

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIA PARA REDUÇÃO DA VISCOSIDADE DE RESÍDUOS
PESADOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO LASER**

Autor:
Sergio Andrés Villalba Morales
Engenheiro Químico

Orientador:
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Campinas, São Paulo
Fevereiro de 2011

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

V71a Villalba Morales, Sergio Andrés
Avaliação de tecnologia para redução da viscosidade
de resíduos pesados de petróleo utilizando laser / Sergio
Andrés Villalba Morales. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo. 2. Viscosidade. 3. Laser. I. Maciel
Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Assessing technology for reducing the viscosity of heavy
petroleum residues using laser

Palavras-chave em Inglês: Petroleum, Viscosity, Laser

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

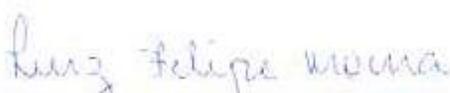
Banca examinadora: Luiz Felipe Mendes de Moura, Paula Sbaite Duarte dos
Santos

Data da defesa: 21/02/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por SERGIO ANDRES VILLALBA MORALES e aprovada em 21 de FEVEREIRO de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO - Orientador


Prof. Dr. LUIZ FELIPE MENDES DE MOURA


Prof.^ª. Dr.^ª. PAULA SBAITE DUARTE DOS SANTOS

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de Mestrado em Engenharia
Química



Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO - *Orientador*

*Aos meus pais e irmãos. Fui abençoado com
uma família que faz qualquer
sonho virar realidade*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Isaias Manuel e Ermidia, pelo seu infinito amor e confiança, que me motivam diariamente para ser um melhor filho. Nesta forma tento corresponder da melhor forma possível aos melhores pais do mundo.

Ao meu irmão Jesus Daniel e à minha irmã Maria Luisa, por sempre cuidarem de mim e não me deixarem desistir nos momentos de fraqueza. Com vocês do meu lado nenhuma meta é impossível.

Ao Prof. Dr Rubens Maciel Filho, por ter me dado a oportunidade de realizar meus estudos de mestrado sob a sua orientação.

Ao Dr Andre Jardini, pela grande amizade, compreensão, orientação e ajuda incondicional. No final tudo deu certo!

À Dr^a Paula Sbaite, pela amizade, pelas suas enriquecedoras sugestões ao longo destes dois anos, e pelo tempo e energia investidos em fazer possível o desenvolvimento do meu trabalho.

À UNICAMP e à Faculdade de Engenharia Química, por me permitirem alcançar mais uma etapa na minha formação profissional e pessoal.

À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não teria sido possível a realização dos meus estudos de mestrado.

À minha namorada Michelle, por me dar tanta felicidade e me brindar o orgulho e a oportunidade de ser seu namorado. Você foi a minha maior inspiração durante a culminação desta etapa!

Aos meus amigos Julian Gonzalez, Oscar Cárdenas (*in memoriam*), Guillermo Rueda, Marcio Sabino e Henderson Quintero, pela amizade, o futebol nas sextas e quartas-feiras, as comemorações após o futebol, os churrascos, as piadas e todos os bons momentos vividos, e que me permitiram esquecer muitas vezes as preocupações e o stress gerado durante a pesquisa.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado, Melvin Duran, Luisa Fernanda, Edgar Leonardo, Pablo Alvarez, Laura Plazas e Arturo Gonzales, pela companhia nos cafés da manhã, pelas discussões bastante enriquecedoras acerca de nossos trabalhos e as motivações no dia a dia.

A todos os meus outros colegas e amigos do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado, especialmente ao Rodrigo, Mylene, Cibelem, Viktor e Evandro, por me acolherem como parte da sua família ao longo destes anos. Facilitaram muito minha adaptação e permanência no Brasil. Foi um enorme prazer ter conhecido vocês.

Enfim, a todos aqueles professores, funcionários, amigos e familiares não citados aqui, mas que de alguma maneira contribuíram à realização desta meta.

RESUMO

Na presente dissertação foi avaliado o uso de radiação infravermelha, produzida por um laser de CO₂, na viscorredução de frações pesadas do petróleo, sendo uma tecnologia inédita na literatura. O principal critério utilizado para a avaliação da tecnologia foi comparar as viscosidades dos resíduos da destilação atmosférica antes e depois de serem irradiados sob diferentes condições operacionais do laser. Para estabelecer um perfil adequado de comparação foi realizado um amplo estudo reológico destes materiais usando-se de um reômetro de placas paralelas. Caracterizações químicas e térmicas; assim como simulações numéricas do efeito térmico do laser sobre os resíduos foram também desenvolvidas para uma melhor avaliação do processo. Os resíduos atmosféricos mostraram estar constituídos por hidrocarbonetos na faixa dos C20 a C110 e de alto grau de aromaticidade; sendo 5% da sua composição correspondente a hidrocarbonetos asfálticos. Esta composição fez com que o comportamento newtoniano fosse obtido a temperaturas de 100 °C, para o resíduo mais pesado, e 90 °C para o menos pesado, apresentando a estas temperaturas viscosidades de 1200 e 500 cP, respectivamente. As irradiações com o laser em modo automático permitiram reduzir estes valores em até 13%; enquanto que as irradiações em modo manual produziram o efeito contrário devido à excessiva liberação de gases. Finalmente, a simulação com o software ANSYS CFX 11.0 demonstrou a alta sensibilidade da temperatura da amostra quando realizadas pequenas modificações nos parâmetros operacionais do laser assim como o pequeno volume de amostra capaz de atingir a temperatura de craqueamento durante a irradiação.

Palavras chave: petróleo, viscorredução, laser.

ABSTRACT

The use of infrared radiation produced by a CO₂ laser in visbreaking of heavy fractions of petroleum was assessed. The main criterion used to evaluate the technology was to compare the viscosities of atmospheric distillation residues before and after being irradiated under different operating conditions of the laser. A suitable profile for comparison was developed through a large rheological study of the materials by using a parallel plate rheometer. Chemical and thermal characterizations, as well as numerical simulations of the thermal effect of laser on the atmospheric residues were also developed aiming a better evaluation of the process. The atmospheric residues analyzed shown to be composed by hydrocarbons with carbon chains ranging from C₂₀ to C₁₁₀ and a high degree of aromaticity, corresponding the 5% of its composition to asphaltenic hydrocarbons. The Newtonian behavior was obtained at temperatures of 100 ° C, for the heavier residue, and 90 ° C for the lightest one, showing viscosities of 1200 and 500 cP, at these temperatures, respectively. The irradiations with the laser in automatic mode led to a reduction of these figures by 13%, while in manual mode, the radiation produced the opposite effect due to excessive release of gases. Finally, the simulation with ANSYS CFX 11.0 demonstrated the high sensitivity of the sample temperature when carried out minor modifications to the operating parameters of the laser as well as the small sample volume that attains the cracking temperature during irradiation.

Keywords: petroleum, visbreaking, laser.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Organização do trabalho	4
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Resumo	5
2.2 O petróleo.....	5
2.2.1 Distribuição, reservas e classificação do petróleo.....	6
2.2.2 Refino do petróleo	8
2.3 Tecnologias convencionais de craqueamento	11
2.3.1 Craqueamento catalítico	13
2.3.2 Craqueamento térmico.....	14
2.4 Viscorredução	16
2.5 Aplicação de irradiação no refino de petróleo	18
2.6 Viscorredução induzida por radiação.....	20
2.7 Viscorredução via laser de CO ₂	22
2.8 Tecnologia laser	23
2.9 Conclusões parciais.....	25
CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	26
3.1 Resumo	26
3.2 Resíduos atmosféricos Gamma 460°C+ e Eta 400°C+.....	26
3.3 Determinação das cadeias de hidrocarbonetos por CG e da curva PEV dos RATs por destilação simulada	27
3.4 Determinação do grupo funcional de hidrocarbonetos predominantes nos RATs	30
3.5 Determinação do teor de asfaltenos	31
3.6 Comportamento reológico e determinação da viscosidade dos RATs.....	32

3.6.1 Reologia e viscosidade	33
3.6.2 Reologia do petróleo e suas frações	35
3.6.3 Análises reológicas dos resíduos atmosféricos.....	38
3.6.3.1 Determinação do comportamento reológico.....	39
3.6.3.2 Dependência da viscosidade com a temperatura	48
3.6.3.3 Análises de viscoelasticidade	50
3.7 Determinação da capacidade calorífica específica e da temperatura de craqueamento mediante calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	53
3.8 Determinação da condutividade térmica em função da temperatura	57
3.9 Conclusões parciais.....	58
CAPÍTULO 4. IRRADIAÇÃO DOS RESÍDUOS ATMOSFÉRICOS DE PETRÓLEO COM LASER DE CO₂	60
4.1 Resumo	60
4.2 Descrição do sistema laser de CO ₂	60
4.3 Preparo das amostras.....	62
4.4 Monitoramento da temperatura.....	63
4.5 Irradiação dos resíduos atmosféricos Gamma 460°C+ e Eta 400°C+	63
2.3.1 Irradiações em modo automático.....	64
2.3.2 Irradiações em modo manual.....	65
4.6 Conclusões parciais.....	68
CAPÍTULO 5. AVALIAÇÃO DA TECNOLOGIA	69
5.1 Resumo	69
5.2 Efeito térmico do laser de CO ₂	69
5.3 Avaliação da viscosidade dos RATs após serem irradiados	71
5.3.1 Resíduo atmosférico Gamma 460°C+	71
5.3.2 Resíduo atmosférico Eta 400°C+	73
5.4 Distribuição das cadeias de hidrocarbonetos dos RATs após serem irradiados	75
5.4.1 Resíduo atmosférico Gamma 460°C+.....	75
5.4.2 Resíduo atmosférico Eta 400°C+	76
5.5 Outros aspectos da tecnologia.....	77
5.6 Conclusões parciais.....	78

CAPÍTULO 6. MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DO LASER SOBRE UM RESÍDUO ATMOSFÉRICO	80
6.1 Resumo	80
6.2 Descrição do fenômeno e modelo matemático	80
6.3 Simulação no ANSYS-CFX 11.0	82
6.3.1 Condições de contorno do sistema e da malha.....	83
6.3.2 Simulação da irradiação laser	84
6.3.3 Estudo da influência da velocidade de varredura e da potência na temperatura do resíduo atmosférico	86
6.5 Conclusões parciais.....	92
CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Distribuição mundial das reservas comprovadas de petróleo no ano 2009	6
Figura 2.2 - Estimativa das reservas mundiais de petróleo segundo o tipo	7
Figura 2.3 - Esquema básico da destilação atmosférica.	9
Figura 2.4 - Asfaltenos e ceras presentes no petróleo.	11
Figura 2.5 - Esquema do processo de viscorredução convencional	17
Figura 2.6 - Espectro eletromagnético	18
Figura 2.7 - Esquema dos componentes de um laser	24
Figura 3.1 - Resíduo de destilação atmosférica Gamma 460°C+.....	27
Figura 3.2 - Cromatógrafo para destilação simulada da Agilent Technologies 7890A.	28
Figura 3.3 - Curva PEV obtida nas análises de destilação simulada.....	28
Figura 3.4 - Espectros FTIR dos resíduos da destilação atmosférica.....	30
Figura 3.5 - Sistema de extração soxhlet.....	31
Figura 3.6 - Relação tensão de cisalhamento-taxa de deformação de fluidos com comportamento reológico independente do tempo.....	34
Figura 3.7 - Relação tensão de cisalhamento-taxa de deformação de fluidos com comportamento reológico dependente do tempo.....	35
Figura 3.8 - Estrutura de microemulsão/coloidal de um resíduo atmosférico, contendo o soluto (Asfaltenos), a fase dispersante (Resinas), o solvente (Aromáticos), e os não solventes (Saturados).....	36
Figura 3.9 - Efeito do aumento de temperatura nos asfaltenos	38
Figura 3.10 - Reômetro Rheostress 6000 marca Haake.	39
Figura 3.11 - Curvas de fluxo do RAT Gamma 460°C+ a diferentes temperaturas.	41
Figura 3.12 - Viscosidade do RAT Gamma 460°C+ a diferentes temperaturas.	43
Figura 3.13 - Curvas de fluxo do RAT Eta 400°C+ a diferentes temperaturas	44
Figura 3.14 - Viscosidade do RAT Eta 400°C+ a diferentes temperaturas.....	46
Figura 3.15 - Efeito do tamanho do gap nas curvas de fluxo do resíduo atmosférico Eta 400°C+ a 40 °C	47

