Eletronorte, é mais lucrativa às empresas lá instaladas ( Alumar e Albrás ), por receberem benefícios tarifários. São empresas que possuem estrutura moderna, tanto gerencial quanto no aspecto da produção, onde utilizam cubas eletrolíticas com anodos *Prebaked* [16].

Por outro lado, para as empresas instaladas na região nordeste ( Bahia ) e sudeste ( São Paulo e Minas Gerais ), o custo de energia é superior, prejudicando a expansão e a competitividade dessas empresas, que utilizam, em sua maioria, tecnologia de produção mais antiga, operando com cubas eletrolíticas com anodos Soderberg.

Em 1995, o consumo de energia elétrica para a produção de 1188,1 mil toneladas de alumínio, foi de 18.189,5 GWh, representando 6,1 % do volume total de energia elétrica gerada no Brasil. O consumo médio específico neste período foi de 15,3 MWh por tonelada de alumínio produzido. Adicionando-se o consumo de 1154,6 GWh de energia elétrica para a produção de 2141,3 mil toneladas de alumina, o setor foi responsável por 6,5 % do total gerado no Brasil [15].

## 4.2 Processo de Redução da Alumina

O alumínio metálico é produzido industrialmente através da redução eletrolítica da alumina pura (  $Al_2O_3$  ), que é obtida a partir da calcinação da bauxita. A variação de entalpia da reação



é equivalente a 5,64 kWh de energia por kg de alumínio produzido, sendo que parte da energia é utilizada no aquecimento dos reagentes até a temperatura da reação [17].

O carbono necessário à redução provém do anodo, onde são consumidos de 0,5 a 0,6 kg de carbono/kg de alumínio produzido, embora a quantidade estequiométrica expressa pela equação acima seja de 0,32 kg. Esta diferença é devido ao desprendimento de monóxido de carbono juntamente com o dióxido de carbono liberado na reação.

No processo Hall-Héroult pode-se utilizar dois tipos de cubas eletrólíticas, o tipo com anodos **Pré-cozidos** "*Prebaked*" e os que têm anodos **Soderberg**, sendo estas duas linhas de produção utilizadas atualmente no Brasil. A Tabela 4.5 apresenta a participação destas duas tecnologias na produção nacional de alumínio primário.

**Tabela 4.5 Participação da Tecnologia na Produção de Alumínio Primário**

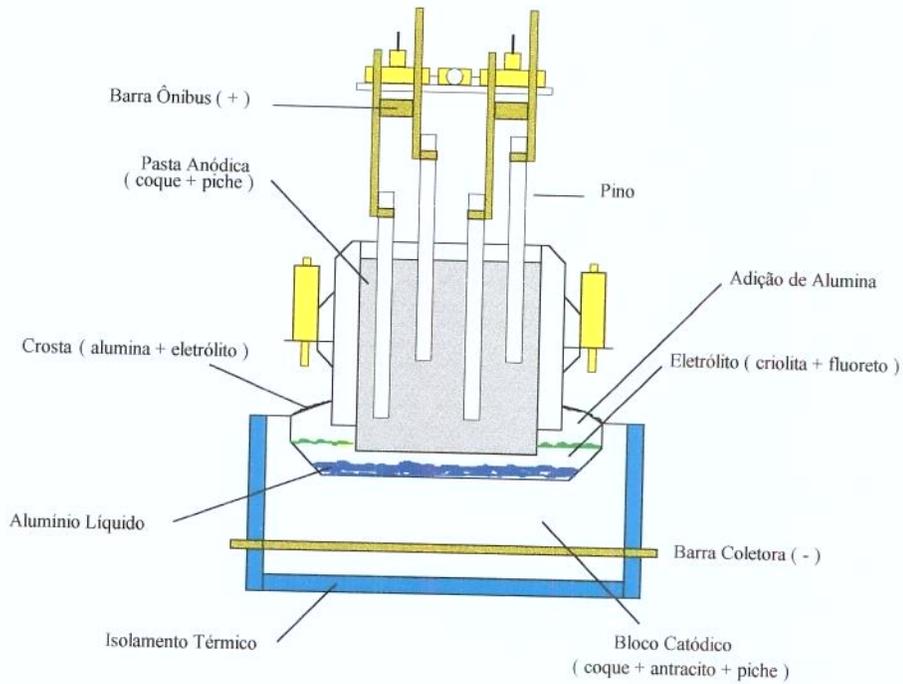
Tecnologia	%	
	1989	1991
Anodos Soderberg	43	34
Anodos Pré-cozidos	57	66

Fonte: BNDES [16]

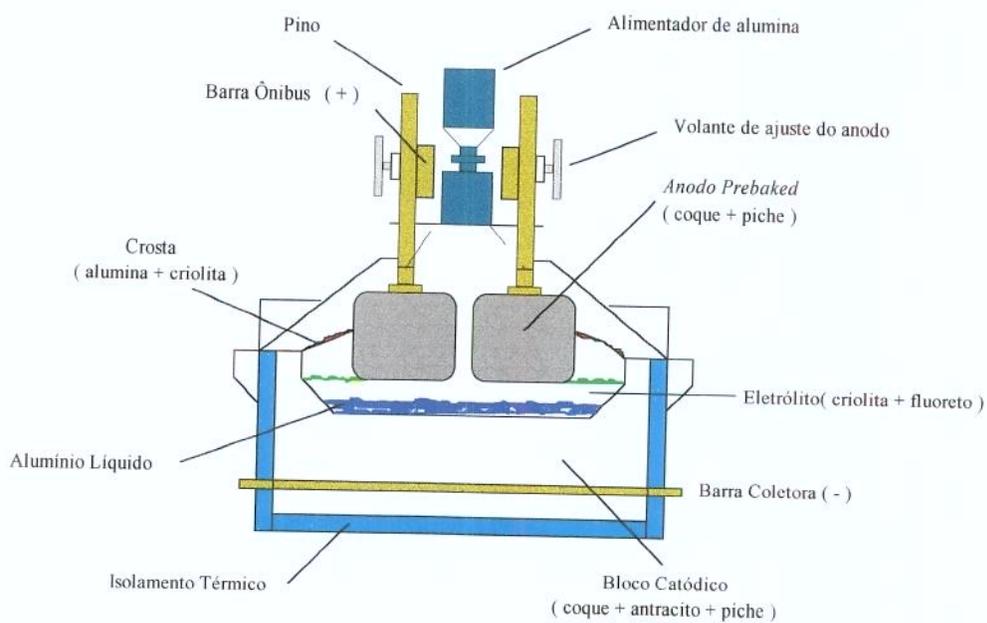
No processo Soderberg, tecnologia mais antiga, os anodos são preparados através de uma mistura granulométrica de coque de petróleo com **piche de alcatrão de hulha**, sendo a pasta resultante alimentada periodicamente na parte superior da cuba, no compartimento anódico, onde promove-se o cozimento do anodo na própria cuba eletrolítica. A Figura 4.1 ilustra o esquema de uma célula eletrolítica com anodo Soderberg [17].

Os anodos pré-cozidos são fabricados a partir de uma mistura de coque de petróleo como agregado, e **piche de alcatrão de hulha** como aglomerante, sendo, posteriormente, compactados em uma prensa hidráulica e pré-cozidos em um forno a

uma temperatura de 1100°C. Após o tratamento térmico os anodos pré-cozidos são fixados no compartimento anódico das cubas eletrolíticas, conforme é indicado na Figura 4.2.



**Figura 4.1** *Cuba de Redução Eletrolítica da Alumina - Anodo Soderberg*



**Figura 4.2** *Cuba de Redução Eletrolítica da Alumina - Anodo Prebaked*

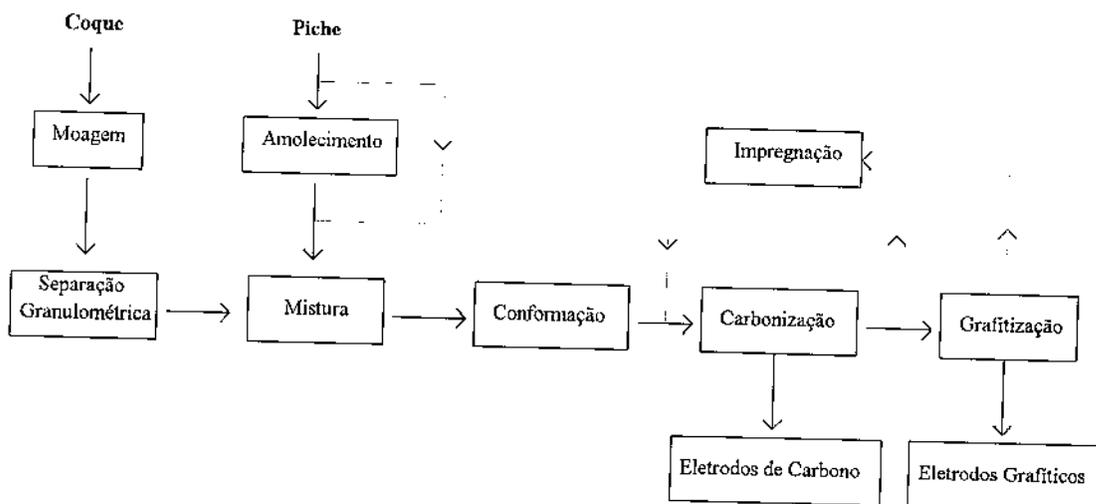
Este processo é usado nas reduções mais modernas, onde consegue-se ganhos específicos, principalmente no consumo de energia elétrica. O eletrólito é composto basicamente de uma solução de óxido de alumínio (1 a 6%) dissolvido em criolita ( $3 \text{ NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ) mais um excesso de  $\text{AlF}_3$  (5 a 15%), contendo, também, fluoreto de cálcio, fluoreto de lítio e fluoreto de magnésio. Estes aditivos aumentam a eficiência de corrente e diminuem a temperatura de fusão, permitindo a operação das cubas na faixa de 940 a 980°C.

Durante a operação da cuba forma-se uma crosta cristalizada sobre a superfície do eletrólito fundido. Esta crosta é quebrada periodicamente e a alumina incorporada ao eletrólito, para manter a concentração de 1 a 6%. A solução de alumina na criolita fundida é eletrolisada, produzindo o alumínio metálico, que é periodicamente sangrado das células. O íon oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) oriundo da dissociação dos íons oxifluoretos ( $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$  e  $[\text{Al}_2\text{O}_6\text{F}_6]^{2-}$ ), combina-se com o anodo de carbono, liberando monóxido de carbono e, predominantemente, dióxido de carbono [17,37].

### 4.3 Piche como Insumo na Indústria do Alumínio

Normalmente os anodos são constituídos por uma mistura de coque de petróleo calcinado, com uma determinada composição granulométrica, e uma substância aglomerante, como o piche de alcatrão de hulha. A mistura resultante é então conformada através de processos de moldagem por compactação ou extrusão e em seguida carbonizadas, convertendo-se em eletrodos de carbono. A Figura 4.3 representa o fluxograma do processo de produção de eletrodos de carbono e grafiticos.

A qualidade e a composição das matérias-primas empregadas na confecção desses anodos tem marcada influência sobre a performance operacional da cuba eletrolítica. Assim, para o coque de petróleo, são propriedades fundamentais a densidade, conteúdo de impurezas metálicas, estrutura cristalina, estabilidade dos grãos, conteúdo de cinzas, resistência elétrica específica, reatividade ao ar e ao dióxido de carbono, etc.



**Figura 4.3 Fluxograma do Processo de Obtenção de Eletrodos de Carbono e Grafíticos [38]**

Para os anodos *Prebaked* os principais parâmetros de controle de qualidade são a densidade aparente, resistência elétrica específica, resistência a flexão, módulo de elasticidade, resistência a compressão, coeficiente de expansão térmica, energia de fratura, condutividade térmica, densidade, permeabilidade ao ar, reatividade ao ar e ao dióxido de carbono e conteúdo de impurezas metálicas [18,19].

Com relação ao piche este deve molhar completamente as partículas de coque e formar forte aderência entre elas, mantendo uma boa fluidez à temperatura de processamento, de modo a permitir uma eficiente infiltração através da porosidade das partículas de coque, como no caso dos anodos Soderberg[20].

Durante o processo de cozimento do anodo o piche deve produzir alta proporção de coque, para ligar as partículas do agregado, proporcionando um aumento na densidade do anodo, tornando-o altamente condutor de eletricidade. Assim, para o piche são propriedades fundamentais a densidade, ponto de amolecimento, conteúdo de frações leves, viscosidade, insolúveis em tolueno e em quinolina, valor de coqueificação, etc[21].