Figura 3.16 - Relação viscosidade-temperatura dos resíduos atmosféricos Gamma 460°C+ e Eta 400C+	48
Figura 3.17 - Dependência viscosidade-temperatura do petróleo Gamma 460°C+ a duas taxas de cisalhamento.	49
Figura 3.18 - Ajuste da dependência da viscosidade cinemática do RAT Gamma 460°C+ com a temperatura na faixa Newtoniana segundo o modelo da ASTM.....	50
Figura 3.19 - Comportamento dos módulos elástico e viscoso do RAT Gamma 460°C+ a diferentes temperaturas.....	51
Figura 3.20 - Comportamento dos módulos elástico e viscoso do RAT Eta 400°C+ a diferentes temperaturas.....	52
Figura 3.21 - Calorímetro diferencial de varredura (DSC) <i>Mettler Toledo</i> , modelo <i>DSC-823e</i> ...53	
Figura 3.22 - Diagrama DSC do fluxo de calor consumido pela amostra	54
Figura 3.23 - Capacidade calorífica do resíduo atmosférico por DSC	56
Figura 3.24 - Condutividade térmica do resíduo atmosférico	58
Figura 4.1 - Sistema laser implantado no LOPCA/FEQ/UNICAMP.....	61
Figura 4.2 - Arranjo das amostras para irradiação	62
Figura 4.3 - Termógrafo modelo <i>Ti50 IR</i>	63
Figura 4.4 - Esquema da irradiação dos resíduos atmosféricos com laser de CO ₂	64
Figura 4.5 - Espiral percorrida pelo feixe laser durante a irradiação dos resíduos atmosféricos ..	64
Figura 5.1 - Registro termográfico obtido durante a irradiação do petróleo Gamma 460°C+ a P=10 W e v= 1595 mm/s	70
Figura 5.2 - Viscosidade do resíduo atmosférico Gamma 460°C+ a 100 °C antes e depois de irradiação	72
Figura 5.3 - Viscosidade do resíduo atmosférico Eta 400°C+ a 90°C antes e depois de irradiação	73
Figura 5.4 - Abundância de hidrocarbonetos no resíduo atmosférico Gamma 460°C+ antes e depois de irradiação	76
Figura 5.5 - Abundância de hidrocarbonetos no resíduo atmosférico Eta 400°C+ antes e depois de irradiação	77
Figura 6.1 - Esquema de transferência de calor durante irradiação laser.....	81

Figura 6.2 - Domínio cilíndrico com subdomínio concêntrico (a.) e malha para a análise térmica (b.)	84
Figura 6.3 - Feixe laser percorrendo uma trajetória circular com velocidade v	85
Figura 6.4 - Simulação do fornecimento de energia térmica do feixe laser.	85
Figura 6.5 - Efeito térmico causado pelo laser a $v = 1000$ mm/s e $P= 30$ W e a $v = 2000$ mm/s e $P=30$ W	88
Figura 6.6 - Distribuição Boltzmiiana da temperatura a partir do centro da área irradiada	89
Figura 6.7 - Volume de amostra com temperatura superior a 298K (a.) e volume de amostra não afetado pela irradiação (b.)	90
Figura 6.8 - Perfil superficial (a.) e axial de temperatura (b.)	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição elementar geral dos resíduos atmosféricos sem o enxofre	10
Tabela 2.2 - Energias de dissociação de algumas ligações químicas	12
Tabela 3.1 - Porcentagem de abundância de cadeias de hidrocarbonetos nos resíduos atmosféricos.....	29
Tabela 3.2 - Teor de asfaltenos C7i nos resíduos atmosféricos.....	32
Tabela 3.3 - Temperaturas de análises dos resíduos atmosféricos	40
Tabela 3.4 - Ajustes do comportamento reológico do resíduo atmosférico Gamma 460°C+	42
Tabela 3.5 - Ajustes do comportamento reológico do resíduo atmosférico Eta 400°C+	45
Tabela 3.6 - Temperaturas mínimas para obtenção de comportamento newtoniano em cada RATs	47
Tabela 4.1 - Massa das amostras antes e após serem irradiadas em modo automático.....	65
Tabela 4.2 - Massa das amostras antes e após de serem irradiadas em modo manual com objetivo de análise de mudança de viscosidade	66
Tabela 4.3 - Massa das amostras antes e após serem irradiadas em modo manual com objetivo de análise de distribuição de cadeias de hidrocarbonetos	67
Tabela 6.1 - Influência dos parâmetros operacionais do laser nas temperaturas máximas de centro e borda	87

NOMENCLATURA

Letras latinas

A – Parâmetro de ajuste da lei de potência

a – Parâmetro de ajuste do modelo Carreau-Yasuda

b – Parâmetro de ajuste da lei de potência

C_p – Capacidade calorífica específica [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]

CR – Controle da taxa de deformação

CS – Controle da tensão de cisalhamento

Ct – Tempo de convecção [s]

Dt – Distância percorrida [mm]

f – Frequência [Hz]

G' – Módulo elástico [Pa]

G'' – Módulo viscoso [Pa]

h – Coeficiente de transferência de calor por convecção [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]

n – Parâmetro de ajuste do modelo Carreau-Yasuda

P – Potência [W]

\vec{q} – Calor gerado pela fonte laser [W m^{-3}]

R – Coeficiente de correlação

T – Temperatura [K]

T_s – Temperatura da amostra [K]

T_a – Temperatura do ambiente [K]

t – Tempo [s]

V_I – Volume de amostra irradiado [m³]

ν – Viscosidade cinemática [cSt]

Letras gregas

ρ – densidade [kg m⁻³]

μ – Viscosidade [cP]

v – Velocidade de varredura [mm s⁻¹]

δ – Profundidade de absorção óptica [μ m]

ϵ_R – Emissividade superficial do material

σ – Constante de Boltzmann [J K⁻¹]

τ – Tensão de cisalhamento [Pa]

$\dot{\gamma}$ – Taxa de deformação [s⁻¹]

γ – Gravidade específica

λ – Comprimento de onda [μ m], condutividade térmica [W m⁻¹ K⁻¹] e parâmetro de ajuste do modelo Carreau-Yasuda.

η_0 – Viscosidade a taxa de deformação zero

η_∞ – Viscosidade a taxa de deformação infinita

τ_d – *Dwell-time* ou tempo de interação entre o laser e o material

ω – Raio do deixe laser

Abreviaturas

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HC – Hidrocarbonetos

RAT – Resíduo da destilação atmosférica

Simdis – Destilação simulada

Siglas

API – American Petroleum Institute.

FEQ – Faculdade de Engenharia Química.

LOPCA – Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado.

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas.

USP – Universidade de São Paulo.

CAPÍTULO 1.

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Grande parte da pesquisa mundial está focada na exploração, transporte e refino do petróleo, um combustível fóssil armazenado no subsolo, explorado desde 1859, e que constitui, até hoje, a principal fonte energética do planeta. A ampla gama de produtos obtidos a partir dele, principalmente combustíveis como a gasolina e o diesel, têm-no convertido num fator determinante para o desenvolvimento econômico, científico e político da humanidade.

A exaustiva exploração deste recurso tem levado a que o suprimento do petróleo leve nas refinarias tenha diminuído consideravelmente aumentando a necessidade de começar a exploração dos óleos não convencionais (mais pesados). Apesar de que mais reservas de petróleo foram encontradas é um fato que aquelas já comprovadas pertencem, em sua maioria, a petróleos pesados, ultrapesados e betuminosos, materiais cujo processamento é mais difícil devido a suas características reológicas e seu alto teor de metais e enxofre; razões pelas quais requerem de tecnologias mais avançadas e de maior investimento para sua exploração, transporte e refino do que os óleos leves.

À medida que o petróleo alimentado nas refinarias é mais pesado, a produção de hidrocarbonetos leves diminui e o rendimento de frações pesadas, tais como, o gasóleo pesado e o resíduo atmosférico aumentam. Este aumento na produção de frações residuais do petróleo durante seu refino tem sido uma grande motivação para focar os processos de refino para a inovação tecnologia que contribua a um reaproveitamento de tais frações, atribuindo-lhes um valor agregado e diminuindo também a geração de resíduos. Um destes processos é a chamada viscorredução do petróleo, na qual as frações de hidrocarbonetos pesadas são submetidas a processos térmicos ou catalíticos para obter uma conversão leve que permita reduzir a sua viscosidade, facilitando o bombeamento e transporte através das tubulações, favorecendo também, a formação de frações leves e facilitando sua separação numa posterior destilação.

Além da adaptação dos métodos térmicos e catalíticos, atualmente predominantes, para o processamento das frações pesadas do petróleo, a literatura conta com estudos referentes ao refino de petróleo mediante aplicação de técnicas não convencionais, tais como, a irradiação com raios gama, radiofrequência e microondas, entre outras. Estes métodos propõem a irradiação como mecanismo iniciador de alterações reológicas no petróleo ou seus resíduos, facilitando assim seu posterior escoamento e obter um aumento na produção de frações de hidrocarbonetos menores e de maior valor agregado. As irradiações com raios gama e microondas produzem efeitos diferentes no material irradiado. A radiação gama produz efeitos ionizantes sobre a matéria e as microondas ocasionam reorganizações da estrutura molecular mediante a ação de forças eletromagnéticas. Na literatura não foram ainda encontrados estudos sobre aplicação de radiação infravermelha com laser de CO₂ como ferramenta para a indução do craqueamento térmico e viscorredução do petróleo, porém o efeito térmico gerado por esta tecnologia tem permitido grandes avanços nas áreas de processamento de materiais metálicos e poliméricos e, inclusive, tecidos orgânicos.

Dentre os tipos de radiação existentes, a radiação infravermelha compreende uma faixa de comprimentos de onda caracterizada por transmitir energia térmica para o material irradiado. Este tipo de energia atua diretamente sobre os movimentos vibracionais das moléculas, provocando um aumento de temperatura sem provocar efeitos ionizantes. Quando este tipo de energia é produzida mediante tecnologia laser, com um comprimento de onda adequado, a sua focalização e irradiação com altos valores de potência, permitem ao hidrocarboneto alcançar temperaturas da ordem de 400 a 500 °C, necessárias para o desenvolvimento das reações de craqueamento. A severidade do efeito térmico causado pela irradiação com laser de CO₂ dependerá dos parâmetros operacionais do laser; tais como a potência, a velocidade de varredura e o tempo de irradiação assim como da capacidade de absorção da amostra no comprimento de onda do laser e de propriedades termofísicas, tais como, a capacidade calorífica específica e a condutividade térmica.

Na presente dissertação é avaliado o uso de radiação laser infravermelha na viscorredução de frações pesadas do petróleo, sendo uma tecnologia inédita e bastante promissora com relação ao controle e rapidez do processo utilizado. Os materiais escolhidos para o estudo da viscorredução correspondem aos resíduos da destilação atmosférica (RAT) de dois petróleos

brasileiros. Estes foram submetidos a diferentes estudos composicionais, térmicos e reológicos, e foram posteriormente irradiados sob diferentes condições de operação do laser de CO₂. As características reológicas e composicionais dos produtos de tais irradiações foram determinadas e comparadas com os valores iniciais para dessa maneira avaliar as mudanças nos RAT geradas a partir da aplicação do laser de CO₂.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

A presente dissertação foi desenvolvida com o objetivo principal de estudar o uso do laser de CO₂ e a influência dos seus parâmetros operacionais (potência, velocidade de varredura, tempo de irradiação) na viscorredução dos resíduos da destilação atmosférica do petróleo.

1.2.2 Objetivos específicos

- Estudo das propriedades reológicas utilizando um reômetro, para avaliação da eficiência do processamento a laser na viscorredução dos resíduos de destilação atmosférica;
- Caracterização térmica de um resíduo de destilação atmosférica utilizando a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e correlações da literatura;
- Determinação da influência do laser de CO₂ na distribuição das cadeias de hidrocarbonetos nos resíduos da destilação atmosférica;
- Testes experimentais com irradiação do laser infravermelho em resíduos de petróleos para avaliação do impacto das variáveis operacionais;
- Simulação numérica para o estudo do efeito do feixe laser na distribuição da temperatura no interior e na superfície da amostra fazendo uso do software ANSYS CFX 11.0.