### **Ponto de Amolecimento**

A temperatura do ponto de amolecimento dos piches é uma das propriedades físicas mais importantes no controle de qualidade de piches aglomerante e impregnante. Geralmente a utilização de piche com ponto de amolecimento alto proporciona melhorias no desempenho dos anodos, pois, apresenta baixa concentração de substâncias voláteis e alto valor de coqueificação.

### **Valor de Coqueificação**

O valor de coqueificação indica a tendência à formação de coque durante o processo de carbonização do eletrodo.

### **Insolúveis em Quinolina**

A composição química e a concentração de substâncias insolúveis em quinolina são consideradas como uma das mais importantes propriedades do piche, pois apresenta significativa influência na performance operacional dos anodos. A presença de insolúveis em quinolina secundário ou de mesofase, diminui a quantidade de  $\beta$ -resina no piche e aumenta a demanda de aglomerante.

### **$\beta$ -Resina**

É uma das mais importantes frações presentes no piche, pois apresenta elevado poder de aglomeração durante a carbonização. O teor de  $\beta$ -Resina no piche é determinado pela diferença entre a concentração de insolúveis em tolueno em relação à concentração de insolúveis em quinolina.

### **Relação Carbono / hidrogênio**

Mede a aromaticidade do piche: quanto maior for a relação, maior será a aromaticidade. A relação atômica C/H aumenta com o aumento do insólúvel em

quinolina e com o valor de coqueificação. Em algumas aplicações, o piche de alcatrão de hulha é superior ao piche de petróleo, por apresentar elevada aromaticidade, menor concentração de enxofre e maior valor de coqueificação. O piche de alcatrão de hulha apresenta como desvantagem uma maior concentração de substâncias insólúveis em quinolina.

A Tabela 4.6 apresenta as principais características físico-químicas dos piches de alcatrão de hulha e de petróleo.

**Tabela 4.6 Características dos Piches de Petróleo e de Alcatrão de Hulha**

Características	Piche Petróleo Ashland A170	Piche Petróleo Ashland A240	Piche Petróleo Precursor F.C	Piche A. Hulha Açominas
P. Amolecimento (°C)	81	120	120	110
V. Coqueificação (%)	36,3	50,3	50,4	
I. Quinolina (%)	ausente	ausente	ausente	5 a 20
I. Benzeno (%)	3,5	5,5	2,5	25 a 40
Peso Específico	1,185	1,228	1,210	≥ 1,30
Enxôfre (%)	2,8	2,8	0,25	≤ 0,9
Cinzas (%)	0,1	0,1	0,02	≤ 0,25

Fonte: Ashland Petroleum Co. , e Açominas.

#### 4.4 Mercado Nacional de Piche

O piche produzido e comercializado no Brasil, para fins eletrolíticos, é denominado de piche de alcatrão de hulha, sendo o resíduo da destilação do alcatrão do carvão mineral. O alcatrão é uma mistura complexa de compostos químicos, na sua maioria aromáticos, obtido como sub-produto da destilação destrutiva do carvão mineral, realizada nas companhias siderúrgicas integradas a coque durante o aproveitamento dos gases do processo de coqueificação do carvão.

A Tabela 4.7 apresenta a relação de insumos básicos, para a produção de alumínio, destacando-se a participação do piche de alcatrão de hulha.

**Tabela 4.7 Insumos Básicos para Produção de Alumínio**

Principais Insumos ( Unidade )	1994	1995
Alumina ( 1000 t )	2 271,1	2 317,0
Energia Elétrica ( GWh )	18 123,0	18 189,5
Óleo Combustível ( 1000 t )	41,5	55,5
Coque ( 1000 t )	489,8	503,8
<b>Piche ( 1000 t )</b>	<b>147,6</b>	<b>149,1</b>
Fluoreto ( 1000 t )	26,2	30,2
Criolita ( 1000 t )	11,8	9,2

Fonte: ABAL [15]

**Tabela 4.8 Insumos Básicos para Produção de Alumina**

Principais Insumos ( Unidade )	1994	1995
Bauxita ( 1000 t )	4 246,7	5 227,8
Óleo Combustível ( 1000 t )	186,7	250,1
Soda Cáustica ( 1000 t )	156,5	169,5
Energia Elétrica ( GWh )	1 288,2	1 154,6

Fonte: ABAL [15]

Na destilação do alcatrão é possível se separar os constituintes em frações de relativa pureza. A Tabela 4.9 apresenta as principais frações obtidas na destilação do alcatrão bruto. Os rendimentos modificam-se de acordo com as condições de destilação e em função do tipo de carvão mineral que originou o alcatrão. As principais empresas produtoras de piche são as grandes companhias siderúrgicas integradas a coque, como a CSN, COSIPA, AÇOMINAS e a USIMINAS, que vendem seus produtos diretamente para as indústrias de alumínio.

O piche de alcatrão de hulha é comercializado em sua maior parte como insumo na produção de alumínio primário, onde é utilizado como agente aglomerante na fabricação de eletrodos e pasta eletródica, produzidas pelas próprias indústrias de alumínio. É utilizado em menores proporções em revestimento de tubulações, como aglomerante para a pavimentação e na fabricação de eletrodos para fornos elétricos.

**Tabela 4.9 Rendimento da Destilação do Alcatrão de Hulha**

Fração	Temperatura (°C)	Rendimento Mássico (%)
Óleo Leve	até 200	5
Óleo Médio	200 - 250	17
Óleo Pesado	250 - 300	7
Óleo de Antraceno	300 - 350	9
Piche	> 350	62

Fonte: [ 22]

Também é usado pelas companhias siderúrgicas na fabricação de massas para impermeabilização de refratários, tamponamento de furo de gusa, forragem de canal de corrida e como aglomerante na fabricação de tijolos para revestimento das panelas de aço.

Atualmente a produção de piche de alcatrão é inferior a de outras épocas, uma vez que a produção de alumínio também foi reduzida. Nos últimos 5 anos houve uma redução na produção nacional de piche, devido à colocação no mercado brasileiro desse produto, pelo leste europeu, a preços muito competitivos.

Dada a representatividade da indústria de alumínio na demanda de piche, vale ressaltar o comportamento deste setor nos últimos anos, em termos de produção primária, cujos dados são representados na Tabela 4.10. No período de 91 a 95 o consumo específico médio foi de 121 kg de piche por tonelada de alumínio primário produzido.

A Companhia Siderúrgica de Tubarão - CST possui uma geração média mensal de 6.500 t de alcatrão bruto. Como não possui destilarias de alcatrão, parte de sua produção, ou seja, 3.500 t/mês, é vendida para a Carboderivados, que através do processo de destilação produz piches e demais produtos carboquímicos.

**Tabela 4.10 Produção de Alumínio Primário e Consumo de Piche**

	91	92	93	94	95
Produção de Alumínio Primário ( 1000 t )	1139,6	1193,3	1172,0	1184,6	1188,1
Consumo de Piche ( 1000 t )	138,7	141,4	134,7	147,6	149,1
Consumo Específico ( kg piche/ t alum.)	121,7	118,5	114,9	124,6	125,5

Fonte: ABAL [15]

O saldo remanescente é usado na própria CST, em substituição de parte do coque no alto forno, e na geração de energia elétrica na casa de força. Eventualmente, quando há algum excedente ou o estoque chega a níveis mais elevados, o alcatrão é comercializado como combustível, principalmente para as indústrias cimenteiras.

Em 1994, a Usina Siderúrgica de Minas Gerais - USIMINAS produziu 33.236 toneladas de piche, sendo comercializado 30.875 toneladas, em sua maior parte para a fabricação de pasta anódica, utilizada na produção de alumínio. Por sua vez, a Açominas produziu no mesmo período, cerca de 17.285 toneladas de piche, conforme é indicado na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11 Produção Anual de Produtos Carboquímicos - Açominas**

Ano	Alcatrão Dest.	Piche	Óleo Antracênico	Unidade: t
				Naftaleno
1990	44.005	23.341	10.480	4.046
1991	49.167	22.710	11.673	4.916
1992	50.446	23.686	12.365	4.769
1993	43.487	20.499	10.979	4.227
1994	39.525	17.285	9.900	4.053

Fonte: Açominas

O perfil da demanda nacional de piche de alcatrão de hulha define-se nos segmentos industriais de alumínio, ferro-ligas, siderurgia, entre outros. Infelizmente não foi possível realizar um levantamento estatístico quanto à distribuição setorial do consumo, evolução da demanda e da oferta de piche nos últimos anos.

Entretanto, nota-se que houve uma estagnação na demanda nacional deste insumo básico da indústria de alumínio primário, ocasionando um excedente de oferta, evidenciando a necessidade da busca de novas alternativas de mercado para o piche de alcatrão de hulha nos próximos anos.

## Capítulo 5

### Preparação de Piche de Petróleo

O presente capítulo descreve as atividades desenvolvidas nas dependências do Grupo de Combustíveis Alternativos - GCA-UNICAMP com o objetivo de iniciar uma pesquisa básica para o aproveitamento alternativo de frações pesadas de petróleo.

Esta pesquisa leva em conta as características físico-químicas do precursor fornecido por uma das refinarias brasileiras, *óleo decantado*, com o intuito de obtenção de piches de petróleo com propriedades aglomerante e impregnante, visando a sua aplicação como insumo na indústria do alumínio.

#### 5.1 Metodologia da Pesquisa

De acordo com a bibliografia pesquisada, verifica-se que existe uma grande variedade de processos, bem como de precursores utilizados na produção industrial de piches de petróleo. Neste contexto, observa-se que as características básicas que inferem as aplicações específicas a cada tipo de piche são ditadas pela escolha adequada da matéria-prima, bem como do processo que o originou.

Na tentativa de adequar as melhores condições de processamento, em função das características físico-químicas da matéria-prima nacional, *óleo decantado*, o presente plano de pesquisa foi desenvolvido segundo uma metodologia que consistiu na realização de uma série de experiências em condições previamente definidas, com duas ou mais etapas de operações interdependentes, conforme é indicado na Tabela 5.1.

A primeira etapa do processo de obtenção de piche de petróleo a partir de óleo decantado referiu-se ao estudo da influência dos parâmetros de tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, sobre a evolução do ponto de amolecimento e do rendimento em piche.

**Tabela 5.1 Condições de Processamento do Óleo Decantado**

<b>1ª Etapa: Tratamento Térmico à Pressão Atmosférica Sob Fluxo de Nitrogênio</b>	
Objetivo	Condições Experimentais
1. Favorecer as reações de polimerização;	1. Temperatura: 350° a 450°C
2. Aumentar o rendimento em piche;	2. Agitação: 500 rpm
3. Aumentar o ponto de amolecimento do piche obtido.	3. Taxa de Aquecimento: 1 a 5°C/min. 4. Atmosfera: nitrogênio
<b>2ª Etapa: Destilação à Pressão Atmosférica Sob Fluxo de Nitrogênio</b>	
1. Remoção das frações mais leves presentes inicialmente na carga ( óleo decantado) e/ou oriundas do processo de tratamento térmico ( óleo decantado “polimerizado” ).	1. Temperatura: 350° a 450°C 2. Agitação: 500 rpm 3. Taxa de Aquecimento: 1 a 5°C/min. 4. Atmosfera: nitrogênio
<b>3ª Etapa: Destilação a Vácuo</b>	
1. Remoção das frações mais pesadas presentes inicialmente na carga ( óleo decantado) e/ou oriundas do processo de tratamento térmico ( óleo decantado “polimerizado” ).	1. Temperatura: 300° a 400 °C 2. Agitação: 500 rpm 3. Taxa de Aquecimento: 1 a 5°C/min. 4. Pressão: 20 a 70 mm Hg abs.
<b>4ª Etapa: Oxidação Sob Atmosfera de Ar Comprimido</b>	
1. Ajuste das propriedades físico-químicas, como PA e II dos piches de petróleo obtidos nas etapas anteriores, mediante processo oxidativo.	1. Temperatura: 230° a 375 °C 2. Agitação: 500 rpm 3. Taxa de Aquecimento: 1 a 5°C/min. 4. Vazão de ar: 30 a 75 litros / kg.h

Na etapa seguinte procedeu-se a destilação dos óleos “*polimerizados*”, à pressão atmosférica e/ou sob vácuo, visando a volatilização e retirada das frações mais leves, tendo como resíduo o “*piche de petróleo*”. As etapas seguintes foram executadas de acordo com os resultados obtidos a partir da caracterização das amostras de piches obtidas, sendo necessário a realização de tratamentos oxidativos para atingir as especificações desejadas, conforme Tabela 5.2.

A Tabela 5.2 apresenta os valores especificados, para piches de petróleo, para uso como insumo básico na produção de alumínio primário.