1.3 Organização do trabalho

O trabalho desenvolvido para esta dissertação foi dividido em 7 capítulos, cujos conteúdos são apresentados a seguir:

O Capítulo 2, “Revisão da Literatura”, apresenta conceitos básicos encontrados na literatura sobre o petróleo e seu refino, os quais permitem contextualizar a tecnologia avaliada dentro do campo de refino não convencional, ressaltar sua importância frente à situação energética atual, e conhecer acerca dos fundamentos teóricos para seu estudo.

O Capítulo 3, “Caracterização da Matéria Prima”, faz uma descrição dos resíduos atmosféricos analisados, e apresenta as técnicas e correlações utilizadas para determinar sua composição, capacidade calorífica, condutividade térmica e comportamento reológico. Os resultados obtidos são também apresentados neste capítulo e constituem informação essencial para a avaliação da técnica de viscorredução com laser de CO₂.

O Capítulo 4, “Irradiação do Resíduo Atmosférico com Laser de CO₂”, descreve os equipamentos e as condições utilizadas para a irradiação com laser de CO₂ sobre os resíduos atmosféricos de petróleo.

O Capítulo 5, “Avaliação da Tecnologia”, apresenta a descrição das técnicas utilizadas para avaliação da viscorredução assim como os resultados obtidos em cada uma delas.

O Capítulo 6, “Modelagem Matemática e Simulação do Efeito Térmico do Laser sobre o Resíduo Atmosférico”, proporciona informação sobre a distribuição da temperatura do resíduo de petróleo uma vez irradiado sob diferentes condições operacionais do laser.

O Capítulo 7, “Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros”, finaliza o trabalho mediante uma listagem das conclusões obtidas após o desenvolvimento deste e sugere algumas propostas de pesquisas para sua continuação.

CAPÍTULO 2.

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resumo

Para um melhor acompanhamento do trabalho, este capítulo apresenta informação geral sobre o petróleo e seu refino, fazendo ênfase na descrição dos processos convencionais de craqueamento e viscorredução e apresentando também algumas das principais tecnologias reportadas na literatura referentes a uso de irradiação no desenvolvimento de tais processos. Também são apresentadas algumas características da radiação laser infravermelha que originaram o estudo da sua aplicação na viscorredução dos resíduos da destilação atmosférica, e, por último, é apresentada uma descrição da tecnologia laser.

2.2 O petróleo

O petróleo é uma fonte de energia não renovável armazenada a diferentes profundidades do subsolo e gerada pela fossilização de restos orgânicos de animais e vegetais expostos a altas temperaturas e pressões durante milhões de anos. Apresenta uma cor entre preta e castanha escura e um cheiro característico. É uma substância inflamável e de consistência oleosa composta, principalmente, por uma mistura de hidrocarbonetos e, também, por pequenas quantidades de enxofre, oxigênio, nitrogênio e inclusive metais pesados.

Os produtos obtidos a partir do petróleo são de crucial importância para a humanidade, principalmente nas indústrias de transporte e de energia. Atualmente, apesar da produção de bicompostíveis a partir de fontes renováveis de energia, o petróleo continua sendo a principal matéria prima para geração de combustíveis, constituindo um fator de grande influência no desenvolvimento econômico, social e político no nível mundial. Segundo a Agência Nacional de

Energia (2005), a indústria do petróleo é responsável por 43% do consumo energético do planeta, predominando principalmente nos setores de transporte e geração elétrica.

2.2.1 Distribuição, reservas e classificação do petróleo

Conforme na Figura 2.1, a distribuição do petróleo no mundo favorece em grande parte aos países do médio oriente, sendo a Europa o continente com menor quantidade desta matéria prima.

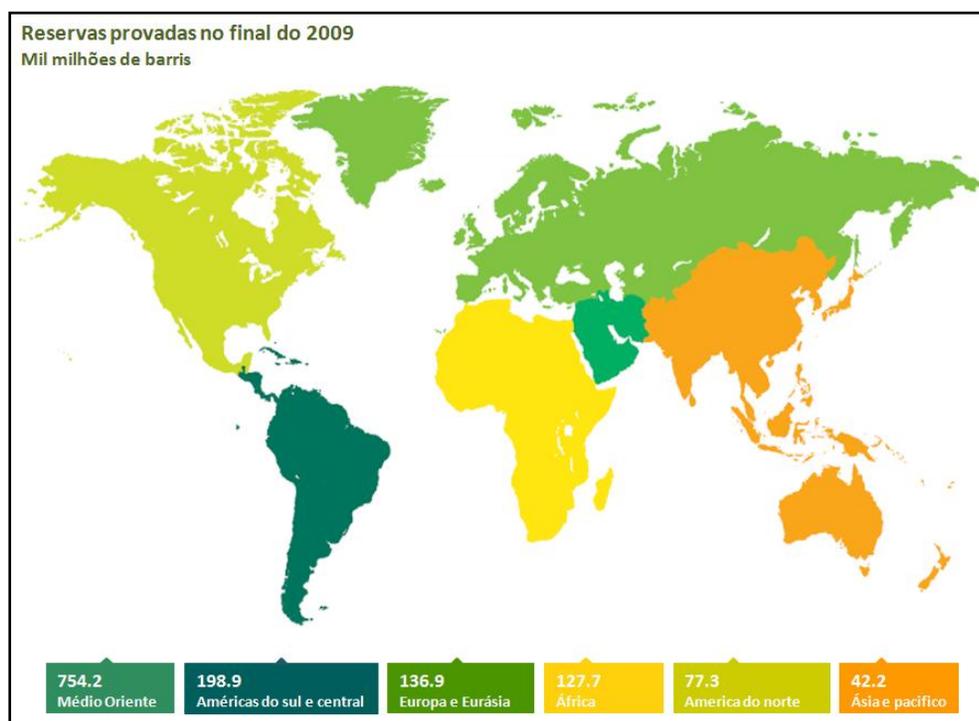


Figura 2.1 - Distribuição mundial das reservas provadas de petróleo no ano 2009 (Adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2010).

A crescente demanda de combustíveis tem feito com que, nas últimas décadas, as reservas de petróleo leve sofressem um esgotamento significativo, tornando os óleos crus pesados, ultrapesados e betuminosos, a matéria prima disponível para satisfazer a demanda de combustíveis fósseis. Esta situação é de especial cuidado, especialmente, para aqueles países em desenvolvimento e que precisam manter uma produção de combustível capaz de satisfazer a sua demanda interna, evitando assim a importação. Recentes estudos têm mostrado que das reservas

mundiais do petróleo, estimadas entre os 9 e 13 trilhões de barris, os óleos leves representam apenas 30%, correspondendo os 70% restantes ao total de crus pesados, ultrapesados e betuminosos, conforme mostrado na Figura 2.2 (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2006). Venezuela, Canadá e México são atualmente os países que apresentam as maiores reservas de óleos não convencionais, sendo reportada para o Brasil uma quantidade aproximada entre 3 e 4 bilhões de barris de petróleo pesado e 2 bilhões de barris de petróleo ultrapesado.

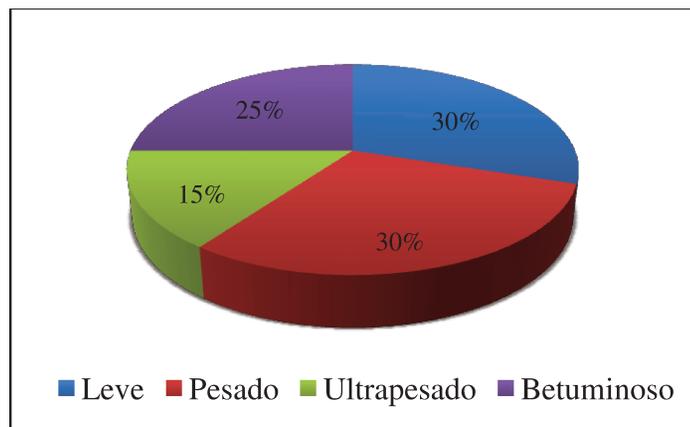


Figura 2.2 - Estimativa das reservas mundiais de petróleo segundo o tipo (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2006).

Embora alguns anos atrás o panorama de reservas previa completa dependência de petróleos pesados para o ano 2020, no Brasil este cenário mudou recentemente devido á descoberta do campo pré-sal em 2007, com o qual a porcentagem correspondente aos óleos leves aumentou consideravelmente. Segundo o mais recente estudo publicado no boletim de reservas da Agência Nacional do Petróleo, até o 31 de dezembro de 2009 foram reportadas no Brasil 19,257.79 milhões de barris de reservas totais de petróleo, das quais 12,176.35 milhões de barris já tem sido comprovadas. O Rio de Janeiro continua sendo o estado com maior porcentagem das reservas, possuindo o 80% das reservas comprovadas.

A denominação de pesado, ultrapesado e betuminoso é outorgada a aqueles petróleos cujas características reológicas impossibilitam seu processamento ou tornam-no oneroso, necessitando de tecnologias de exploração, transporte e produção, com custos apreciavelmente maiores do que os necessários para processar os óleos crus leves (HASAN, *et al.*, 2010). A propriedade mais comumente utilizada para esta classificação do petróleo e suas frações é o grau API, o qual avalia

a densidade do cru com relação à densidade da água, como mostrado na equação 2.1. Note-se que API menores que 10 indicam que o hidrocarboneto é mais pesado que a água.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\gamma} - 131,5 \quad (2.1)$$

Sendo γ a relação entre a massa específica do produto a 20 °C e a massa específica da água a 4 °C.

O petróleo cru e suas frações consideradas pesadas caracterizam-se por possuir moléculas de mais de 15 carbonos e por apresentar uma elevada quantidade deste elemento em relação ao hidrogênio. Seu API está na faixa dos 22 a 13° e sua viscosidade está entre 100 e 10000 cP. Atualmente representam 15% do petróleo disponível, encontrando-se aproximadamente 61% das suas jazidas na América do Sul e na América Central. Porém, a América do Norte com apenas 8% das reservas de óleos pesados é o continente que processa a maior quantidade destes.

Quando o API é aproximadamente 10 o petróleo é considerado ultrapesado. Estes óleos apresentam maior massa molar que os óleos pesados e suas viscosidades ultrapassam os 10000 cP. Igualmente, o teor de enxofre e as dificuldades para seu processamento são superiores. Os óleos crus ultrapesados representam 35% das reservas mundiais, do qual 66% encontram-se na faixa do Orinoco na Venezuela, onde já foram identificados cerca de 2 trilhões de barris deste tipo de petróleo.

2.2.2 Refino do petróleo

A partir do petróleo é possível produzir a gasolina, o diesel, e uma grande quantidade de subprodutos que são logo utilizados como matéria prima na indústria petroquímica. Para a obtenção de tais produtos o petróleo é submetido a uma série de processos que abarcam desde separações físicas entre seus componentes até complexos sistemas de reações químicas. Estes processos físicos e químicos constituem o chamado refino do petróleo, cujo objetivo principal é a obtenção do maior aproveitamento energético do combustível fóssil.

O primeiro processo de refino é realizado em uma torre de fracionamento, conforme a mostrada na Figura 2.3, a qual aproveita a diferença da temperatura de ebulição dos hidrocarbonetos para promover sua separação mediante a aplicação de uma gradiente de temperatura ao longo da coluna. As frações mais pesadas, como o resíduo atmosférico (RAT), o querosene e as parafinas, com pontos de ebulição maiores de 300 °C, ficam no fundo; frações, com pontos de ebulição entre 40 e 300 °C são extraídas pelo meio da torre submetidas a outros processos para a obtenção da gasolina e o diesel; e por último, hidrocarbonetos gasosos com temperatura de ebulição inferior a 40 °C são retirados pela parte superior. Neste primeiro estágio de separação, a gasolina representa o produto de maior interesse comercial, porém constitui menos de 50% do óleo cru inicial e apresenta uma octanagem média inicial de 70. É importante destacar que quanto mais pesado é o óleo cru alimentado na torre de destilação atmosférica, maior é também a quantidade de resíduos produzidos, obtendo-se baixos rendimentos de frações leves e de maior valor comercial como a gasolina e o diesel.

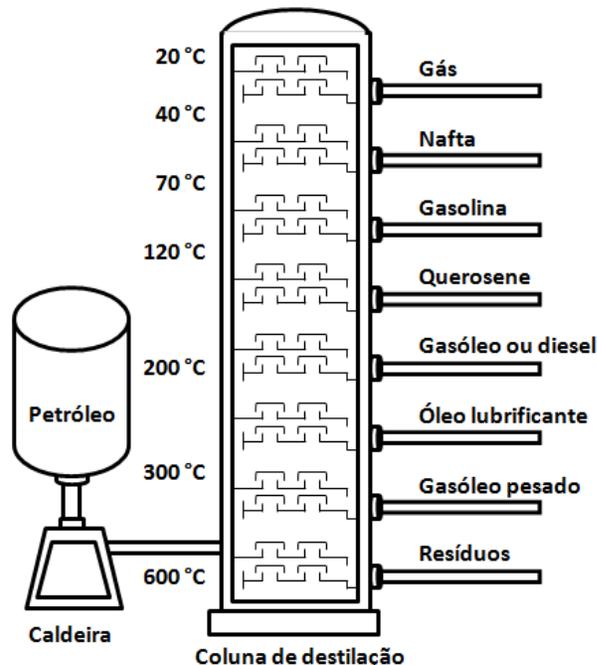


Figura 2.3 - Esquema básico da destilação atmosférica.

As correntes de destilados são ricas em hidrocarbonetos leves enormemente demandados como combustíveis. Após serem classificados, os hidrocarbonetos gasosos com cadeias de C₃ e C₄ são processados e convertidos no gás liquefeito do petróleo (GLP) enquanto o metano e etano

são levados a processos de purificação para serem usados no gás natural. Os combustíveis líquidos como a gasolina e o diesel são submetidos a processos de purificação que ajudam a melhorar seus índices de octanagem e de cetano, respectivamente, e diminuem o teor de metais como o chumbo, deixando-os prontos para cumprir com os requerimentos do mercado.

Por outro lado, os resíduos da destilação atmosférica, os quais apresentam uma composição elementar semelhante à apresentada na Tabela 2.1, são alimentados em outras unidades de refino que visam a um maior aproveitamento energético deles.

Tabela 2.1- Composição elementar geral dos resíduos atmosféricos sem o enxofre (GREY, 2002).

<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
Porcentagem mássica (%)	85±2	12±2	0,1	0,1

Estas frações, obtidas no fundo da torre, levam consigo substâncias de elevada massa molar, tais como, asfaltenos e parafinas de grande tamanho, como as apresentadas na Figura 2.4, que tornam suas condições reológicas não favoráveis para seu transporte e refino, similar aos crus pesados. Além disto, quanto mais pesado for o petróleo alimentado na torre de destilação atmosférica, maior será a geração de resíduos.

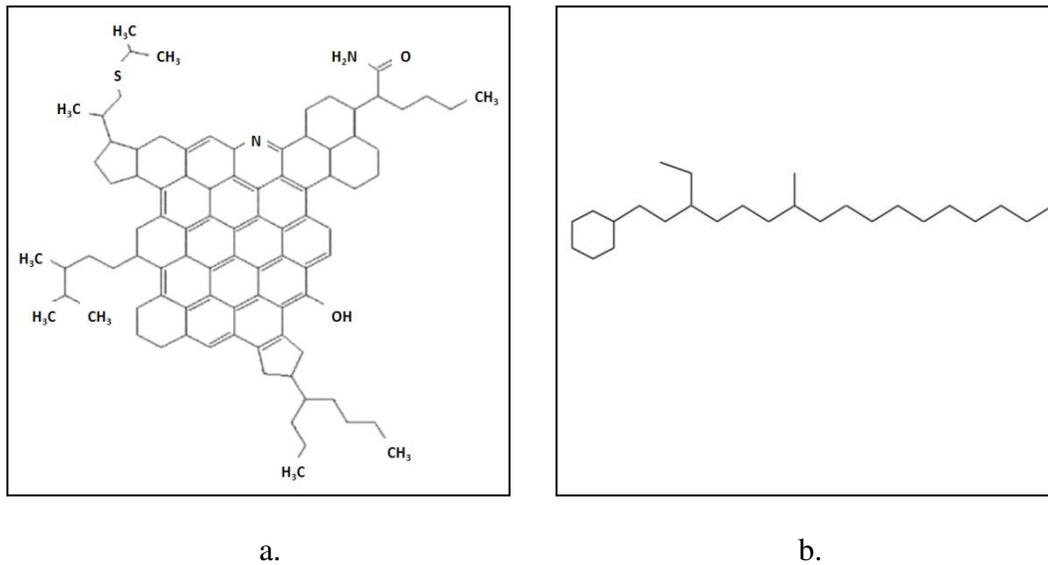


Figura 2.4 – Asfaltenos (a.) (DURANT *et al.*, 2010) e ceras (b.) (ESPADAS *et al.*, 2010) presentes no petróleo.

Normalmente, os resíduos da destilação atmosférica são conduzidos para torres de destilação operadas a vácuo que permitem o uso de baixas temperaturas de operação para conseguir a ebulição de hidrocarbonetos pesados, recuperando assim mais frações de combustíveis a partir do resíduo. Como alternativa deste processo, ou mesmo após a destilação a vácuo, e chamado de resíduo de vácuo (RV), o resíduo é encaminhado a processos de craqueamento, os quais possibilitam a ruptura das cadeias maiores de hidrocarbonetos com conseqüente redução de viscosidade e aumento de frações destiláveis. Este último processo é de interesse para o desenvolvimento deste trabalho e é descrito a seguir.

2.3 Tecnologias convencionais de craqueamento

O princípio dos processos de craqueamento consiste em provocar a ruptura de moléculas de hidrocarbonetos com cadeia longa e alto ponto de ebulição para favorecer a formação de compostos menores e com menor ponto de ebulição. Nestes processos são obtidos gases e coque como subprodutos.

A complexa composição dos resíduos atmosféricos permite o desenvolvimento de incontáveis reações aleatórias cujos produtos dependem da composição da alimentação, da temperatura, do tempo de reação e do método utilizado. No petróleo, além de ligações C-C e C-H, podem-se encontrar ligações do tipo C-S, C-O, as quais também são afetadas pela energia térmica. A ruptura destas ligações químicas é conseguida uma vez que são atingidas suas correspondentes energias de dissociação, apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Energias de dissociação de algumas ligações químicas (GREY e MCCAFFREY, 2002).

<i>Ligação química</i>	<i>Energia (kJ/mol)</i>
C-C alifático	344 ± 4
C-H primário	411 ± 4
C-H secundário	398 ± 4
C-H aromático	464 ± 8
C-S	307 ± 8
C-N	342 ± 8
C-O	344 ± 4

O nome do composto, mostrado ao lado de cada tipo de ligação, leva ao conhecimento da influência da estrutura sobre a energia de dissociação. Nota-se o aumento da energia de ligação nos hidrocarbonetos aromáticos para a mesma união entre um átomo de carbono e um de hidrogênio em *n*-alcanos. Este fenômeno é atribuído à ressonância apresentada pelo anel aromático (GREY e MCCAFFREY, 2002).

Durante o craqueamento os produtos não são gerados por uma única reação; as moléculas de hidrocarbonetos grandes se descompõem mediante um incontável número de reações aleatórias, produzindo hidrocarbonetos mais leves cuja estrutura dependerá do método utilizado. Os métodos básicos de craqueamento são o térmico e o catalítico, os quais podem sofrer modificações segundo o produto desejado; como no caso do chamado hidrocraqueamento, no

qual hidrogênio gasoso é adicionado para evitar a formação de olefinas (DAHL *et al.*, 1996); ou no coqueamento retardado, no qual longos tempos de operação conduzem à produção exaustiva de gases e à formação do coque (RUDNICK *et al.*, 1991).

2.3.1 Craqueamento catalítico

O craqueamento catalítico consiste em permitir o contato entre o hidrocarboneto e um composto conhecido como catalisador, o qual é uma substância ácida que acelera uma reação química sem ser consumida nela. O catalisador tem sítios ativos com a habilidade de remover um hidrogênio da molécula junto com seus dois elétrons, deixando assim um átomo de carbono com carga positiva, o que dá origem a uma reorganização de produtos. A reação ocorre a temperaturas de aproximadamente 500 °C e baixas pressões. Os carbocátions produzidos podem se decompor de maneiras diferentes, gerando diversos tipos de hidrocarbonetos menores ou reorganizando a estrutura do mesmo.

O craqueamento catalítico é considerado muito importante para o refino dos hidrocarbonetos pesados devido a várias razões fundamentais, tais como a alta produção de compostos entre C₃ e C₅, produção de cadeias ramificadas e mais estáveis, menor temperatura de operação e a facilidade de remoção do coque através da regeneração do catalisador (ARANDES *et al.*, 2009).

O efeito catalítico pode ser obtido mediante adição de ácidos como o H₂SO₄, o qual fornece íons H⁺; porém, este ácido causa sérios danos de corrosão nos reatores e é de difícil separação. Por esse motivo são usados catalisadores sólidos com superfícies ácidas, os quais não contaminam os produtos e podem ser retirados periodicamente. Os catalisadores mais comuns são as zeólitas, nome que recebem os aluminossilicatos complexos; sendo compostos de alumínio, silício e oxigênio com sítios altamente ácidos e grande área superficial, que favorece o desenvolvimento das reações de craqueamento e ajudam na remoção de NO_x (BROSIUS e MARTENS, 2004), e de enxofre (XU *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2006). As zeólitas têm o objetivo de produzir hidrocarbonetos entre 5 e 10 carbonos, e também olefinas ramificadas; compostos úteis para o melhoramento da gasolina.

Atualmente, a tecnologia mais adotada nas refinarias para produzir destilados médios (especialmente o diesel) e olefinas para a indústria petroquímica é o FCC, que provêm do inglês “*Fluidized Catalytic Cracking*”. Este processo consiste de um reator contendo uma massa móvel de catalisador, o qual flui junto com a alimentação permitindo um grande contato entre o catalisador e a carga, o que beneficia enormemente a troca de calor. As reações de quebra ocorrem nos sítios ativos do catalisador durante o fluxo, portanto, aquelas moléculas com diâmetro maior ao diâmetro dos poros não conseguem aproveitar o efeito catalítico. A eficiência deste processo depende diretamente da capacidade do catalisador. Além disto, a pressão exerce uma grande influência na distribuição do produto (BEHAR e VANDENBROUCKE, 1996; HILL *et al.*, 1996).

Nas unidades de FCC são comumente alimentadas frações de gasóleos obtidos na destilação a vácuo (VGO); porém, estudos já têm sido desenvolvidos sobre a incorporação do resíduo atmosférico a este processo mediante uma mistura com o VGO (ARANDES *et al.*, 2008). Alguns problemas atribuídos a esta tecnologia é a necessidade de um pré-tratamento da alimentação antes de ser levado ao FCC devido à presença de substâncias contaminantes (ARANDES *et al.*, 2009).

2.3.2 Craqueamento térmico

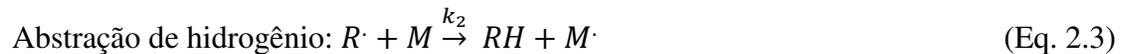
O uso do craqueamento térmico para a obtenção de maiores volumes de gasolina data de 1913. Neste processo, as ligações químicas C-C e C-H são quebradas mediante adição de grandes quantidades de calor e o uso de altas pressões, geralmente na ausência de oxigênio. A energia absorvida pelo hidrocarboneto causa um aumento na sua temperatura até valores suficientemente altos para dar início às reações de decomposição das moléculas.

A principal diferença entre o craqueamento térmico e o método catalítico é que, no primeiro, as reações de craqueamento se desenvolvem de acordo com o mecanismo de radicais livres, o qual acontece quando ao separar dois átomos, cada um deles fica com um elétron, produzindo normalmente um alceno e um alcano. Este mecanismo pode gerar reações de isomerização, decomposição, troca de hidrogênio, condensação, deshidrogenação e

polimerização. Destas etapas, a iniciação é aquela que requer a maior energia de ativação, 80 Kcal/mol aproximadamente; enquanto apenas 10 kcal/mol são necessários para a extração dos hidrogênios e a terminação.