**Tabela 5.2 Especificação dos Piches de Petróleo**

Propriedades Fundamentais	Piche Aglomerante	Piche Impregnante
Ponto de Amolecimento ( °C )	107 - 112	118 - 122
Insolúveis Quinolina (%)	11 - 15	0 - 1
Insolúveis Tolueno (%)	28 - 32	5 - 7
Enxôfre (%)	0,8 max.	0,4 max
Valor de Coqueificação (%)	60 min	50 min
Cinzas (%)	0,25 - 0,5 max	0,25 - 0,4 max
Densidade Real ( g/cm <sup>3</sup> )	1,315 min	1,280 min
Na ( ppm )	200 - 400 max	-
Fe ( ppm )	500 max	-
Destilados ( T ≤ 350 °C )	4 % max	-
β Resina (%)	22 min	-
Mesofase (%)	2 max	-

Fonte: Petrobras

As experiências foram acompanhadas de análises das amostras obtidas, com maior ou menor detalhamento, levando-se em consideração os métodos de caracterização físico-químicos, tais como: ponto de amolecimento (PA), insolúveis em tolueno (IT), insolúveis em quinolina (IQ), valor de coqueificação ( VC ) e cinzas.

A execução da pesquisa envolveu um número maior de experimentos do que o originalmente previsto, o que possibilitou a determinação de algumas das condições favoráveis ao processamento do óleo decantado, a serem aplicadas na obtenção dos piches de petróleo.

## 5.2 Características da Matéria-Prima

A matéria-prima utilizada nesta pesquisa foi o *óleo decantado* fornecido por duas refinarias da Petrobras, provenientes das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido - FCC. As matérias-primas estavam acondicionadas em tambores de 200 litros de capacidade, sendo codificados em função da procedência, ou seja, Refinaria A e B.

O óleo decantado, sendo uma das correntes menos nobres da fracionadora principal, apresenta pouca flexibilidade quanto ao controle de sua qualidade, pois, por concepção de projeto, é utilizado na própria refinaria como diluente de óleo combustível, bem como matéria-prima para a produção de coque de petróleo.

Alguns fatores influenciam a qualidade do óleo decantado, tais como: a qualidade do petróleo processado que dá origem à fração destinada à unidade de FCC, o nível de conversão da unidade de craqueamento, o tipo de catalisador utilizado, a concepção do conversor e as condições de operação da torre de fracionamento. Portanto, observa-se, através da Tabela 5.3, que existem diferenças entre as características físico-químicas das cargas fornecidas pelas Refinarias A e B da Petrobras, devido às condições de processamento e à origem do óleo cru que originou a carga das respectivas unidades de craqueamento catalítico fluido.

**Tabela 5.3 Especificação do Óleo Decantado**

Especificação	Óleo Decantado Refinaria A	Óleo Decantado Refinaria B
Grau API	5,3	-3,0
Ponto de fluidez (°C)	30	21
Nitrogênio (ppm)	-	2.790
Enxofre (%)	0,26	1,36
Insolúvel em N-Heptano (%)	0,42	2,00
R Carbono Ramsbottom (%)	4,2	8,9
C (%)	90,2	90,8
H (%)	8,9	7,3
Cinzas (%)	0,06	0,17
Ferro (ppm)	6	17
RMN C <sup>13</sup>		
aromático (%)	63,41	73,80
saturado (%)	36,59	26,20
RMN H*		
aromático (%)	27,9	32,4
saturado-alfa (%)	24,9	31,3
saturado-beta (%)	33,2	24,5
saturado-gama (%)	14,0	11,7
<b>CROMATOGRAFIA LÍQUIDA</b>		
saturado (%)	24,92	15,30
aromático (%)	52,94	50,64
resina (%)	14,68	30,41
asfalteno (%)	0,39	3,65

Fonte: Petrobras

Em face da densidade do óleo decantado ser um indicativo do grau de aromaticidade, optou-se pela utilização do óleo decantado fornecido pela **refinaria B**, por este apresentar uma densidade relativa superior ( $\rho_B = 1,101$  ;  $\rho_A = 1,034$  ) ao da refinaria A. Reservando-se este óleo decantado, de menor densidade e aromaticidade, para pesquisas futuras como precursor de piche de petróleo.

## **5.3 Equipamentos**

### **5.3.1 Homogeneizador de Matéria-Prima**

O óleo decantado é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos de elevado peso molecular, contendo alta concentração de aromáticos polinucleados que, quando armazenado por longos períodos, faz com que ocorra a decantação das frações mais densas. Para que as experiências fossem realizadas com cargas representativas do lote, tornou-se necessário a construção de um homogeneizador, conforme é ilustrado na Figura 5.1.

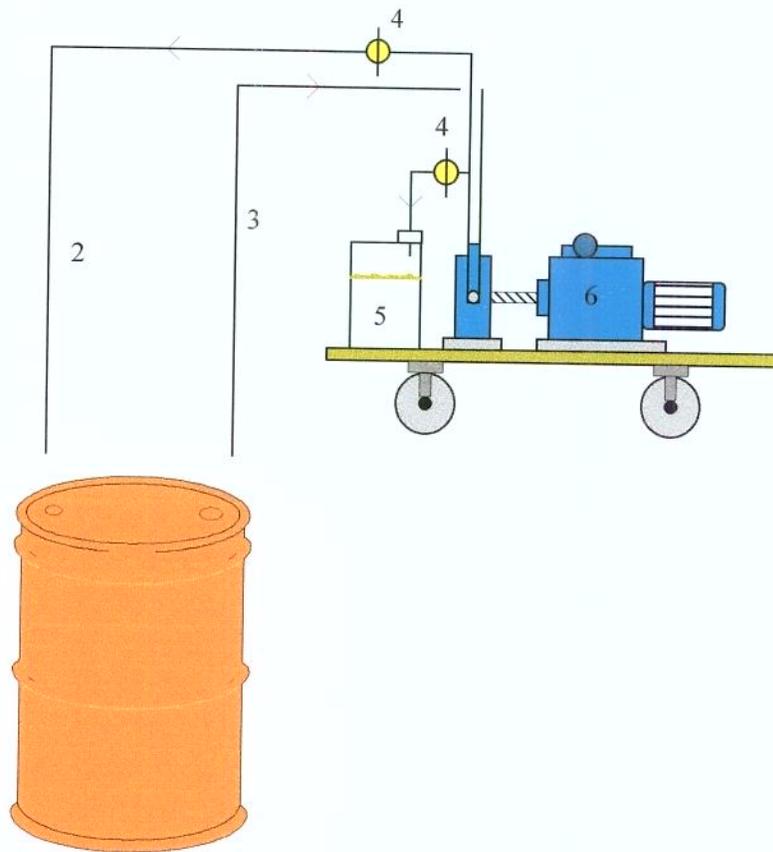
O sistema é constituído de uma bomba tipo palheta acoplada a um moto-reductor que, permite uma regulagem da vazão de sucção. O óleo decantado é succionado pela parte inferior do tambor e retornado ao mesmo recipiente pela parte superior. A continuidade deste processo por tempo determinado permite a homogeneização da matéria-prima.

### **5.3.2 Mini-Polimerizador-Destilador**

Para minimizar as dificuldades operacionais decorrentes da realização de um número elevado de experiências em escala de bancada (5 kg), optou-se pelo projeto e construção de um mini-reator, com capacidade para processar 500 g de matéria-prima.

O equipamento, conforme ilustrado na Figura 5.2, é constituído por um reator cilíndrico, em aço inoxidável, provido de um sistema de agitação acionado por um motor pneumático, possibilitando o controle da velocidade de rotação através de um tacômetro.

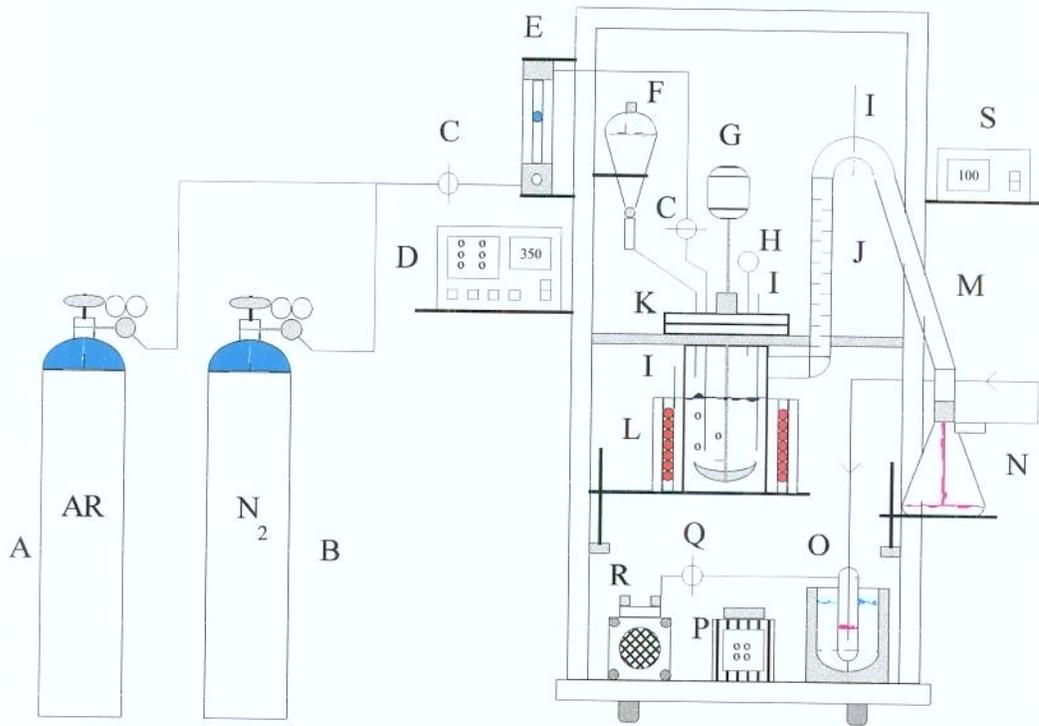
Figura 5.1 Homogeneizador da Matéria-Prima



Legenda

- |   |                        |
|---|------------------------|
| 1. Tambor de 200 litros contendo óleo decantado | 2. Retorno da bomba    |
| 3. Sucção da bomba                              | 4. Válvula esfera      |
| 5. Coletor de amostra, capacidade 2 litros      | 6. Bomba de circulação |

**Figura 5.2 Mini- Polimerizador-Destilador**



**Legenda**

- |   |   |
|---|---|
| A Cilindro de Ar Comprimido   | B Cilindro de Nitrogênio                          |
| C Válvula agulha  | D Indicador de Temperatura                        |
| E Rotâmetro, 0 a 1000 cm <sup>3</sup> /min.   | F Funil de adição, 500 ml                         |
| G Agitador pneumático   | H Manovacuômetro, - 1 a + 4 kgf / cm <sup>2</sup> |
| I Termopar tipo K   | J Coluna de destilação                            |
| K Reator em aço inoxidável, com selo mecânico refrigerado a água, capacidade 500 ml | L Cinta de aquecimento, 1300 W / 127 V            |
| M Condensador   | N Coletor de destilados, kitassato 500 ml         |
| O Trap de vidro pyrex   | P Variador de voltagem, 0 a 127 V                 |
| Q Válvula esfera  | R Bomba de vácuo                                  |
| S Controlador-programador de temperatura  |   |

O calor necessário ao processo é cedido através de uma cinta de aquecimento de 1300 W/127 V, interligada a um programador e controlador de temperatura, permitindo assim, um controle acurado das taxas de aquecimento e dos tempos de residência.

Este equipamento, bastante versátil na sua concepção, permite a realização de experiências de tratamento térmico, destilação à pressão atmosférica, sob fluxo de nitrogênio, ou destilação a vácuo. O mini-polimerizador foi utilizado preferencialmente na etapa do processo oxidativo.