Propagação:



Os hidrocarbonetos produzidos por craqueamento térmico se caracterizam por ter duplas ligações, e são conhecidos como alcenos ou olefinas. Aquelas olefinas constituídas por cadeias estruturais entre cinco e nove átomos de carbono são incorporadas às gasolinas para aumentar o índice de octanagem. Porém, elas têm o inconveniente de ser muito reativas, facilitando reações de polimerização que produzem gomas prejudiciais para os motores. Devido a isso, nas misturas de gasolina onde são utilizadas frações com alto teor de olefinas, é necessário acrescentar aditivos que inibem a formação de gomas. As gasolinas de craqueamento térmico têm um número de octanagem que pode exceder os 80 octanos, enquanto as gasolinas obtidas da destilação inicial estão na faixa de 40-65 octanos.

A ruptura das ligações químicas não acontece uniformemente para todos os tipos de hidrocarbonetos. O grau ou facilidade com a qual a decomposição de um hidrocarboneto ocorre depende das suas propriedades físico-químicas, assim:

- Moléculas simétricas são mais estáveis que os isômeros de cadeia longa;
- Para maior massa molar, menor energia será requerida para iniciar as reações de craqueamento;
- A facilidade de ruptura diminui na ordem: parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos.

A severidade aplicada ao craqueamento térmico de um resíduo de petróleo depende do tipo de produto desejado. Se o objetivo é a obtenção de um alto rendimento em destilados e baixo rendimento em resíduos, então procedimentos de craqueamento exaustivo tais como coqueamento retardado e coqueamento fluidizado são usados (BI, 2007). Se pelo contrário, não há interesse em conseguir uma alta produção de gases, mas há em obter uma redução considerável da viscosidade da fase líquida e em aumentar as frações de destiláveis do resíduo, então as reações de decomposição devem ser desenvolvidas com menor severidade, i.e., viscorredução.

2.4 Viscorredução

O processo conhecido como viscorredução realiza uma conversão térmica leve do hidrocarboneto pesado com o intuito de reduzir a sua viscosidade para que possa ser facilmente bombeado e transportado através das tubulações com objetivo final de armazenamento, processamento ou refino. Este processo aplica conversão térmica leve a baixo custo e baixa severidade para assim melhorar as características reológicas sem atingir uma conversão significativa a destiláveis. Tempos de residência curtos são necessários para evitar reações de polimerização e coqueamento (BENITO *et al.*, 1995).

O processo de viscorredução convencional consiste em um forno de reação seguido de uma etapa de aquecimento com óleo reciclado, como mostrado na Figura 2.5. O produto da mistura é logo fracionado. Todas as reações neste processo ocorrem à medida que a carga escoar pela tubulação do forno de reação. A severidade é controlada pelo fluxo através do forno e pela temperatura; condições típicas estão na faixa de 475 a 500°C na saída do forno com um tempo de residência de 1 a 3 minutos. Os tempos de operação contínua são de 3 a 6 meses antes que o coque deva ser removido dos tubos do forno. A pressão de operação está na faixa de 0.7 a 5 MPa dependendo do grau de vaporização e do tempo de residência desejado (MATEUS, 2006).

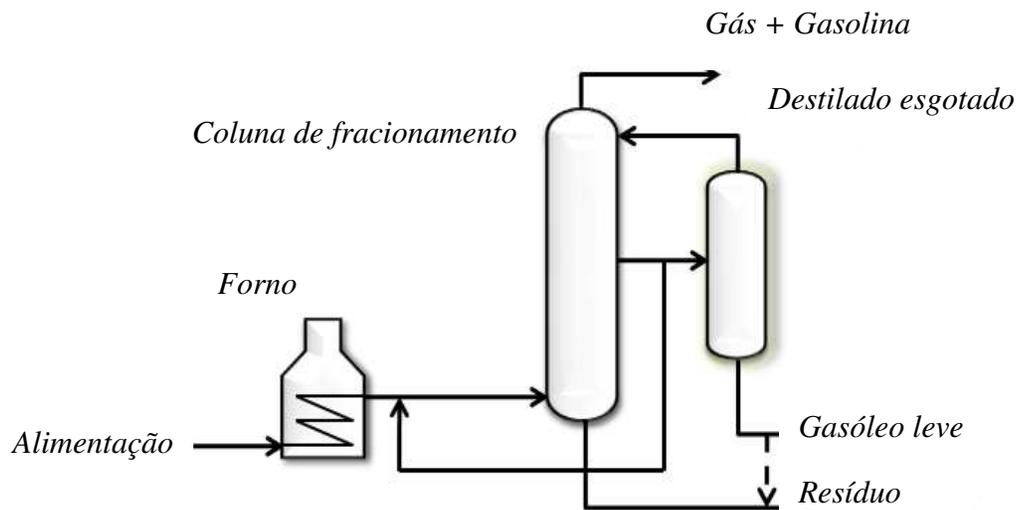


Figura 2.5 - Esquema do processo de viscorredução convencional (MATEUS, 2006).

Um processo alternativo utiliza temperaturas de forno menores e tempos de residência mais longos instalando um tambor de residência ou vaso de maturação “*soaking drum*” entre o forno e a fracionadora. A desvantagem desse processo é a necessidade de descoquear o tambor. A utilização do vaso de maturação fornece um maior tempo de residência para as reações e permite operar o forno a menores temperaturas, o que resulta em economia energética. Sob típicas condições de viscorredução, moléculas pequenas rompem ligações mais lentamente que as maiores e têm também maior energia de ativação. Como a temperatura média no processo com vaso de maturação é menor, a tendência do processo é ser seletivo para formação de gasóleo em detrimento de gasolina e gases, o que é desejável.

A extensão da conversão, a seletividade em relação à formação de gases e gasolina, a produção de coque e a estabilidade do produto viscorreduzido estão diretamente relacionados a características da carga como conteúdo de parafinas e asfaltenos, aromaticidade, conteúdo de metais, etc., as quais variam significativamente de um petróleo para outro (KATARIA *et al.*, 2004).

Embora o método térmico tenha sido o mais aplicado para este tipo de craqueamento, a viscorredução também pode ser obtida pelo método catalítico. JING *et al.* (2008) realizaram a viscorredução de um petróleo pesado a 240 °C e 3 MPa de pressão usando catalisadores sólidos de $\text{SO}_4^{2+}/\text{ZrO}_2$ dopado com Ni^{2+} ou Sn^{2+} (Ni^{2+}/SZ , Sn^{2+}/SZ). Neste estudo os autores obtiveram

uma redução da viscosidade de 0,319 Pas para 0,135 Pas para o Ni^{2+}/SZ , e 0,163 Pas para o $(\text{Sn}^{2+}/\text{SZ})$; com taxas de viscorredução do 57,7% e 48,9%, respectivamente.

2.5 Aplicação de irradiação no refino de petróleo

Motivados pela descoberta de petróleo pesado, e como uma alternativa aos processos tradicionais de extração, transporte e refino de petróleo, pesquisadores no mundo inteiro têm desenvolvido tecnologias não convencionais baseadas na irradiação direta dos compostos hidrocarbonetos com radiações cujos comprimentos de onda abrangem a maior parte do espectro eletromagnético, mostrado na Figura 2.6.

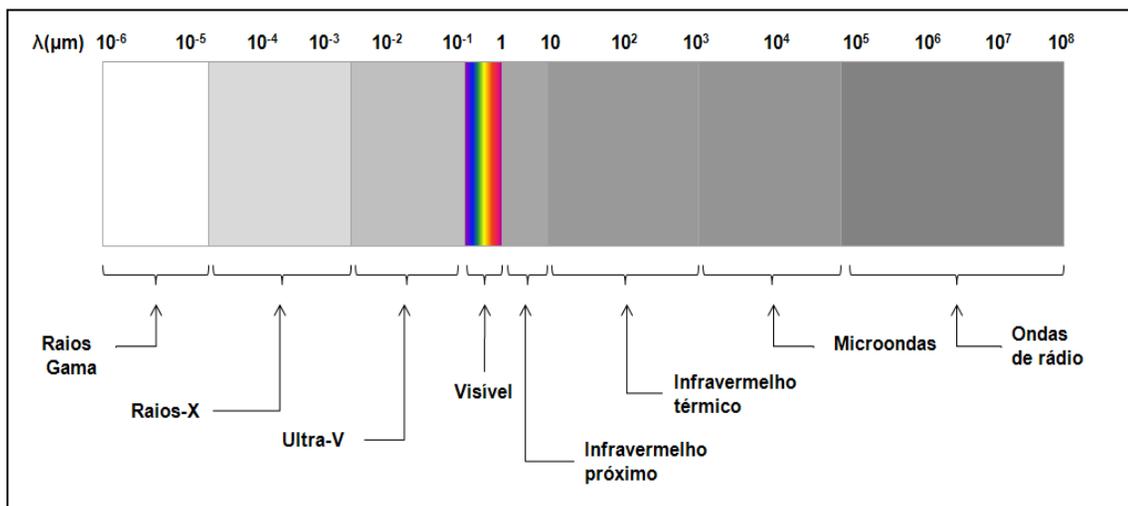


Figura 2.6 - Espectro eletromagnético.

O fenômeno de radiação consiste na propagação de energia mediante ondas ou partículas. A resposta do material frente a esta depende das características da energia utilizada. A faixa do ultravioleta (comprimentos de onda de 1nm a 380nm) gera um efeito fotoquímico sobre a matéria, enquanto a radiação de ondas emitidas na faixa do infravermelho (comprimentos de onda de 0.8 μm até 1000 μm) transporta energia térmica permitindo um aquecimento da substância irradiada.

No mesmo trabalho, Wu *et al.* (1997) calcularam, mediante uma equação de primeira ordem, as taxas de decomposição para o craqueamento térmico normal (TC) e via radiação (RTC) do n-hexadecano, encontrando que para temperaturas mais baixas a relação k_{RTC}/k_{TC} aumenta e que existe o efeito contrário quando a temperatura aumenta. Também registrou energias de ativação obtidas pela equação de Arrhenius para RTC na fase líquida e gasosa entre 120 e 140 kJ/mol, respectivamente; enquanto que os cálculos para craqueamento térmico comum apresentaram valores muito mais elevados de 270 e 290 kJ/mol (Wu *et al.*, 1996). Isto permite conhecer uma grande vantagem na aplicação de radiação ionizante como ferramenta para acelerar as reações de craqueamento.

Em trabalhos como Zaykina *et al.* (2001) e Mirkin *et al.* (2003), os autores asseguram que a tecnologia de radiação de elétrons permite trabalhar com valores menores de temperatura e pressão, permitindo uma maior eficiência energética, maior segurança operacional e ambiental do que o método termocatalítico predominante hoje e que também apresenta maior flexibilidade de operação de acordo com as diferentes substâncias presentes na alimentação e com o produto desejado. Adicionalmente, Zaykin *et al.* (2003) afirma que apesar de que os mecanismos de reação nas duas tecnologias envolvem as mesmas etapas, a irradiação permite substituir a primeira etapa, conhecida como iniciação de reação, a qual precisa de maior consumo energético. Nesta etapa, o objetivo é a obtenção de uma quantidade suficiente de radicais ativos para dar início às reações posteriores.

2.6 Viscorredução induzida por radiação

A viscorredução via radiação é um método físico de ação que consiste na aplicação direta de feixes de elétrons, microondas, radiação laser entre outros, sobre óleos crus pesados e resíduos de destilação fracionada em busca da ruptura das moléculas mais pesadas, favorecendo a formação de cadeias de hidrocarbonetos da faixa da gasolina e o diesel.

Dentre os estudos mais recentes da aplicação destas tecnologias se encontra a iniciação de viscorredução de um resíduo da destilação atmosférica usando um raio ativo de elétrons

(LIKTEROVA *et.al.*, 2005). Nesse trabalho foi estudado o efeito da dose de radiação e da taxa de dose sobre a possibilidade de ativação de um resíduo direto da destilação atmosférica e de outro ozonizado, ambos posteriormente refinados pelo processo de destilação a vácuo para a separação dos produtos. A irradiação foi conduzida em um reator de 0,5 litros a temperatura ambiente e pressão atmosférica para reduzir a formação de gás e coque. A dose de radiação foi mudada de 100 a 2000 KGy. Foi observado que para tempos de irradiação mais longos ocorreu um acúmulo de componentes com duplas ligações no resíduo direto da destilação atmosférica que reagem depois com o oxigênio atmosférico e o ozônio ocasionando um aumento no peso dos produtos. A radiólise causou a formação de produtos gasosos, hidrocarbonetos com massas molares menores e acumulação de produtos pesados devido às reações de polimerização e oxidação radiolítica, as quais afetam a estrutura coloidal do petróleo pesado. Os autores encontraram que a conversão dos componentes do resíduo atmosférico ozonizado não é uma função da dose absorvida, mas da taxa de dose.

Irradiação eletromagnética e ultrassom foram aplicadas para a alteração da reologia de óleos pesados com alto teor de asfaltenos visando uma minimização nas quedas de calor em tubulações e no poço (GIZEM e ISLAM, 2000). Os equipamentos utilizados foram dois tipos de geradores de microondas e um gerador ultrassônico comercial de alta frequência operado em pulso contínuo. Neste estudo notou-se principalmente uma mudança irreversível na reologia do óleo cru com teor de 3% de asfaltenos devido à irradiação eletromagnética; enquanto que em amostras com ausência destes compostos a irradiação eletromagnética teve um leve impacto. O tratamento por ultrassom não causou nenhuma mudança permanente na reologia do óleo cru, mesmo em aqueles com alto conteúdo de asfaltenos.

Para a redução das viscosidades de óleos crus de base parafínica e óleos crus de base asfáltica os pesquisadores Tão e Xu (2006) utilizaram o efeito de campos pulsados magnéticos e elétricos. Esta tecnologia não muda a temperatura do óleo cru, mas permite uma mudança nas propriedades reológicas deste mediante a aglomeração das partículas menores em partículas maiores. Os resultados obtidos com o óleo cru de base parafínica mostraram uma diminuição da viscosidade de 40.97cP para 33.1cP a 10°C, quando aplicado um campo magnético de 1.33 T por 50 s. Após 8 horas o valor original da viscosidade foi recuperado. No óleo cru de base asfáltica atingiram uma redução na viscosidade de 773.8 cSt para 669.5 cSt a 23,5 °C. E assim como no

caso anterior, o estado reológico original foi recuperado após 8 horas. Os autores consideraram que os tempos obtidos, necessários para a recuperação das propriedades reológicas, são suficientes para permitir o escoamento e transporte destes óleos crus em uma tubulação ao longo de uma distância considerável, apesar de que os resultados obtidos não representaram uma diminuição muito grande e permanente da viscosidade.

2.7 Viscorredução via laser de CO₂

Dentre os tipos de radiação do espectro eletromagnético, a radiação infravermelha compreende uma faixa de comprimentos de onda capazes de induzir a viscorredução das frações pesadas do petróleo sem recorrer a efeitos ionizantes nestas. Isto se deve ao fato que este tipo de radiação transmite energia térmica para o hidrocarboneto, a qual age diretamente sobre os movimentos vibracionais das moléculas, provocando um aumento de temperatura até valores suficientemente altos para gerar o craqueamento das moléculas maiores, reduzindo assim a viscosidade. A energia emitida por outras classes de radiação como a ultravioleta e a visível não permite ao hidrocarboneto alcançar as temperaturas de craqueamento.

A simples exposição do hidrocarboneto à radiação infravermelha não é suficiente para que este consiga alcançar temperaturas da ordem de 400 a 500°C, necessárias para o desenvolvimento das reações de craqueamento. Para conseguir essa finalidade, a radiação infravermelha é produzida mediante tecnologia laser, a qual permite focalizar a energia e irradiar com altos valores de potência, produzindo, em questão de segundos, calor suficiente para iniciar as reações de ruptura.

Com o uso de lasers, a temperatura do hidrocarboneto irradiado passa a ser controlada mediante parâmetros operacionais de fácil manipulação como a potência, a velocidade de varredura e o tempo de irradiação. A severidade do efeito térmico causado pela irradiação com laser infravermelho dependerá da composição da amostra, de propriedades como a capacidade calorífica específica e a condutividade térmica, e também da sua capacidade de absorção de radiação no comprimento de onda do laser. Célis (2008), no primeiro estudo reportado na

literatura para aplicação desta técnica, apresentou o alto grau de absorbância que têm os resíduos de petróleo no comprimento de onda produzido por um laser de CO₂. Além disso, neste estudo já foi comprovada a influência da radiação laser na distribuição da fração parafínica de 3 resíduos da destilação molecular.

O processo avaliado neste trabalho visa aproveitar o calor fornecido por uma fonte de laser infravermelho de alta potência para induzir, a pressão atmosférica, reações de craqueamento nos hidrocarbonetos pesados e reduzir permanentemente sua viscosidade e aumentar as frações de gasóleos de maior valor agregado.

2.8 Tecnologia laser

Entre os sistemas artificiais de produção de luz encontra-se a amplificação da luz por emissão estimulada de radiação, mais conhecida como laser. A primeira aplicação desta tecnologia foi realizada por Maiman (1961), que utilizou cristais de rubi para a construção do primeiro laser operacional. Depois foram construídos lasers de hélio-neônio, argônio e neodímio-ítrio-alumínio-garnet conhecido como (Nd:YAG). Junto a eles, nos anos 60, foi desenvolvido também o laser de dióxido de carbono (CO₂), que consistiu em uma mistura de tal gás com nitrogênio e hélio.

O design convencional de um laser envolve um meio ativo, uma fonte externa e um ressonador, conforme mostrado na Figura 2.7. O meio ativo é a parte que contém os elétrons, os quais durante a mudança de nível emitirão fótons com a mesma energia e direção. Cada meio possui elétrons com um determinado espaçamento entre seus níveis de energia, pelo qual produz um feixe de luz com comprimento de onda diferente dos demais. A fonte externa tem o objetivo de fornecer energia para gerar os estados excitados e poder assim estimular a emissão de luz quando ocorrerem os decaimentos do nível de energia dos elétrons. A fonte pode ser uma descarga elétrica no meio, outro laser, etc. O meio ativo está situado no interior de uma cavidade óptica conhecida como ressonador, cuja função é enviar de volta os fótons que emergem do sistema produzindo assim uma maior emissão estimulada. Esta função é realizada por dois

espelhos colocados nos extremos da cavidade provocando a reflexão dos fótons favorecendo assim a amplificação da luz. Depois de transcorrido o tempo necessário para obter um feixe com densidade apreciável, um dos espelhos que é semitransparente permitirá que frações dessa luz deixem a cavidade óptica.

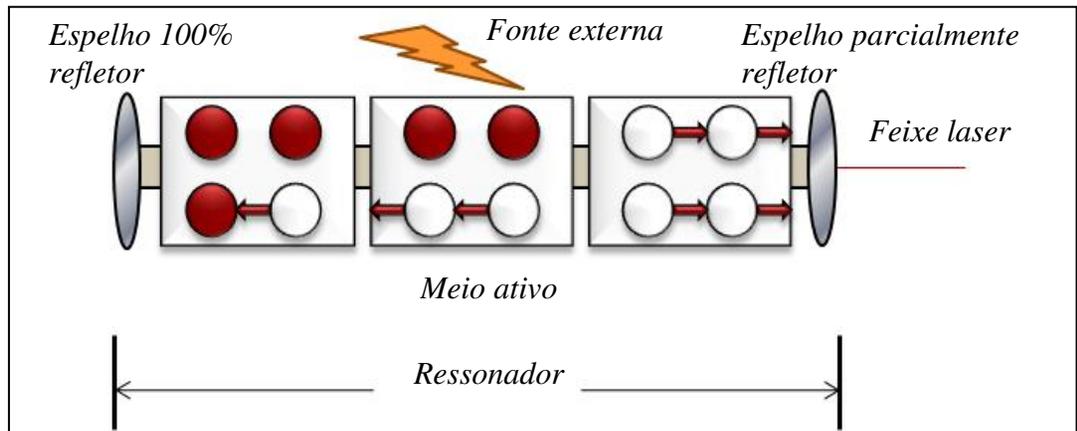


Figura 2.7 - Esquema dos componentes de um laser.

Corte de metais (YILBAS *et al.*, 1999), cura de polímeros para prototipagem rápida (JARDINI *et al.*, 2004) e inclusive tratamentos médicos de tecidos orgânicos (SHANYFELT *et al.*, 2008) são alguns dos exemplos mais conhecidos das aplicações da tecnologia laser. Este extensivo campo de aplicação se deve principalmente à variedade de comprimentos de onda que podem ser produzidos com esta tecnologia. Adicionalmente, a focalização e a unidirecionalidade da energia permitem a aplicação do feixe laser através de longas distâncias conservando aproximadamente a totalidade da energia de saída e irradiando exatamente sobre a área desejada, minimizando assim as perdas de energia. Além disso, devido à monocromaticidade dos lasers, estes produzem a excitação de estados eletrônicos ou vibracionais escolhidos, levando à ruptura das ligações químicas desejadas (KARLOV, 1974). Este efeito é considerado semelhante a um catalisador seletivo, uma vez que, a frequência da radiação coincide com a frequência vibracional das moléculas.

2.9 Conclusões parciais

Neste capítulo foi realizada uma introdução à situação atual do petróleo e seu refino, fazendo ênfases no aumento na geração de resíduos atmosféricos causada pela diminuição do API e na importância de desenvolver tecnologias que permitam um maior aproveitamento energético destas frações residuais, tanto mediante a produção de combustíveis leves como através da redução de viscosidade com mínima geração de gases, i.e., viscorredução. A tecnologia predominante hoje no desenvolvimento dos processos de craqueamento das frações pesadas do petróleo é o método catalítico, o qual ainda está sendo adaptado para conseguir o processamento direto de resíduos atmosféricos.

O estado da arte sobre o uso de irradiação tanto para o craqueamento como para viscorredução do petróleo e suas frações pesadas mostrou a existência de uma grande variedade de radiações já utilizadas por pesquisadores para realizar estes processos. Porém a maior quantidade de informação disponível sobre este tema está relacionada à irradiação direta do petróleo com raios gama. Finalmente, a alta transmissão de energia térmica na faixa infravermelha do espectro, adicionada às vantagens de focalização e unidirecionalidade da tecnologia laser, e que já permitiram sua aplicação com sucesso em processos que vão desde o corte de metais até o tratamento médico de tecidos orgânicos, fazem da tecnologia estudada neste trabalho uma interessante alternativa para conseguir a viscorredução do petróleo.

CAPÍTULO 3.

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

3.1 Resumo

Conhecer as propriedades físico-químicas das frações do petróleo permite avaliar o rendimento de processos de refino mediante a elaboração de perfis de comparação e de bases de dados úteis no desenvolvimento de simulações de processos. Com esse objetivo, neste capítulo são apresentadas informações composicionais, reológicas e térmicas obtidas a partir da caracterização de duas frações de petróleo, altamente viscosas, resultantes do processo de destilação atmosférica de dois petróleos brasileiros e que foram escolhidas como matéria prima para a avaliação do processamento a laser de CO₂ estudado nesta dissertação. Adicionalmente, visando ampliar o conhecimento das propriedades reológicas e de composição deste tipo de substâncias, algumas análises foram desenvolvidas para outros resíduos atmosféricos.

3.2 Resíduos atmosféricos Gamma 460°C+ e Eta 400C+

As frações de petróleo utilizadas, correspondem ao corte de 460°C+ do petróleo Gamma, apresentado na Figura 3.1, e ao corte de 400°C+ do petróleo Eta (nomes fantasias adotados por questões de sigilo), respectivamente. Para fins de estimativa de algumas propriedades e simulação, a densidade do resíduo Gamma 460 °C+ foi assumida como 985.1 kg/m³, a qual corresponde à densidade apresentada pelo corte de 400°C+ do mesmo petróleo, fornecida pelo CENPES/PETROBRAS para o trabalho de Rocha (2009).



Figura 3.1 - Resíduo de destilação atmosférica Gamma 460°C+.