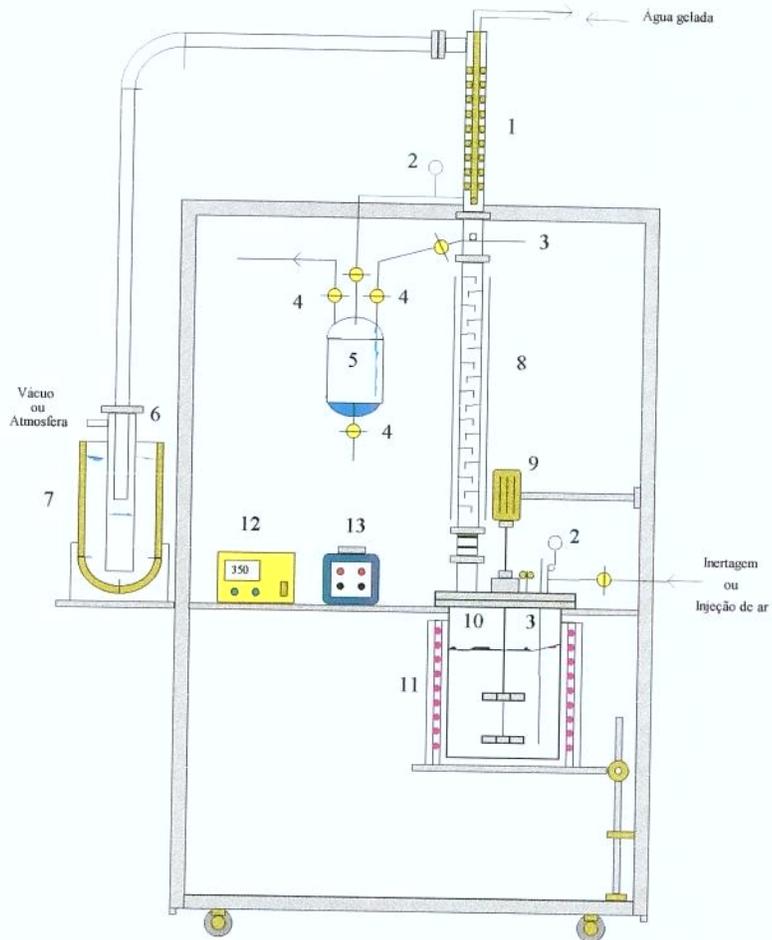
### **5.3.3 Polimerizador-Destilador de Bancada**

O polimerizador-destilador é um reator descontínuo ou de batelada, projetado para estudar as condições operacionais dos processos de tratamento térmico, destilação e oxidação dos produtos intermediários, até atingir a especificação desejada para os piches de petróleo com características aglomerante ou impregnante.

O reator descontínuo é um dispositivo de simples adaptação aos laboratórios de pesquisa, necessitando de pouco equipamento ou instrumentação auxiliar. Assim, torna-se o instrumento preferido na obtenção dos resultados experimentais. Nas experiências realizadas em escala de laboratório esse tipo de reator apresenta a vantagem de exigir pequeno custo de instrumentação e por apresentar flexibilidade de operação, ou seja, abertura e fechamento rápido. Entretanto, apresenta desvantagens como: elevado custo de operação, demora na descarga, limpeza e carga das matérias-primas, e deficiência no controle de qualidade do produto final.

Ao iniciar os trabalhos experimentais verificou-se que o polimerizador-destilador de bancada, Figura 5.3, com capacidade para processar 5,0 kg de matéria-prima (óleo decantado), deveria sofrer modificações para que tornasse viável a sua utilização na realização das experiências previstas no plano de trabalho, Tabela 5.1.

**Figura 5.3 Polimerizador-Destilador de Bancada**



**Legenda**

- |   |   |
|---|---|
| 1. Condensador de refluxo               | 2. Vacuômetro, 0 a 76 cm Hg             |
| 3. Termopar, tipo K                     | 4. Válvula                              |
| 5. Coletor de destilados                | 6. Trap em aço inoxidável               |
| 7. Dewar, vidro pyrex                   | 8. Coluna de destilação                 |
| 9. Agitador mecânico                    | 10. Reator em aço inox., cap. 10 litros |
| 11. Manta de aquecimento, 4200 W / 127V | 12. Indicador de temperatura            |
| 13. Variador de voltagem, 0 a 127V      |   |

Dessa forma, foram realizadas várias adaptações no destilador-polimerizador, tais como melhoria no sistema de agitação e aquecimento, controle de temperatura, sistema de vácuo, injeção de atmosfera inerte e oxidante, isolamento térmico, coleta de destilados, refrigeração das frações destiladas, etc.

Soluções para estes problemas, fizeram com que a equipe responsável pelo desenvolvimento da pesquisa trabalhasse simultaneamente na construção e adaptação do destilador-polimerizador de bancada, resultando em duas versões finais, que são indicadas pelas Figuras 5.4 e 5.5.

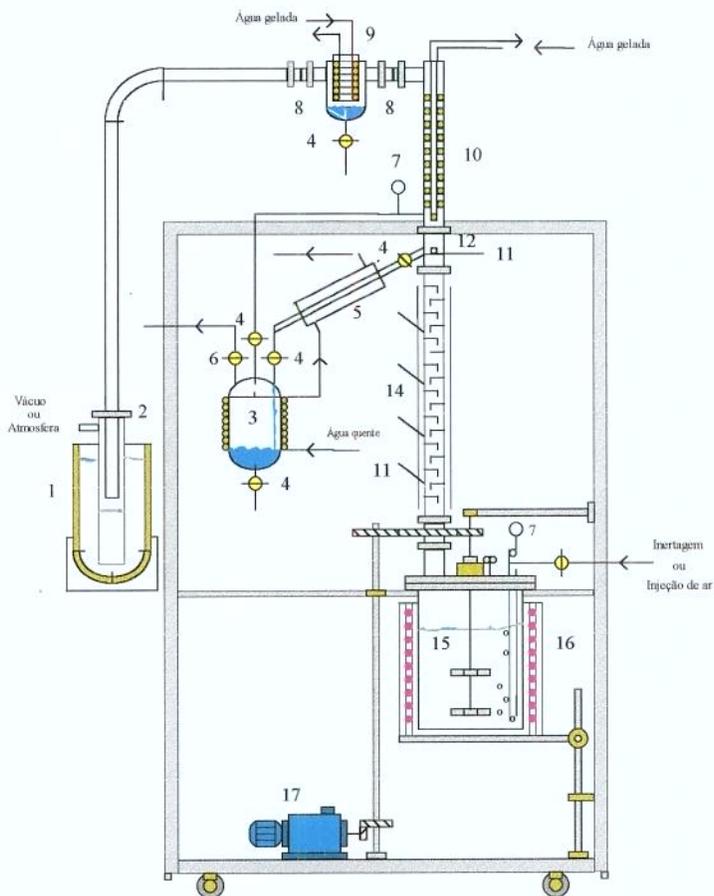
O polimerizador-destilador possui um reator cilíndrico, em aço inoxidável, com diâmetro interno de 190 mm e altura de 360 mm, apresentando um volume útil de 10 litros, aproximadamente. O reator fica totalmente envolvido por uma cinta de aquecimento elétrica, que possui uma potência de 10 kW ( 220 V ).

No espaço existente entre a parede externa do reator e a parede interna da cinta de aquecimento foi inserido um termopar, que está interligado a um controlador e programador de temperatura, que permite o controle da temperatura de processo, da taxa de aquecimento e do tempo de residência.

A homogeneização da carga é realizada através de um agitador mecânico, cuja haste possui duas palhetas retangulares inclinadas, acoplada através de um sistema de transmissão, a um moto-redutor que, permite uma regulagem da velocidade de rotação.

O injetor de nitrogênio, instalado no flange do reator, tem como finalidade manter a atmosfera interna inerte, e de auxiliar a saída dos voláteis, através de arraste durante a etapa de destilação à pressão atmosférica. A vazão de nitrogênio é controlada através de um rotâmetro, que permite uma vazão de até 1.000 N ml / min.

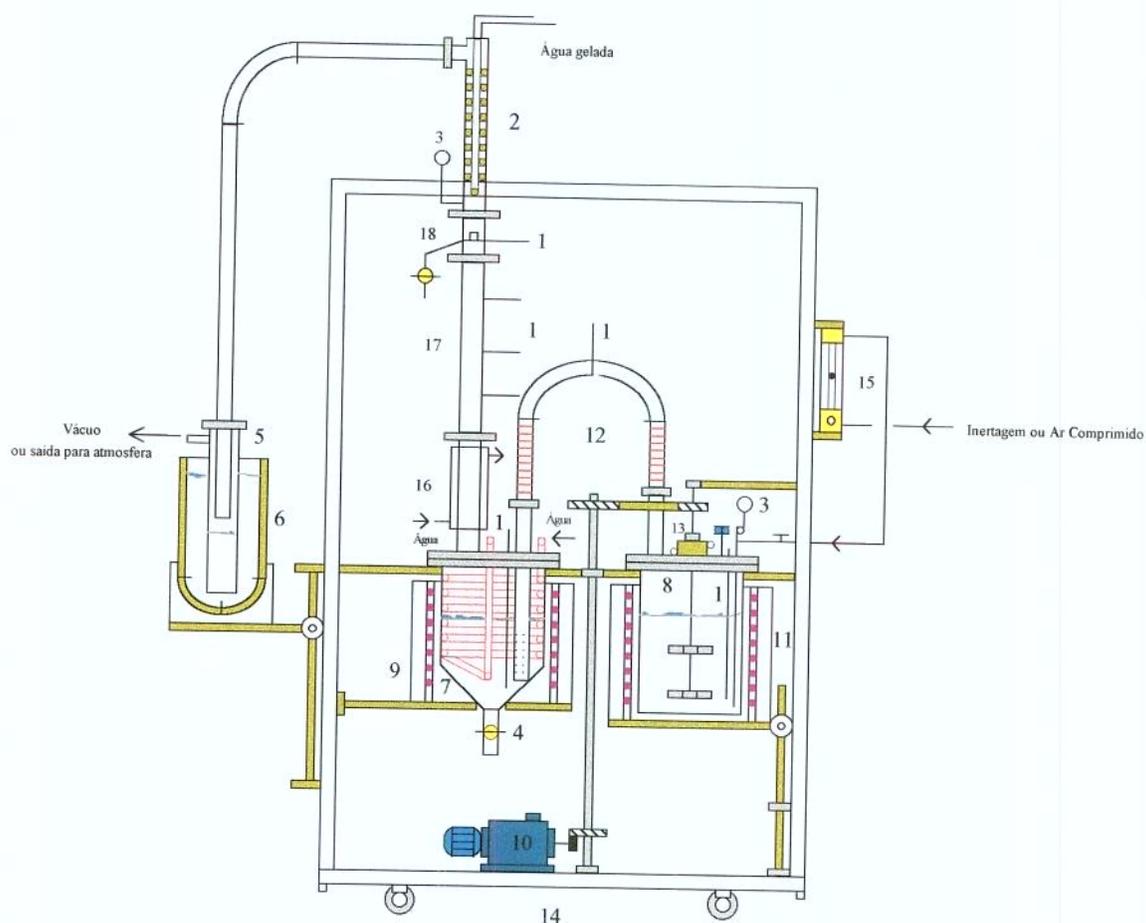
**Figura 5.4 Polimerizador-Destilador de Bancada- Versão 1**



**Legenda**

- |   |                                    |
|---|------------------------------------|
| 1. Dewar, vidro pyrex   | 2. Trap em aço inoxidável          |
| 3. Coletor de destilados  | 4. Válvulas esferas                |
| 5. Condensador de destilados  | 6. Válvula agulha                  |
| 7. Vacuômetro, 0 a 76 cm Hg   | 8. Junta de expansão               |
| 9. Dewar em aço inoxidável  | 10. Condensador de refluxo         |
| 11. Termopar, tipo K  | 12. Cabeça de coluna de destilação |
| 13. Isolamento térmico  | 14. Coluna de destilação           |
| 15. Reator Cilíndrico, aço inoxidável, capacidade 10 litros, provido de selo mecânico |                                    |
| 16. Cinta de Aquecimento, 10 KW / 220V  | 17. Moto-reductor                  |

**Figura 5.5 Polimerizador-Destilador de Bancada - Versão 2**



**Legenda**

- |  |  |
|--|--|
| 1. Termopar tipo K   | 2. Condensador de refluxo                  |
| 3. Vacuômetro, 0 - 76 cm Hg  | 4. Válvula esfera                          |
| 5. Trap, aço inox. 304, cap. 1,5 litros                                  | 6. Dewar, vidro pyrex, capac. 4,5 litros   |
| 7. Coletor de destilados, capac. 7,0 litros                              | 8. Reator, aço inox. 304, capac. 10 litros |
| 9. Manta de aquecimento, 425 W / 127 V                                   | 10. Moto-variador de velocidade            |
| 11. Manta de aquecimento, 10 KW / 220 V                                  | 12. Cinta de aquecimento, 70 W / 127 V     |
| 13. Selo mecânico refrigerado a água                                     |  |
| 14. Destilador-polimerizador, dimensões 800 x 900 x 1900 mm              |  |
| 15. Rotâmetro N2 / Ar Comprimido, escala 0 a 1000 cm <sup>3</sup> / min. |  |
| 16. Condensador Refrigerado a água                                       | 17. Coluna de Destilação com pratos        |
| 18. Cabeça de Coluna de Destilação                                       |  |

#### 5.4 Descrição do Processo

Após a homogeneização da matéria-prima contida no tambor de 200 litros, **Refinaria B**, retirou-se uma amostra representativa do lote, para a realização dos ensaios previstos no plano de trabalho, Tabela 5.1, utilizando-se cargas de 5 kg de óleo decantado. Os fluxogramas das principais rotas de obtenção de piches de petróleo a partir do processamento do óleo decantado são indicados nas Figuras 5.6 e 5.7.

**Figura 5.6 Fluxograma do Processo de Destilação e Oxidação**

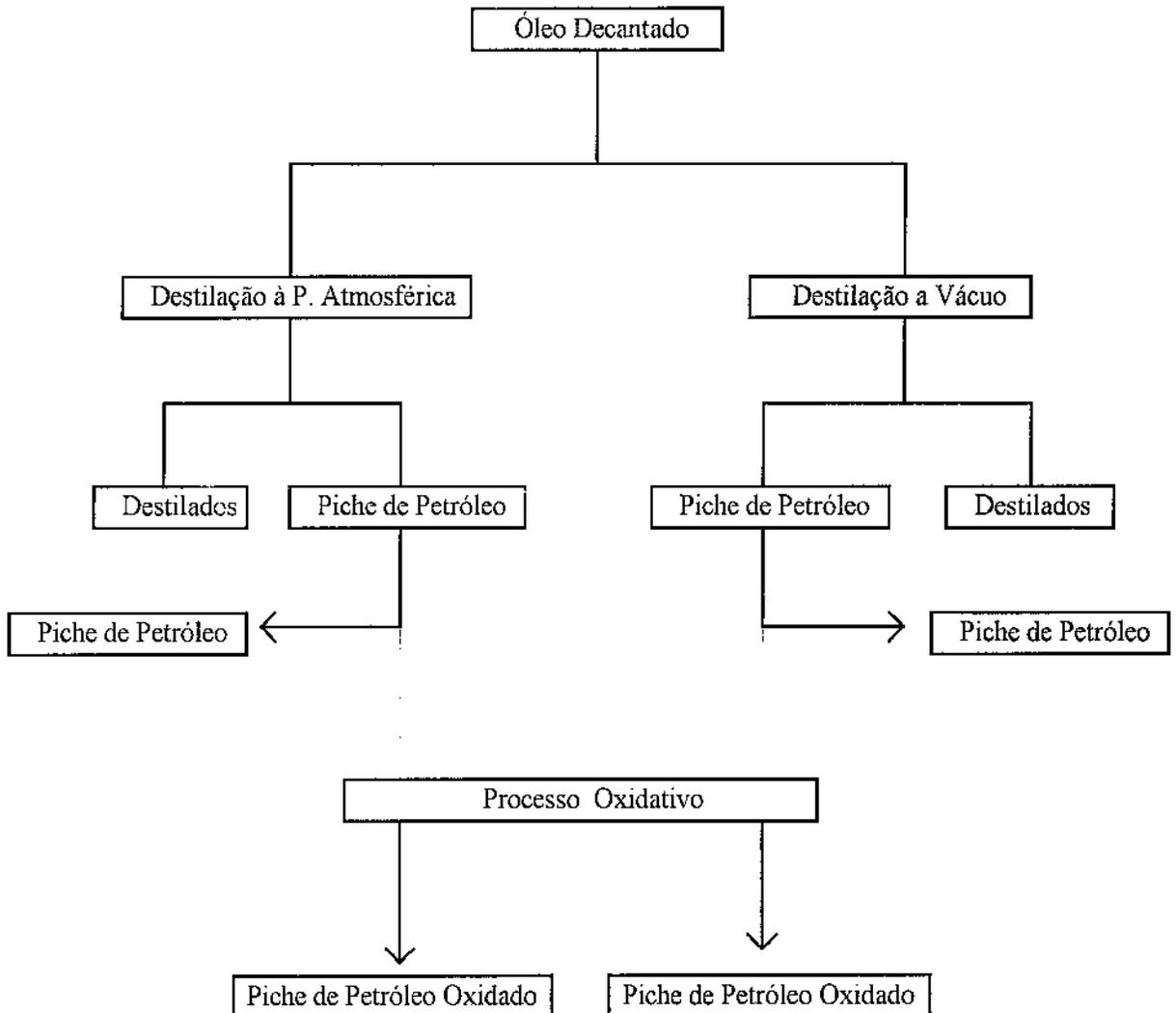
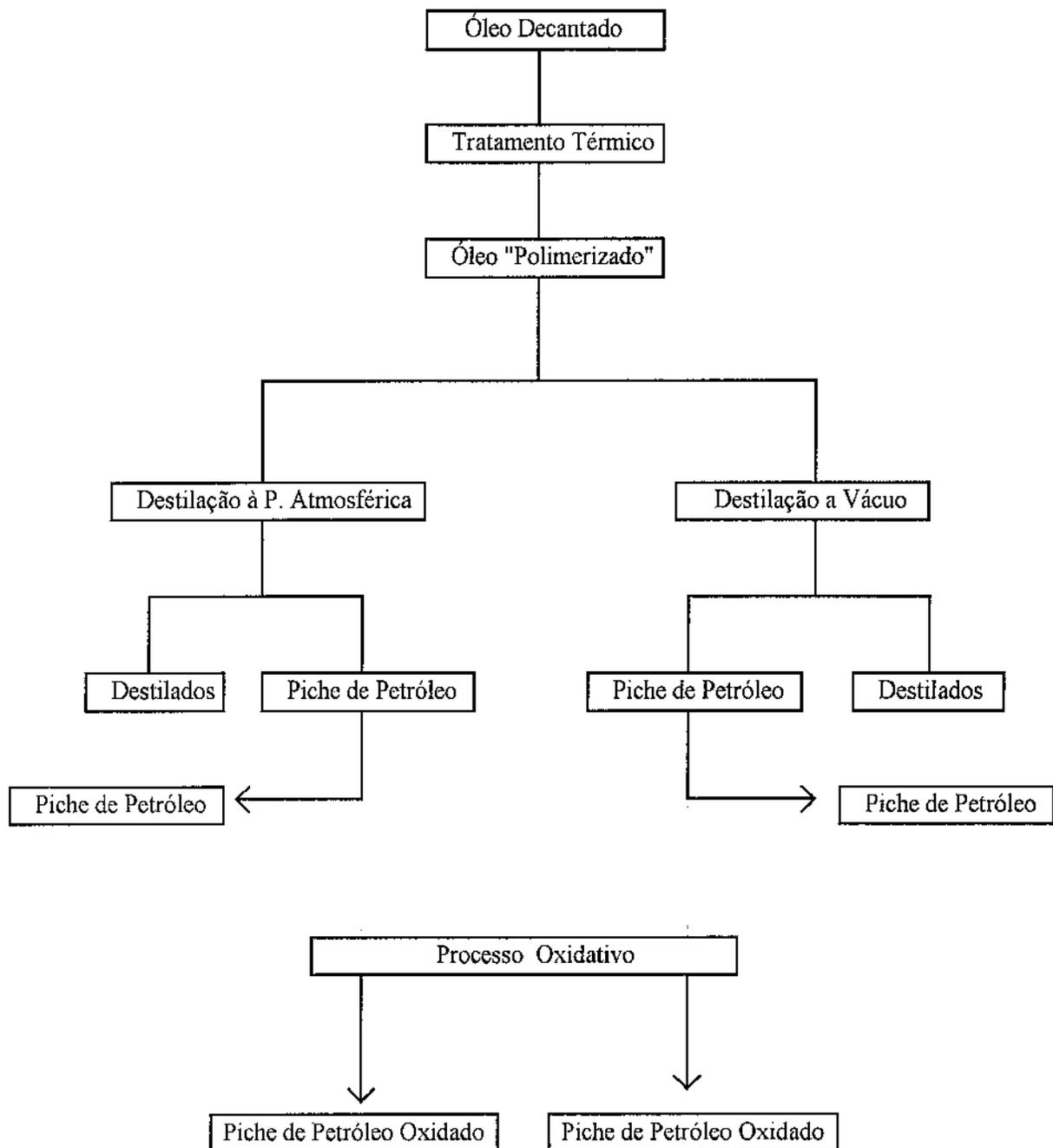


Figura 5.7 Fluxograma do Processo Térmico-Destilação e Oxidativo



### 5.4.1 Tratamento Térmico

A primeira etapa do processamento do óleo decantado consistiu no estudo das condições de tratamento térmico à pressão atmosférica sob atmosfera inerte. O processo tem início com o aquecimento progressivo da carga a uma dada taxa de aquecimento, sob agitação mecânica e fluxo de nitrogênio.

A temperatura é elevada ao máximo possível, onde moléculas menores instáveis sob o efeito da temperatura unem-se umas as outras para formar substâncias de elevado peso molecular, através de reações de polimerização por condensação de hidrocarbonetos aromáticos.

A temperatura de tratamento térmico está limitada ao ponto de ebulição das substâncias líquidas que se encontram no óleo decantado, apresentando diferentes volatilidades. Logo, para uma dada pressão existe uma temperatura na qual uma dada mistura de líquidos começa a ferver. Esta temperatura é função da composição do líquido e do vapor que encontram-se em equilíbrio de fases, bem como da pressão do sistema.

Buscava-se através desta etapa a determinação da influência da temperatura no processo de tratamento térmico do óleo decantado, visando a maximização na produção de piche de petróleo com ponto de amolecimento elevado.

A programação inicial previa a realização de ensaios com temperaturas na faixa de 350° a 450°C, sem a retirada prévia das frações voláteis, mas verificou-se experimentalmente que temperaturas superiores a 370°C não poderiam ser atingidas na prática, face à temperatura de ebulição das frações mais leves contidas no óleo.

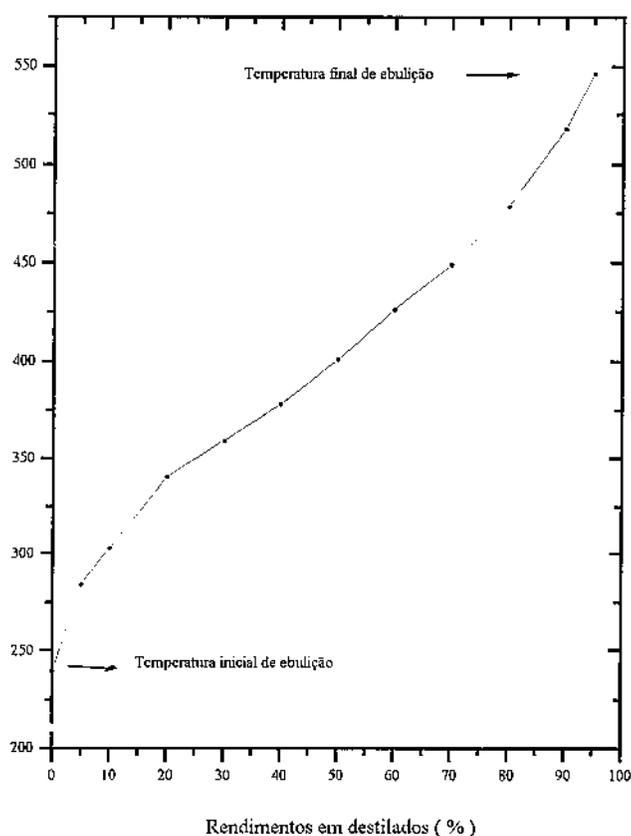
A análise do gráfico da Figura 5.8, que representa a temperatura de ebulição em função do rendimento em destilados, vem a confirmar a limitação da temperatura de tratamento térmico. Verifica-se que, na destilação simulada de uma amostra de óleo decantado, com temperatura inicial de ebulição de 240°C, as temperaturas de 360°C,

400°C e 450°C somente podem ser atingidas mediante a destilação de 30%, 50% e 70%, respectivamente, das frações contidas inicialmente no óleo decantado.

Logo, tratamentos térmicos à temperaturas superiores a 370°C, sem a remoção das frações leves, podem ser realizados em reatores pressurizados, onde a temperatura de ebulição será tanto maior quanto maior for a pressão do sistema.

Figura 5.8 Curva de Destilação Simulada do Óleo Decantado - REPLAN  
Norma ASTM D 2887-84

Temperatura de Ebulição (°C)



Fonte: Petrobras

Cabe ressaltar que a elevação da temperatura de tratamento térmico tem um limite acima de 370°C e, dependendo do tempo de residência da carga e dos teores de hidrocarbonetos aromáticos polinucleados, começa a haver craqueamento térmico das moléculas de elevado peso molecular, originando a formação de coque de petróleo e despreendimento de gases.

A probabilidade da formação de coque em óleos decantados de grau API negativos é maior que a de óleos extremamente leves, porque os teores de aromáticos polinucleados destes óleos mais pesados são maiores.