3.3 Determinação das cadeias de hidrocarbonetos por CG e da curva PEV dos RATs por destilação simulada

A técnica de destilação simulada (SIMDIS) está baseada no uso de uma coluna cromatográfica apolar que permite separar os hidrocarbonetos, segundo as suas temperaturas de ebulição e classificá-los, posteriormente, por meio, de uma curva de calibração obtida a partir de corridas prévias realizadas, nas mesmas condições de operação, a uma mistura padrão de hidrocarbonetos, usualmente *n*-alcanos, cobrindo a faixa de temperaturas de ebulição esperadas a ser encontradas na amostra (MADHUSUDAN *et al.*, 1998). O resultado obtido desta análise é em porcentagem mássica de amostra vaporizada a cada temperatura.

Os dois resíduos atmosféricos foram submetidos a análises mediante esta técnica. Desta forma, o equipamento utilizado, mostrado na Figura 3.2, foi um cromatógrafo gasoso (CG) da Agilent Technologies, modelo 7890A, com injetor da Agilent Technologies, modelo 7G83B. O sistema CG operou sob especificações do método da ASTM D7169-05. A calibração deste equipamento foi realizada a partir de duas substâncias padrões, a primeira conhecida como polywax, que consiste em material de referência para cadeias de hidrocarbonetos de C24 a C110, e a segunda um gasóleo de referência contendo hidrocarbonetos parafínicos de C5 a C20. Tanto os padrões de calibração, quanto as amostras dos RATs, foram preparadas em soluções ao 2% m/m utilizando dissulfeto de carbono (CS₂) como solvente.



Figura 3.2 - Cromatógrafo para destilação simulada da Agilent Technologies 7890A.

Os resultados obtidos na análise de destilação simulada, mostrados na Figura 3.3, evidenciam uma grande diferença entre as temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos que compõem os petróleos Gamma 460°C+ e Eta 400C+, apresentando este último ponto inicial de ebulição (PIE) 30 °C menor que o primeiro. Esta diferença indica que o RAT Gamma 460°C+ está constituído por hidrocarbonetos de maior tamanho de cadeia e mais pesados do que os hidrocarbonetos presentes no RAT Eta 400°C+.

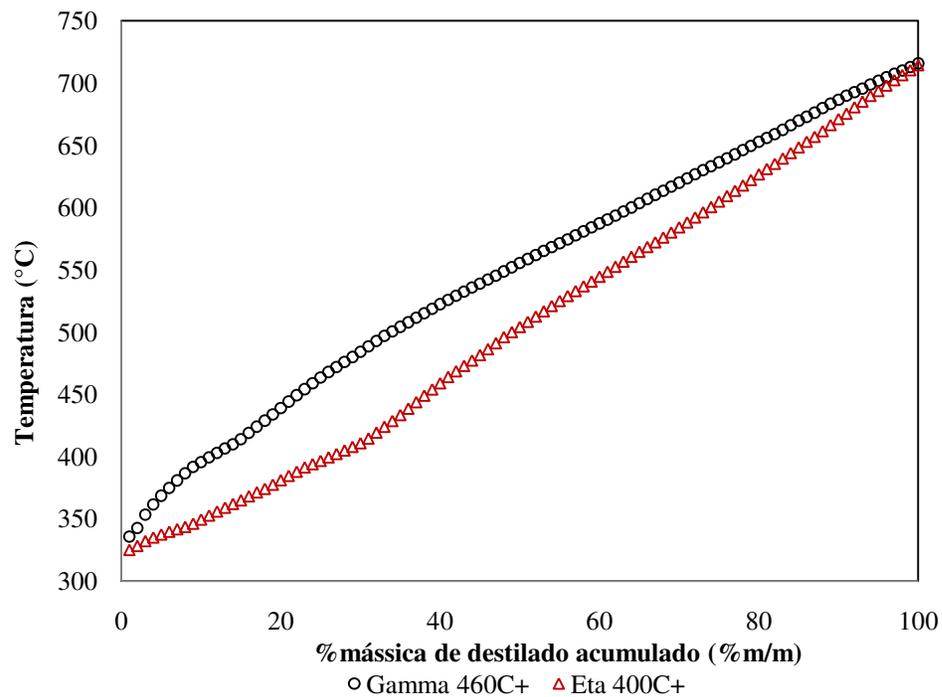


Figura 3.3 - Curva PEV obtida nas análises de destilação simulada.

A distribuição das cadeias de hidrocarbonetos obtida nas análises por CG foi processada mediante a normalização das alturas dos picos obtidos no cromatograma de cada amostra. Sete faixas de tamanho de cadeia foram escolhidas para classificar os resultados obtidos de porcentagem de abundância de hidrocarbonetos, conforme mostrado na Tabela 3.1. Nestes resultados observa-se que o RAT Eta 400°C+ apresenta maior porcentagem de abundância de hidrocarbonetos na faixa C20-C42 do que o RAT Gamma 460°C+, enquanto neste último as porcentagens de abundância de hidrocarbonetos encontram-se distribuídas equitativamente ao longo da faixa de C20 a C110. Isto representa que o RAT Eta 400°C+ é rico em frações menos pesadas do que o RAT Gamma 460°C+.

Tabela 3.1 - Porcentagem de abundância de hidrocarbonetos nos resíduos atmosféricos.

Faixa de número de carbonos	Abundância de HC nos RATs (%)	
	<i>Gamma 460°C+</i>	<i>Eta 400°C+</i>
C20-C30	11,57	18,57
C32-C42	16,74	17,81
C44-C54	15,28	15,09
C56-C66	13,61	12,59
C68-C78	13,44	12,08
C80-C90	14,74	12,91
C92-C110	12,28	8,87

Os resultados apresentados na tabela anterior serão utilizados como perfil de comparação para avaliar a existência de craqueamento nos resíduos atmosféricos após serem irradiados sob diferentes condições operacionais do laser de CO₂. No momento de avaliar a decomposição das moléculas de hidrocarbonetos dos RATs após o processamento a laser, espera-se obter um

aumento das frações leves e médias e uma diminuição das frações pesadas, o qual ocorre no craqueamento convencional.

3.4 Determinação do grupo funcional de hidrocarbonetos predominante nos RATs

Para obter informação acerca do tipo de hidrocarbonetos predominantes nos resíduos atmosféricos, foram realizadas análises mediante espectroscopia FTIR. Esta técnica apresenta boas condições de sensibilidade, fácil uso e oferece informação importante sobre aromaticidade e alifaticidade da substância analisada. As análises foram desenvolvidas pela central analítica do Instituto de Química da USP em São Carlos-SP, no equipamento BOMEM MB-102, através de pastilhas de KBr e para uma faixa de número de onda dos 400 até os 4000 cm^{-1} . Os resultados são apresentados na Figura 3.4.

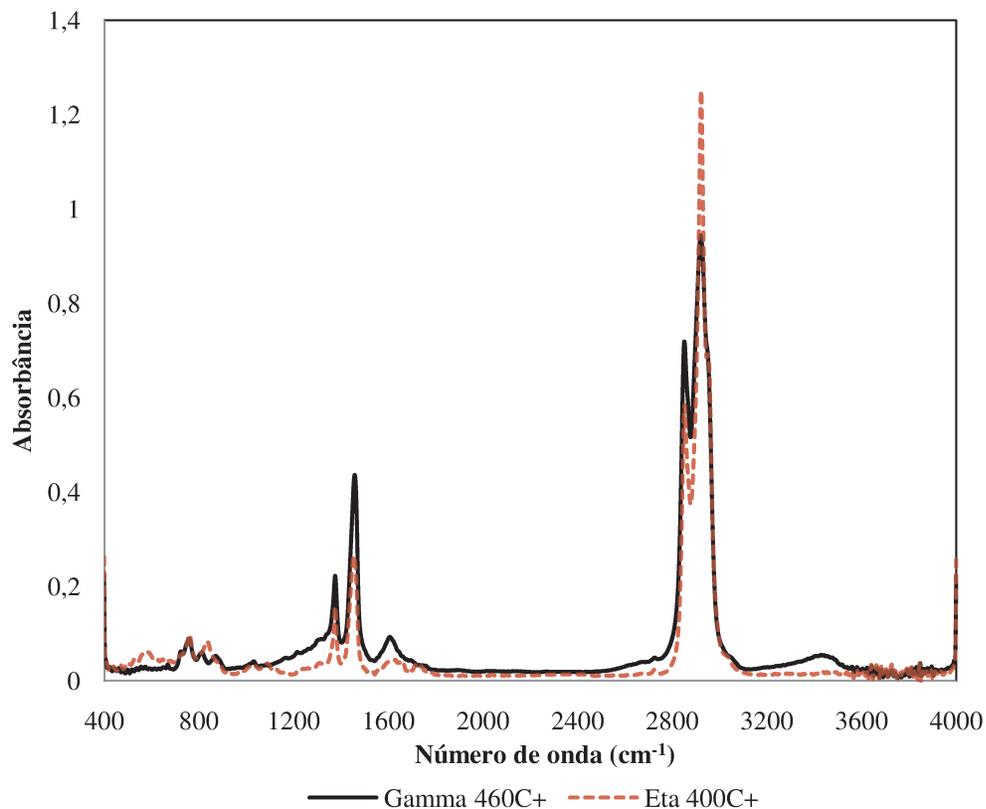


Figura 3.4 - Espectros FTIR dos resíduos da destilação atmosférica.

No espectro FTIR, apresentado na Figura 3.4, as ligações C-H aromáticas estão representadas pelos picos localizados na região de número de onda dos 2700 a 3000 cm^{-1} , enquanto as ligações C-H alifáticas encontram-se na faixa de 1300 a 1500 cm^{-1} (LAMONTAGNE *et al.*, 2001). Neste espectro, observa-se que existe um alto índice de aromaticidade nos resíduos atmosféricos, o qual indica pouca presença de hidrocarbonetos parafínicos e predominância de grupos aromáticos e asfaltenos, sendo estes últimos compostos alquilnaftoaromáticos responsáveis pelo fenômeno de “envelhecimento” do petróleo, no qual a viscosidade do petróleo aumenta devido à aglomeração destes compostos instáveis durante o tempo.

3.5 Determinação do teor de asfaltenos

Existem diferentes formas para definir a fração asfáltica presente no petróleo, sendo duas delas as frações conhecidas como C5i e C7i, que designam aos asfaltenos como aqueles hidrocarbonetos presentes no petróleo insolúveis em pentano e heptano, respectivamente. Devido à influência significativa dos asfaltenos nas propriedades reológicas do petróleo, a fração C7i dos resíduos atmosféricos foi determinada mediante extração em sistema soxhlet, conforme mostrado na Figura 3.5, e seguindo um procedimento adaptado a partir da norma ASTM D6560-00.



Figura 3.5 – Sistema de extração soxhlet.

O procedimento completo para extração dos asfaltenos iniciou-se com a pesagem de aproximadamente 5 g de amostra de cada RAT, os quais foram posteriormente diluídos em 150 mL de *n*- heptano, de pureza maior a 99%, e ao mesmo tempo aquecidos em manta durante 1 hora. As soluções foram resfriadas durante 2 horas na ausência de luz e, foram logo filtradas a vácuo utilizando um papel filtro de 3 µm. Posteriormente, o papel filtro foi colocado dentro de um sistema de extração soxhlet com refluxo de *n*-heptano. A taxa de refluxo foi graduada até produzir a saída do papel filtro de 2 a 4 gotas de *n*-heptano por segundo. O refluxo foi mantido até que as gotas do solvente efluente do papel se tornaram incolores, o qual aconteceu normalmente após 1 hora de refluxo. O papel filtro junto com o material remanescente foi seco numa estufa a 110 °C durante 30 minutos. Após este tempo, o papel foi esfriado em dessecador durante 1 hora, e finalmente pesado. Os resultados das extrações são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Teor de asfaltenos C7i nos resíduos atmosféricos.

<i>Resíduo Atmosférico</i>	<i>Teor de asfaltenos C7i (%m/m)</i>
Gamma 460C+	5,02
Eta 400C+	5,80

A fração Eta 400°C+ mostrou uma quantidade de asfaltenos levemente superior à apresentada pela fração Gamma 460C+, o qual, porém, possui cadeias de hidrocarbonetos maiores.