Temperaturas elevadas ( 350° a 450°C ) são prejudiciais ao processo de obtenção de piche de petróleo, ocasionando um aumento no teor de insolúveis e no valor de coqueificação, conforme resultados de caracterização das amostras P<sub>4</sub> ,....e P<sub>8</sub> , indicados na Tabela 5.7.

Aliado a este fato, tratamentos térmicos por longos intervalos de tempo, nesta faixa de temperatura, favorecem o crescimento e a coalescência das esferas de mesofase, as quais são prejudiciais às propriedades dos piches de petróleo, de interesse nesta pesquisa. A presença de esferas de mesofase diminui a propriedade de molhabilidade do piche, durante o processo de produção dos eletrodos.

Da análise dos resultados indicados na Tabela 5.4 pode-se destacar que os ensaios realizados em temperaturas inferiores à 400°C permitiram operar o reator em condições de refluxo total, sem ocasionar um volume excessivo de vaporizados. Isto possibilitou a vaporização das frações mais leves e a separação em duas correntes: uma constituída de frações vaporizadas, que sobem em direção ao topo da coluna, e outra líquida, que desce em direção ao fundo, retornando ao reator em contato com a carga aquecida, aumentando a probabilidade das reações de polimerização.

#### **5.4.2 Destilação**

A segunda etapa consistiu em efetuar a volatilização e a remoção de frações leves não reagidas e oriundas do processo de tratamento térmico, através da destilação à pressão atmosférica ou sob vácuo.

Além dessas amostras “pré-polimerizadas”, foram também realizadas destilações com a utilização do óleo decantado no estado bruto. As condições de destilação mais relevantes e as respectivas amostras geradas nesta etapa são apresentadas na Tabela 5.5.

**Tabela 5.4 Condições do Processo de Tratamento Térmico**

Condições de Tratamento Térmico	Amostras Obtidas			
	OD	OD	OD	OD
<b>Carga Inicial</b> ( óleo decantado )	OD	OD	OD	OD
Temperatura Média (°C)	350±5	360±5	360±5	400±5
V. Média Aquecic. (°C / min.)	1,5	1,5	5,0	5,0
Tempo de Residência ( min. )	100	90	360	360
Vazão de Nitrogênio ( ml/min. )	55	120	120	670
Rendimentos Óleo Polimerizado (%)	98,0	98,0	98,0	68,5
Destilados (%)	0	0	0	31,5
<b>Produto Final</b> ( óleo polimerizado )	<b>P<sub>1</sub></b>	<b>P<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>3</sub></b>	<b>P<sub>4</sub></b>
Equipamento	Fig. 5.2	Fig. 5.3	Fig. 5.4	Fig. 5.5
Ponto de Amolecimento (°C)	*	*	*	*

Carga Inicial ( óleo decantado )	OD	OD	OD	OD
	Temperatura Média (°C)	400±5	425±5	425±5
V. Média Aquecic. (°C / min.)	4,0	3,0	3,0	4,0
Tempo de Residência ( min. )	120	60	120	45
Vazão de Nitrogênio ( ml/min. )	730	1000	700	565
Rendimentos Óleo Polimerizado (%)	63,0	31,0	33,0	25,0
Destilados (%)	37,0	65,0	63,0	71,0
<b>Produto Final</b> ( óleo polimerizado )	<b>P<sub>5</sub></b>	<b>P<sub>6</sub></b>	<b>P<sub>7</sub></b>	<b>P<sub>8</sub></b>
Equipamento	Fig. 5.5	Fig. 5.5	Fig. 5.5	Fig. 5.5
Ponto de Amolecimento (°C)	< 30	93	>115	>125

Obs.: \* Amostra no estado líquido à temperatura ambiente ( 25°C)

OD - Óleo decantado ; P<sub>n</sub> ( n = 1, ..., 8 ) - Óleo polimerizado

#### 5.4.2.1 Destilação a Vácuo

Nesta operação a carga “polimerizada” foi aquecida progressivamente sob pressão reduzida e agitação mecânica, até à temperatura máxima de destilação imposta pelo craqueamento térmico dos hidrocarbonetos pesados.

**Tabela 5.5 Condições do Processo de Destilação a Vácuo**

Condições da Destilação	Amostras Obtidas				
Carga ( óleo polimerizado )	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>
1° Patamar					
Temperatura Média (°C)	230±5	300±5	290±5	320±5	320±5
V. Média Aquecic. (°C / min.)	1,0	1,0	4,0	4,0	5,0
Tempo de Residência ( min.)	60	60	80	110	110
2° Patamar					
Temperatura Média (°C)	295±5	380±5	315±5	-	-
V. Média Aquecic. (°C / min.)	2,0	2,5	2,5	-	-
Tempo de Residência ( min.)	60	55	30	-	-
3° Patamar					
Temperatura Média (°C)	320±5	-	-	-	-
V. Média Aquecic. (°C / min.)	0,5	-	-	-	-
Tempo de Residência ( min.)	120	-	-	-	-
Pressão ( mm Hg abs.)	70	35	40	20	30
Rendimentos Piche (%)	34,0	24,0	65,0	34,0	33,5
Destilados (%)	66,0	73,0	35,0	60,0	60,5
<b>Produto Final ( piche de petróleo )</b>	<b>PP<sub>1</sub></b>	<b>PP<sub>2</sub></b>	<b>PP<sub>3</sub></b>	<b>PP<sub>4</sub></b>	<b>PP<sub>5</sub></b>
Ponto de Amolecimento (°C)	60	70	< 30	120	110
Equipamento	Fig.5.2	Fig.5.3	Fig.5.4	Fig.5.5	Fig.5.5

Obs.: PP<sub>n</sub> ( n = 1,...,5 ) - Piche de Petróleo

Em uma destilação, quanto maior a temperatura da carga e menor a pressão a que ela está submetida, maior será a porcentagem vaporizada. Portanto, para se obter maior porcentagem de vaporizados reduziu-se a pressão do sistema ao máximo possível, visando o abaixamento da temperatura de ebulição, minimizando a decomposição térmica do produto de fundo.

Algumas destilações foram realizadas com patamares de temperatura visando a volatilização lenta das frações, visto que velocidades de aquecimento excessivas geram um volume maior de vaporizados, com conseqüente aumento do refluxo interno. Este volume de vaporizado fica limitado pela capacidade do condensador de refluxo e pelo volume interno da coluna de destilação.

A separação das frações vaporizadas em cortes de temperatura de ebulição não foi realizada, pois não era de importância para o desenvolvimento da pesquisa. Recolheu-se as frações mais leves no topo da coluna de destilação e, como resíduo de fundo, obteve-se o *piche de petróleo*.

#### **5.4.2.2 Destilação à Pressão Atmosférica**

No processo de destilação à pressão atmosférica, exigiu-se condições mais severas de aquecimento, devido a baixa volatilidade das frações mais pesadas contidas no óleo decantado. Esta apresentou um grau de complexidade crescente em função da quantidade de carga processada e das características da unidade de destilação. Este tipo de destilação necessitou de uma maior vazão de nitrogênio, a fim de promover a redução da pressão parcial dos hidrocarbonetos, facilitando a vaporização.

Esta prática é comum nas refinarias de petróleo, onde injeta-se vapor no fundo da coluna de destilação atmosférica, promovendo o arraste das frações leves do produto de fundo, reduzindo a temperatura necessária a vaporização da carga, devido ao abaixamento da pressão parcial dos hidrocarbonetos, conforme a Lei de Dalton.

Durante esta etapa foi efetuada a retirada de cortes laterais na base da coluna de destilação, onde concentra-se a maior parte das frações pesadas. Caso contrário seria impossível promover a destilação destas frações, ocasionando um baixo rendimento na destilação.

Cabe ressaltar que este processo apresenta uma maior tendência à decomposição térmica do produto de fundo, face à temperatura excessiva na parede interna da cinta de aquecimento, que pode atingir temperaturas ao redor de 480°C. Estas condições operacionais são críticas para o processo, pois a carga deve ser aquecida ao redor de 450°C para promover a volatilização das frações de elevado peso molecular.

A agitação no interior do reator deve ser a melhor possível, a fim de evitar a formação de camada em escoamento laminar, que tenderá a se polimerizar sob a influência da temperatura, originando a deposição de coque nas paredes internas do reator.

Um outro fator de importância é o tempo de residência da carga processada à altas temperaturas, que deve ser o menor possível, para que não ocorra a decomposição térmica dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleados.

Deve-se ressaltar que existe a probabilidade de ocorrência de craqueamento térmico de frações voláteis, liberadas durante o processo de destilação descontínua, à medida que estas passam através da zona livre do reator. Este problema pode ser minimizado com a implantação de zonas de aquecimento diferenciadas, em função do nível da carga durante o período de destilação.

### **5.4.3 Oxidação**

A última etapa do plano de trabalho referiu-se ao processo de oxidação, que teve como objetivo a modificação de algumas das características físico-químicas básicas dos piches obtidos, como o ponto de amolecimento e os teores de insolúveis, possibilitando o ajuste dos seus valores em função das especificações, para aplicações específicas.

Nesta etapa, amostras de piche de petróleo foram tratadas térmicamente em atmosfera oxidante (ar sintético 20% O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>), em condições previamente estabelecidas, conforme indicadas na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6 Condições do Processo Oxidativo**

Condições da Oxidação	Amostras Obtidas			
<b>Carga Inicial</b> ( piche de petróleo )	PP <sub>1</sub>	PP <sub>2</sub>	PP <sub>2</sub>	PP <sub>2</sub>
Temperatura Média (°C)	360±5	375±5	312±5	370±5
V. Média Aquecic. (°C / min.)	2,0	2,7	3,0	2,5
Tempo de Residência ( min.)	240	270	360	240
Vazão de ar ( litros/h.kg )	32,5	61,0	66,0	72,0
Rendimento Piche (%)	98,0	98,0	97,0	98,0
<b>Produto Final</b>	<b>PP<sub>1</sub>O<sub>1</sub></b>	<b>PP<sub>2</sub>O<sub>1</sub></b>	<b>PP<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>PP<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Ponto de Amolecimento (°C)	80	120	115	130

<b>Carga Inicial</b> ( piche de petróleo )	PP <sub>3</sub>	PP <sub>3</sub>	PP <sub>4</sub>	PP <sub>5</sub>
Temperatura Média (°C)	235±5	240±5	230±5	230±5
V. Média Aquecic. (°C / min.)	3,8	4,8	3,0	4,2
Tempo de Residência ( min.)	240	480	360	360
Vazão de ar ( litros/h.kg )	65,0	65,0	60,0	60,0
Rendimento Piche (%)	97,0	96,0	99,0	99,0
<b>Produto Final</b>	<b>PP<sub>3</sub>O<sub>1</sub></b>	<b>PP<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>PP<sub>4</sub>O<sub>1</sub></b>	<b>PP<sub>5</sub>O<sub>1</sub></b>
Ponto de Amolecimento (°C)	< 30	< 30	125	115
Equipamento	Figura 5.2			

Obs.: PP<sub>n</sub> O<sub>m</sub> - Piche de Petróleo Oxidado

## 5.5 Métodos Analíticos

De acordo com as necessidades de cada ensaio, as amostras intermediárias e finais de piche de petróleo foram caracterizadas através de técnicas analíticas disponíveis no Laboratório de Combustíveis Alternativos, tais como: determinação do ponto de amolecimento, teor de insolúveis em quinolina, insolúveis em tolueno, cinzas e determinação do valor de coqueificação.

### **5.5.1 Determinação do Ponto de Amolecimento ( PA )**

Para a determinação do ponto de amolecimento em piches, empregou-se o método Anel e Bola ( Norma: Projeto ABNT 01:210.01-006 ), aprovado e em fase de publicação pela ABNT. Esta norma prescreve o método para a determinação da temperatura de amolecimento do piche, na faixa compreendida entre 30° e 157°C.

Os piches de petróleo e de alcatrão de hulha não possuem um ponto de fusão definido, eles passam por um estado de transição vítrea, antes de se tornarem um líquido viscoso.

### **5.5.2 Determinação do Teor de Insolúveis em Quinolina ( IQ )**

A determinação do teor de insolúveis em quinolina é aplicada para caracterizar os piches quanto à presença de substâncias de elevado peso molecular ( > 2000 g / mol ). Para a execução desta análise, empregou-se o método gravimétrico prescrito pelo projeto de norma ABNT 01:210.01-002.

Neste método a fração do piche de petróleo que é insolúvel em quinolina, é retida em um filtro de microfibras de vidro ( porosidade de 1,2 µm ), após a digestão da amostra em quinolina a quente. O resíduo insolúvel é lavado no próprio filtro com tolueno e acetona, seco e pesado.

### **5.5.3 Determinação do Teor de Insolúveis em Tolueno ( IT )**

Para a determinação do teor de insolúveis em tolueno, empregou-se o método gravimétrico prescrito pelo projeto de norma ABNT 01:210.01-003. Neste método analítico, a fração do piche que é insolúvel em tolueno ( peso molecular > 1000 g/mol ), é retida em um filtro de microfibras de vidro ( porosidade de 1,2 µm ), após a digestão da amostra em tolueno a quente. O resíduo insolúvel é lavado com acetona, seco e pesado.

#### **5.5.4 Teor de Resina $\beta$**

O teor de resina  $\beta$  em uma amostra de piche, refere-se à fração insolúvel em tolueno e solúvel em quinolina. A sua determinação é efetuada por cálculo, subtraindo-se do teor de insolúveis em tolueno os insolúveis em quinolina, e o resultado expresso em % de resina  $\beta$ .

#### **5.5.5 Valor de Coqueificação ( VC )**

Este método gravimétrico de análise é aplicado para a determinação do valor de coqueificação em piche, foi realizado de acordo com o projeto de norma ABNT 01:210.01-005.

#### **5.5.6 Teor de Cinzas**

Este método analítico gravimétrico é aplicado para a determinação do teor de cinzas em amostras de piche e alcatrões, foi realizado de acordo com o projeto de norma ABNT 01:210.01-004.

### **5.6 Resultados e Discussão**

#### **5.6.1 Caracterização dos Óleos Polimerizados**

Os resultados analíticos das amostras geradas no processo de tratamento térmico do óleo decantado, são apresentados na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7 Caracterização das Amostras “Polimerizadas”**

Caracterização	Amostras Obtidas						M. Prima
Produto Final	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>6</sub>	P <sub>7</sub>	P <sub>8</sub>	OD
Análise					**	**	
PA (°C)	*	*	< 30	93	>115	>125	*
IT (%)	0,1	2,1	1,0	21,0	38,0	39,0	0,1
IQ (%)	< 0,1	0,1	< 0,1	4,5	19,0	17,0	< 0,1
β Resina (%)	< 0,1	2,0	< 1,0	16,5	19,0	22,0	< 0,1
VC (%)	10,0	23,0	19,0	49,0	60,0	62,0	9,0
Cinzas (%)	0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,1

Obs.: \* Amostra no estado líquido à temperatura ambiente ( 25°C)

\*\* “fusão” parcial da amostra, devido a heterogeneidade da amostra.

\*\*\* amostras P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub> não analisadas

De acordo com a Tabela 5.7, pode-se tecer as seguintes considerações:

- os baixos teores de insolúveis em quinolina e tolueno, da amostra P<sub>3</sub>, mostram que o óleo decantado quando tratado termicamente a 360°C durante 6 horas, apresentou características similares às do óleo inicial ( OD ). Indicando que as reações de polimerização não ocorreram nestas condições;

- os valores de IT e IQ para os óleos tratados termicamente a 400°C, amostras P<sub>4</sub> e P<sub>5</sub> , com tempos de residência de 360 e 120 minutos respectivamente, mostram que os óleos se encontram em um estágio inicial de polimerização.

Deve-se ressaltar, que uma parte das frações mais leves dos respectivos óleos, foram destiladas durante o tratamento térmico, aumentando a concentração dos materiais insolúveis nos óleos “polimerizados”;

- ainda na Tabela 5.7, observa-se, os altos teores de insolúveis em quinolina e tolueno, além do elevado ponto de amolecimento e do valor de coqueificação, para as amostras ( P<sub>7</sub> e P<sub>8</sub> ) oriundas de tratamentos térmicos a 425° e 445°C, com tempos de residência de 120 e 45 minutos, respectivamente.

Indicando a ocorrência, provavelmente, de reações de craqueamento térmico das frações mais pesadas, associada à reações de polimerização, induzindo a formação de esferas de mesofase.

### 5.6.2 Caracterização dos Piches de Petróleo

Os resíduos obtidos, denominados de piches de petróleo, durante o processo de destilação a vácuo dos óleos polimerizados, foram avaliados quanto aos seus teores de insolúveis em tolueno e quinolina, além de seus valores de coqueificação e de ponto de amolecimento, conforme resultados apresentados na Tabela 5.8.

**Tabela 5.8 Caracterização das Amostras de Piche de Petróleo**

Caracterização		Amostras Obtidas			
Produto Final		PP <sub>2</sub>	PP <sub>3</sub>	PP <sub>4</sub>	PP <sub>5</sub>
Ponto de Amolecimento	( °C )	70	< 30	120	110
Insolúveis em Tolueno	( % )	2,3	0,1	6,6	4,2
Insolúveis em Quinolina	( % )	< 0,1	< 0,1	0,1	0,3
β Resina	( % )	< 2,3	< 0,1	6,5	3,9
Valor de Coqueificação	( % )	n.a	15,0	57,0	52,5
Cinzas	( % )	n.a	0,1	0,1	0,2

n.a : não analisado

De acordo com a Tabela 5.8, observa-se que o óleo polimerizado P<sub>4</sub> , quando submetido ao processo de destilação a vácuo ( 320°C; 110 minutos ), originou um piche de petróleo ( PP<sub>4</sub> ) com características físico-químicas ( PA, IT e VC ) ligeiramente superiores ao piche PP<sub>5</sub> .

É importante notar que estas amostras foram obtidas em condições similares de destilação, o que permite inferir como sendo devido, principalmente, à ocorrência de reações de polimerização durante a etapa de tratamento térmico.

Ainda na Tabela 5.8, os baixos teores de insolúveis em quinolina e tolueno, das amostras de piches obtidas no processo de destilação a vácuo, evidenciam a forte influência da pressão e da temperatura de destilação sobre as características dos piches.

A análise comparativa entre os resultados analíticos das amostras de piches de petróleo ( P<sub>6</sub>, P<sub>7</sub> e P<sub>8</sub> ) obtidas pela destilação à pressão atmosférica, e as amostras geradas no processo de destilação a vácuo ( PP<sub>4</sub> e PP<sub>5</sub> ), mostra claramente que a destilação atmosférica proporciona a formação de insolúveis ( IT e IQ ) em proporções significativamente maiores.

### 5.6.3 Caracterização dos Piches de Petróleo Oxidados

A análise dos resultados analíticos das amostras de piches de petróleo oxidados, Tabela 5.9, evidencia a possibilidade de aumento do ponto de amolecimento e do teor de insolúveis em tolueno, de um determinado piche, com o aumento da severidade das condições de oxidação. Nota-se que as reações de oxidação praticamente não ocorrem em temperaturas inferiores a 300°C.

**Tabela 5.9 Caracterização das Amostras Oxidadas**

Caracterização	Amostras Obtidas						
	PP <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	PP <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PP <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PP <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	PP <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	PP <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	PP <sub>5</sub> O <sub>1</sub>
P A (°C)	120	115	130	< 30	< 30	125	115
IT (%)	24,0	18,8	26,0	0,4	0,6	7,5	4,8
IQ (%)	0,8	0,5	0,9	< 0,1	0,1	0,4	0,4
β Resina (%)	23,2	18,3	25,1	< 0,4	0,5	7,1	4,4
V C (%)	n.a	n.a	n.a	17,0	19,0	58,0	54,0
Cinzas (%)	n.a	n.a	n.a	0,1	0,1	0,1	0,2

n.a: não analisado

Observa-se, que quando o piche apresenta baixo ponto de amolecimento (  $PP_3$  ), ou seja, apresenta-se na forma pastosa nas condições ambientes, o processo oxidativo não é capaz de modificar estas propriedades, levando-se em consideração as condições em que as experiências foram realizadas.

Na Tabela 5.9 observa-se, que não ocorre um aumento significativo no teor de insolúveis em quinolina com o processo de oxidação do piche de petróleo (  $PP_2$  ). Isto significa que pode-se ajustar o ponto de amolecimento de um determinado piche, para aplicação como impregnante, sem contudo ocasionar um aumento excessivo do teor de IQ.

Dos resultados apresentados e das análises realizadas pode-se concluir que, com apenas algumas mudanças nos parâmetros do processo oxidativo, pode-se induzir modificações significativas nas características físico-químicas dos piches de petróleo, ajustando-os nas especificações desejadas, de acordo com as áreas específicas de sua aplicação.

Os estudos realizados no presente trabalho permitem apresentar as seguintes considerações:

- Na primeira etapa do processo de obtenção de piche, que referiu-se ao estudo da influência dos parâmetros de tratamento térmico, verifica-se uma maior tendência às reações de polimerização quando da realização dos ensaios em temperaturas mais elevadas, o que justifica o aumento do ponto de amolecimento do piche obtido, após a destilação dos óleos polimerizados.

Um outro aspecto importante é o efeito do aumento da temperatura de tratamento térmico e do tempo de residência, que resultam na obtenção de piches com maior concentração de insolúveis em tolueno e em quinolina, além de um aumento significativo no valor de coqueificação.

Devido à complexidade da matéria-prima e do processo, muitas variáveis podem afetar a velocidade da reação, quanto mais soubermos sobre o que ocorre durante a etapa de tratamento térmico, quais as substâncias reagentes e como reagem, maior segurança haverá na execução da pesquisa. Isso deve incentivar a busca da elucidação de maior número possível de fatores que afetam a reação, dentro das limitações de tempo e otimização econômica dos elementos que envolvem a exploração industrial de um processo.

Neste contexto, torna-se objeto de estudos futuros a utilização de um único equipamento que seja capaz de permitir o tratamento térmico do óleo decantado sob pressão, e que permita a amostragem da carga durante o processo para o acompanhamento da evolução das reações de polimerização, através de análises instrumentais mais complexas.

- No que diz respeito às etapas de destilação e oxidação, uma análise comparativa e global dos resultados obtidos, indicam claramente que a combinação de ambas etapas corresponde, sem dúvida, a uma opção bastante favorável à produção de piches de petróleo a partir do processamento do óleo decantado.

Na destilação à pressão atmosférica, verificou-se um aumento significativo no rendimento em comparação com a destilação sob vácuo, tornando-se evidente a influência da temperatura de destilação, o que permite inferir como sendo devido principalmente à ocorrência de reações de polimerização.

Nota-se também, que nestas condições há uma tendência de formação de insolúveis em quinolina e em tolueno em proporções significativamente maiores do que nas destilações sob vácuo, cujas características são consideradas como fundamentais para os consumidores de piches.

A etapa de oxidação é de significativa importância para o ajuste final das características do piche quando os valores de ponto de amolecimento encontram-se próximos aos especificados, sem contudo aumentar significativamente a concentração de insolúveis em quinolina.

- Verifica-se que é possível obter *piches aglomerantes*, via destilação à pressão atmosférica, onde o óleo decantado é aquecido progressivamente a uma taxa de aquecimento de 3°C/min., até atingir a temperatura de 425°C, durante 60 minutos, quando cerca de 65% das frações leves são destiladas sob fluxo de nitrogênio. Obtem-se como produto de fundo o piche de petróleo ( P<sub>6</sub> ) com 31% de rendimento, apresentando características físico-químicas ( PA = 93°C, IT = 21%, IQ = 4,5%, VC = 49% ) que podem ser enquadradas dentro da especificação, Tabela 5.2, mediante processo oxidativo.

- Para o caso da produção de *piches impregnantes*, sugere-se a realização de um tratamento térmico sob refluxo total ( aproximadamente a 360°C ) durante 90 minutos, e posterior destilação a vácuo a 380°C ( 35 mm Hg abs.) durante 120 minutos. Através deste processo destila-se cerca de 75% de frações leves e, obtem-se como produto de fundo o piche de petróleo ( PP<sub>2</sub> ), com cerca de 25% de rendimento. Este piche apresenta características físico-químicas (PA=70°C, IT=2,3%, IQ<0,1%) que podem ser ajustadas mediante oxidação a 370°C sob fluxo de ar comprimido ( 60 litros/kg.h ), até atingir a especificação desejada, Tabela 5.2.

## **Capítulo 6**

### **Considerações Finais**

#### **6.1 Conclusões**

A indústria mundial do petróleo enfrenta atualmente uma acirrada competição e a crescente globalização da economia, aliada a fortes pressões ambientais, faz com que qualquer empresa já estabelecida se torne vulnerável a essa competição. Somente aqueles refinadores que conseguirem aumentar sua margem de refino através da redução de seus custos e melhoramento de sua produtividade a partir de significativos avanços tecnológicos serão capazes de atingir novo padrão competitivo.

A indústria brasileira de petróleo apresenta considerável relevância a nível mundial, é reconhecida internacionalmente por sua liderança tecnológica na produção de petróleo em águas profundas, o que viabilizou a produção de campos gigantes, especialmente o de Marlim, que produz um óleo com características peculiares, tais que seu processamento no parque de refino atual, sem modificações, acarretaria perdas de capacidade, o que levaria a uma maior importação de derivados e/ou petróleos mais adequados.

Com as tecnologias hoje disponíveis será necessário investir volumes elevados de capital para converter esses crus pesados em produtos leves, como gasolina e diesel, com melhor qualidade e que atendam as exigências ambientais cada vez mais rígidas.

Logo, a indústria nacional de refinação terá que compatibilizar o perfil de produção ao da demanda de derivados, aumentando a participação de crus nacionais e de resíduos pesados nas refinarias, expandindo a produção de diesel e reduzindo a de óleo combustível, produto de menor valor de mercado. Além de considerar as oportunidades de obtenção de produtos de maior valor agregado para destinações específicas.

Tais soluções poderão reduzir significativamente o volume de capital requerido, aumentando a margem de refinação, e conseqüentemente os lucros, resultantes em grande parte da maximização da conversão de resíduos.

Neste contexto, o aproveitamento de correntes residuais de FCC parece ser uma alternativa tecnológica atrativa, uma vez que possibilitaria a conversão de óleo decantado em produtos de maior valor comercial.

Estima-se que a produção nacional de óleo decantado seja de aproximadamente 8.000 m<sup>3</sup> / dia. Deste modo, considerando-se a conversão de toda a produção nacional, e supondo um rendimento mássico de 30%, a produção de piche de petróleo seria de aproximadamente 2.545 t/dia , além da produção de 5.600 m<sup>3</sup> /dia de derivados, que poderiam ser reprocessados nas refinarias ou comercializados como matéria-prima petroquímica, dependendo das características físico-químicas destas frações.

Cabe salientar que parte desta produção de óleo decantado têm atualmente como destino o reprocessamento nas unidades de produção de coque de petróleo, como diluente de óleo combustível e, eventualmente é comercializado na forma final, como resíduo aromático.

A indústria do alumínio primário no Brasil foi responsável em 1995 pelo consumo de 149.100 toneladas de piche de alcatrão de hulha, para uma produção primária de 1.188.100 toneladas de alumínio, mostrando um cenário alternativo para o consumo de *piche de petróleo*, desde que este apresente características físico-químicas similares ou superiores ao piche de carvão mineral , e apresente viabilidade técnico-econômica para a produção em larga escala a preços competitivos.

De acordo com os resultados obtidos nas etapas desenvolvidas no presente trabalho, pode-se concluir que:

- Os equipamentos desenvolvidos e utilizados em escala de laboratório possuem boa versatilidade operacional e são de construção simples, mas que, dentro de suas limitações, possibilitaram a determinação de algumas das condições favoráveis ao processamento do óleo decantado. Obteve-se piches de petróleo com rendimentos mássicos na faixa de 25 a 35% em relação à carga processada.

- Os resultados das análises físico-químicas mostraram que as características dos piches obtidas a partir do processo de destilação a vácuo do óleo decantado bruto ou polimerizado são as que mais se aproximam das características dos piches impregnantes. Já na destilação à pressão atmosférica os piches obtidos apresentam características aglomerantes.

- Com apenas algumas mudanças nos parâmetros de processo, pode-se induzir modificações significativas e decisivas nas características físico-químicas dos piches de petróleo, levando a definir as áreas específicas de sua aplicação. Isto possibilitará uma aplicação mais nobre para o óleo decantado, além de sua utilização como matéria-prima para a fabricação de coque de petróleo, negro de fumo e como diluente de óleo combustível .

O piche de petróleo é, pela sua característica termoplástica, um precursor de materiais carbonosos. Sua potencialidade de aplicação é, portanto, similar ao piche de alcatrão de hulha, como aglomerante e/ou impregnante na produção de anodos e blocos catódicos.

Pensa-se que do ponto de vista dos objetivos deste trabalho de tese, alcançou-se o seu objetivo final, que é analisar a possibilidade do aproveitamento alternativo de frações residuais das unidades de craqueamento catalítico, produzindo-se *piches de petróleo* com características adequadas para utilização como insumo básico das indústrias de alumínio primário.

## 6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Os estudos aqui relatados revelam a importância de se avaliar cargas de características diferentes disponíveis no parque de refino da Petrobras, bem como a utilização de novos precursores de piches de petróleo como: resíduo asfáltico e resíduo aromático.

Considera-se conveniente também, recomendar que sejam realizados estudos de tratamento térmico do óleo decantado em condições mais severas de temperatura e pressão. Torna-se necessário um acompanhamento analítico mais preciso, através da determinação de características estruturais, por meio de técnicas instrumentais complexas como: cromatografia líquida e ressonância magnética nuclear ( RMN ).

Faz-se necessária a realização de estudos no sentido de variar e otimizar as condições de tratamento térmico, destilação e oxidação, que possam vir a melhorar o rendimento e a qualidade dos piches de petróleo obtidos.

Deve-se realizar estudos de repetibilidade e reprodutibilidade dos ensaios, além da necessidade de caracterizações mais acuradas e detalhadas, a fim de se avaliar se o processo empregado no presente trabalho é o mais adequado para a transferência à unidade produtiva.

Além da possibilidade de utilização do piche de petróleo como insumo básico das indústrias de alumínio primário e siderúrgicas, existe um futuro muito mais promissor, para a pesquisa e desenvolvimento de piches de petróleo precursores de materiais carbonosos avançados ( MCA ) como: piche mesofásico e fibras de carbono.

## Referências Bibliográficas

1. Korn, S., “Produção de Resíduo Aromático em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido para Fabricação de Negro de Fumo”. Anais do III Congresso Brasileiro de Petroquímica, Rio de Janeiro, 1984.
2. SHREVE, R. N., Jr., J.A.B. Indústria de processos químicos. 4.ed., Guanabara Dois, 1977. Cap. 37: Retinação do petróleo, p.583-614.
3. FURTADO, A., MULLER, N. “Estudo da Competitividade da Indústria Brasileira”. Nota Técnica Setorial do Complexo Químico. Campinas: IG / UNICAMP, 1993, 87 p.
4. Abadie, E., Processos de Refinação. Apostila do Curso de Treinamento da Petrobras, 155 p.
5. Abadie, E., Craqueamento Catalítico. Apostila do Curso de Treinamento de Operadores da Petrobras, 78 p.
6. QUÍMICA & DERIVADOS. Petroquímica 92. Revista Q&D, ano XXVII, n. 301, p.7-31, dezembro 1992.
7. QUÍMICA & DERIVADOS. Petroquímica 93. Revista Q&D, ano XXVII, n. 309, p.8-27, setembro 1993.

8. QUÍMICA & DERIVADOS. Petroquímica 94. Revista Q&D, ano XXX, n. 323, p.16-26, dezembro 1994.
9. QUÍMICA & DERIVADOS. Petroquímica 96. Revista Q&D, ano XXXI, n. 334, p.20-28, janeiro 1996.
10. REVISTA DA PETROBRAS. O refino no ano 2000. SERINST/DIRINF/SERIMP, ano II, n. 16, p. 09-15, abril 1996.
11. PETROBRAS. Base de dados fornecida pela Petroleo Brasileiro S.A.
12. OTANI, Satika. Estudo da conversão térmica de piches em mesofases e coques, precursores de materiais carbonosos e grafiticos. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1991. 212 p. Tese ( Mestrado).
13. NEWMAN, J.W. What is petroleum pitch? Ashland Petroleum Co., p.52-62.
14. GULF OIL CANADA LIMITED, Toronto, Canada, Moyle et al. U. S. Patent n. 4,039,423. Aug. 2, 1977.
15. ABAL. Associação Brasileira do Alumínio, Anuário Estatístico, São Paulo, 1995.
16. BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento, Relato Setorial GESET 1 / A01, Alumínio, p. 30.
17. SHREVE, R. N., Jr., J.A.B. Indústria de processos químicos. 4.ed., Guanabara Dois, 1977. Cap. 14: Indústrias eletrolíticas, p.199-205.
18. LANGSCH, J. E. Influência do conteúdo de insolúveis em quinoleína e mesofase na qualidade da pasta soderberg. In: VII Seminário de Controle Químico em Metalurgia e III Encontro de Carboquímica, Guarujá-SP, nov. 1990, p. 97-111.

19. LUENGO, C. A., et al., Electrode grade carbons prepared with different pitch binders. In: 8 th International Conference on Coal Science, Oviedo-Spain, sept. 1995, p. 1-4.
20. PAULA, M. R., Pitch para indústria de alumínio evolução e tendências. In: I Encontro de Carboquímica, Vitória-ES, agosto 1988, p. 57-67.
21. ROCHA, José Dilcio. Potencial dos sub-produtos da obtenção pirolítica de coques para a siderurgia. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, 1993. 68p. Tese ( Mestrado ).
22. SHREVE, R. N., Jr., J.A.B. Indústria de processos químicos. 4.ed., Guanabara Dois, 1977. Cap. 5: Produtos Carboquímicos, p.58-71.
23. OLIVEIRA, A. F., et al. Evolução da qualidade do piche Usiminas. In: VIII Seminário de Controle Químico em Metalurgia e IV Encontro de Carboquímica, Rio de Janeiro, outubro 1991, p. 511-523.
24. NORA, S. C. L., et al. Caracterização de materiais insolúveis em quinoleína de piche e alcatrão por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. In: VIII Seminário de Controle Químico em Metalurgia e IV Encontro de Carboquímica, Rio de Janeiro, outubro 1991, p. 399-411.
25. ROCHA, J. D., et al. Preparação de piches ligantes em destilador polimerizador. In: X Seminário de Controle Químico em Metalurgia e VI Encontro de Carboquímica, Campinas-SP, outubro 1993, p. 365-378.
26. ABAL. Associação Brasileira do Alumínio, Anuário Estatístico, São Paulo, 1993.
27. MME. Ministério das Minas e Energia. Balanço Energético Nacional. Brasília, 1995.

28. CONTINENTAL OIL COMPANY, Ponca City, Okla., Paul J. Ruckel et al. Preparation of pitch. United States Patent n. 3,909,389. sept. 30, 1975.
29. DICKAKIAN, G. Synthetic aromatic pitch. In: ACS Symposium Petroleum Derived Carbons. Cap. 7, Aromatic pitches from the asphaltene-free distillate fraction of catalytic cracker bottoms, p. 118-125.
30. DICKAKIAN, G. Synthetic aromatic pitch. In: ACS Symposium Petroleum Derived Carbons. Cap. 8, Aromatic pitches from the distillate fraction of catalytic cracker bottoms and residue fractions, p. 126-133.
31. KERSHAW, J. R., BLACK, K. J. T. Structural characterization of coal tar and petroleum pitches. Energy & Fuels, v. 07, n. 3, p.420-425, 1993.
32. KREMER, H. A. Recent developments in electrode pitch and coal tar technology. Chemistry and Industry, p.702-713, sept., 18, 1982.
33. KAUDY, L., et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5.ed., 1992. v. A10: Ethylene, p. 47-81.
34. ELVERS, B., et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5.ed., 1992. v. A 18: Oil, Oil Refining, p. 52-98.
35. OTHMER, D. F., et al. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 3.ed. 1982. v. 17: Petroleum, Refinery Processes, Survey, p. 183-256.
36. OTHMER, D. F., et al. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 3.ed. 1982. v. 17: Petroleum, Products, p. 257-271.
37. GERHARTZ, W., et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5.ed., 1992. v. A 1: Aluminum, p. 459-480.

38. GERHARTZ, W., et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5.ed., 1992. v. A 5: Carbon, p. 95-163.
39. GERHARTZ, W., et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5.ed., 1992. v. A 11: Fiber, 5. Synthetic Inorganic, p. 43-66.
40. CHWASTIAK, S., et al. Quantitative determination of mesophase content in pitch. Carbon, v. 19, n. 5, p. 357-363, february 1981.
41. McNeil, D. Tar and Pitch. In: KIRK OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. John Wiley & Sons. V. 22: 564-600, 1980.
42. KARR, C. Jr., et al. Analytical Methods for Coal and Coal Products. V.II: 01-669,1978.
43. MARSH, H. Introduction to Carbon Science. Butterworths, London, 1989.
44. OTANI, S. Estudo da Influência das Características dos Piches de Alcatrão de Hulha na Obtenção de Compósitos Carbono / Carbono. TESE DE DOUTORADO, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1996.
45. GONTIJO, A. T. Obtenção de Piche Mesofásico como Precursor de Materiais Carbonosos Avançados. TESE DE MESTRADO, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.
46. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, a ser publicado.