3.6 Comportamento reológico e determinação da viscosidade dos resíduos atmosféricos

O objetivo principal desta dissertação envolve a avaliação do efeito do laser de CO₂ na viscosidade dos resíduos atmosféricos. Para que dito propósito seja alcançado é necessário realizar um estudo amplo do comportamento reológico destes materiais para assim conhecer a

influência de distintos fatores, tais como, composição, temperatura, taxa de cisalhamento e condições do equipamento, na sua viscosidade; permitindo assim elaborar um perfil de comparação mais preciso e realizar uma melhor interpretação dos resultados obtidos na aplicação da tecnologia. Além disso, conhecer o comportamento reológico de resíduos atmosféricos é muito importante, uma vez que estes são alimentados a colunas de vácuo e/ou unidades de craqueamento, visando à recuperação de mais frações leves mediante destilação ou mediante decomposição das moléculas maiores de hidrocarbonetos.

3.6.1 Reologia e viscosidade

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação de substâncias conhecidas como fluidos, que são, na sua maioria, líquidos e gases. A realização de uma análise reológica consiste em estudar a resposta apresentada por um fluido frente a condições controláveis de fluxo, tais como a geometria do fluxo, tensões de cisalhamento, etc., que provocam uma deformação inelástica na sua estrutura inicial.

A viscosidade é uma propriedade de grande interesse industrial e uma das mais importantes para caracterização de um fluido já que representa a resistência que este oferece a ser deformado. Apesar da variedade de fluidos utilizados na indústria química de hoje, estes podem ser classificados segundo seu comportamento reológico dentro de três grupos, que são: fluidos independentes do tempo, fluidos dependentes do tempo e fluidos viscoelásticos.

Os fluidos independentes do tempo são aqueles cuja resposta de taxa de deformação não é influenciada pelo tempo de análise, mas pela tensão de cisalhamento. Na Figura 3.6 são apresentados os possíveis comportamento reológicos dos fluidos mediante curvas de fluxo, as quais são obtidas ao avaliar a resposta do esforço ou tensão de cisalhamento frente às mudanças nos valores da taxa de deformação aplicada. Deste gráfico, os fluidos newtonianos apresentam um valor constante desta propriedade, independentemente da taxa de cisalhamento, enquanto nos fluidos pseudoplásticos a viscosidade diminui ao aumentar a taxa de cisalhamento, e nos fluidos dilatantes o efeito é o contrário. Os fluidos com comportamento de plástico de Bingham e

Bingham pseudoplástico são aqueles que precisam de um esforço inicial antes de sofrerem uma deformação inelástica.

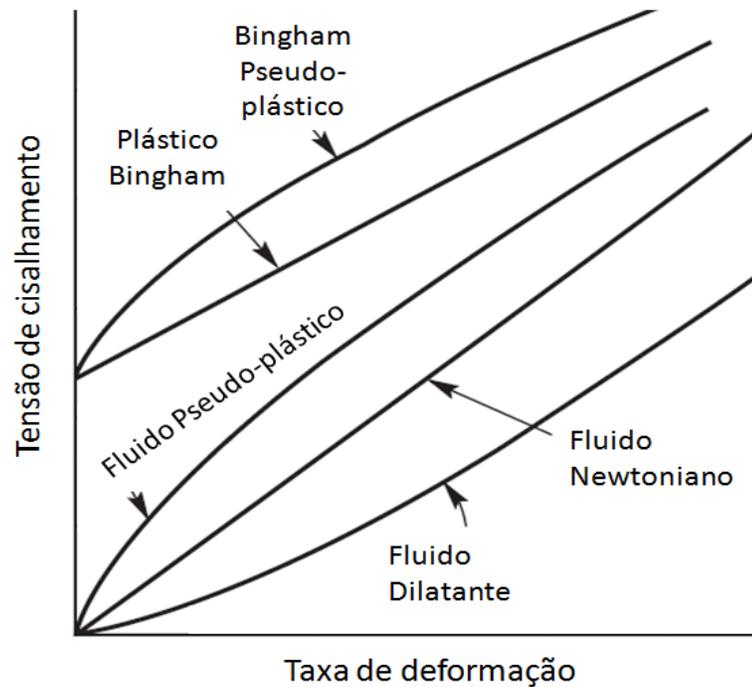


Figura 3.6 - Relação tensão de cisalhamento-taxa de deformação de fluidos com comportamento reológico independente do tempo (CHHABRA e RICHARDSON, 2008).

No segundo grupo são classificados os fluidos que são afetados pela história cinemática da amostra. Fazem parte deste grupo os fluidos tixotrópicos, fluidos cuja viscosidade aparente diminui com o tempo quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante; e os fluidos reopéticos, os quais apresentam o fenômeno contrário, aliás, sofrem um aumento na sua viscosidade aparente depois de transcorrido certo tempo.

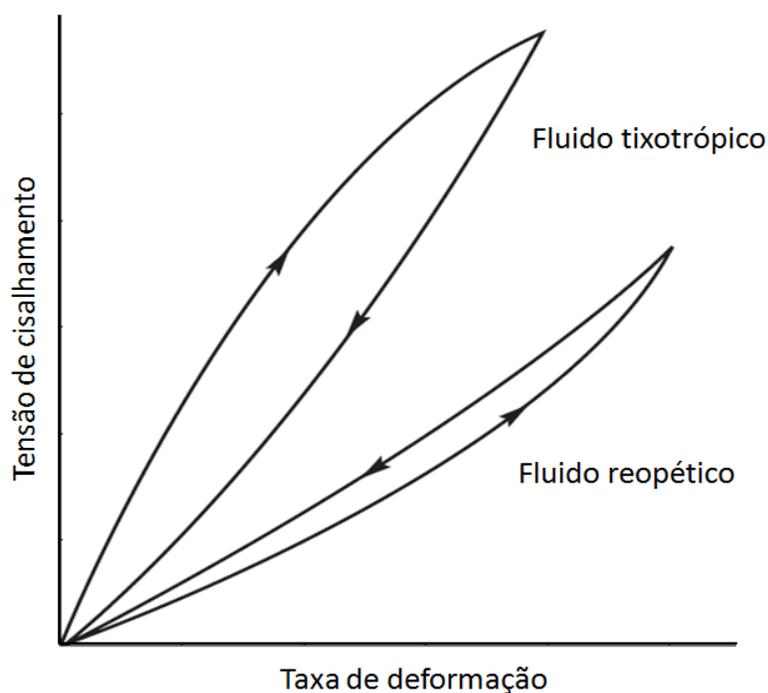


Figura 3.7 - Relação tensão de cisalhamento-taxa de deformação de fluidos com comportamento reológico dependente do tempo. (CHHABRA e RICHARDSON, 2008).

O terceiro grupo envolve fluidos com reologia um pouco mais complexa do que os anteriores, e que recebem a denominação de fluidos viscoelásticos devido a que apresentam propriedades misturadas de fluidos ideais e sólidos elásticos, mostrando assim, depois de deformados, uma recuperação elástica parcial. Alguns exemplos são polímeros fundidos e petróleos parafínicos.

3.6.2 Reologia do petróleo e suas frações

O petróleo disponível é cada vez mais pesado, ou seja mais viscoso e constituído por hidrocarbonetos de maior temperatura de ebulição, e como consequência seu comportamento reológico está cada vez mais afastado da lei de Newton, descrita na equação 3.1, na qual a viscosidade do fluido é independente da taxa de deformação. O uso de outros modelos tais como a lei de potência e Carreau-Yasuda, apresentados nas equações 3.2 e 3.3, respectivamente,

permitem uma melhor predição do comportamento reológico destes fluidos a temperaturas nas quais a taxa de deformação produz uma diminuição na sua viscosidade.

$$\tau_{yx} = -\mu\dot{\gamma}_{yx} \quad (\text{Eq.3.1})$$

$$\tau_{yx} = a\dot{\gamma}_{yx}^b \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$\tau_{yx} = \dot{\gamma}_{yx} \left(\eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{(1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{1-n}{a}}} \right) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde, τ_{yx} é a tensão de cisalhamento; $\dot{\gamma}_{yx}$ é a taxa de deformação; μ é a viscosidade de fluidos newtonianos; η_0 e η_{∞} representam as viscosidades aparentes a taxa de deformação zero e infinita, respectivamente; e a e b , assim como a , n , e λ , são parâmetros ajustáveis para as equações de potência e Carreau-Yasuda, respectivamente.

O comportamento não linear é também mostrado pelos resíduos da destilação atmosférica cujos componentes de elevada massa molar, tais como asfaltenos e parafinas de grande tamanho, provocam altos valores de viscosidade a baixas temperaturas, sendo principais responsáveis pelos problemas existentes na exploração, transporte e refino do petróleo (MEYER *et al*, 2008; AJIENKA e IKOKU, 1995). A Figura 3.8 apresenta a estrutura da microemulsão/coloidal de um resíduo atmosférico contendo os principais grupos hidrocarbonetos.

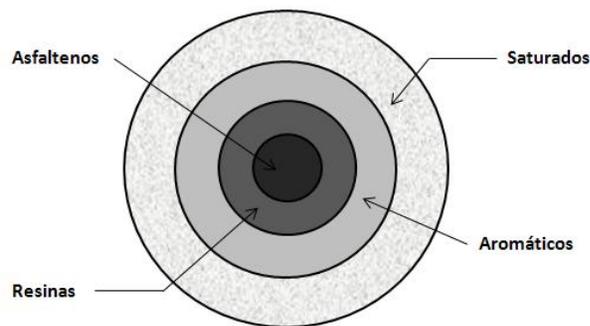


Figura 3.8 - Estrutura de microemulsão/coloidal de um resíduo atmosférico, contendo o soluto (Asfaltenos), a fase dispersante (Resinas), o solvente (Aromáticos), e os não solventes (Saturados) (GUO *et al.*, 2010).

Quanto mais pesado for o petróleo, maior será a quantidade de resíduo atmosférico gerado e também menor será o API de tal resíduo e, por conseguinte, maior será o desvio do comportamento reológico linear. Conseqüentemente, para obter os dados de viscosidade destes hidrocarbonetos é indispensável considerar a influência tanto da temperatura como da taxa de deformação, e em alguns casos, como em crus parafínicos, levar em conta um possível comportamento tixotrópico e inclusive viscoelasticidade (CHHABRA e RICHARDSON, 2008).

A precisão dos resultados das análises reológicas pode ser afetada por erros significativos se tópicos importantes como a capacidade do equipamento e a metodologia experimental (valores de temperatura, tensão de cisalhamento e o histórico da amostra) não são suficientemente rigorosos para garantir a precisão e a reprodutibilidade dos experimentos (BAZYLEVA *et al.*, 2010). Na indústria do petróleo pequenos desvios de viscosidades podem representar significativas quedas econômicas por levarem a predições errôneas de queda de pressão, dimensionamento exagerado de equipamentos ou inadequadas condições de armazenamento, etc.; ou seja, a correta determinação desta propriedade constitui informação crítica para a operação e design de equipamentos e processos da indústria petrolífera. Neste sentido, hidrocarbonetos com API maiores que 25, denominados óleos crus leves, exibem uma relação independente da sua viscosidade com a taxa de deformação a temperaturas ambiente, e devido a isso sua viscosidade pode ser determinada mediante o uso de equipamentos como viscosímetros capilares baseados na lei de Hagen–Poiseuille (BARRUFET e SETIADARMA, 2003). Por outro lado, petróleos pesados e resíduos de destilação apresentam, para uma ampla faixa de temperatura, uma redução na sua viscosidade quando se aumenta a taxa de deformação, o que caracteriza pseudoplasticidade; nestes casos equipamentos para análises reológicas são utilizados, nos quais tanto a tensão como a taxa de deformação podem ser controladas.

Tanto para hidrocarbonetos de baixo como de alto grau API, a temperatura é a variável que mais seriamente afeta sua viscosidade. Como mostrado na Figura 3.9, um aumento na temperatura produz um decaimento exponencial na viscosidade causado pela desagregação dos asfaltenos nos maltenos e reorganização da estrutura interna (PIERRE *et al.*, 2004). Os modelos matemáticos mais usados para descrever este comportamento são os propostos por Walther e Andrade (DE LIMA *et al.*, 2007). Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos em base aos seus trabalhos, mas adicionando algumas propriedades físico-químicas, tais como o ponto de bolha e a

massa molar como informação de entrada para a predição da viscosidade (ABOUL-SEOUD e MOHARAM, 1999; WAKABAYASHI, 1997). Estas correlações demonstram que, embora a relação μ -T apresenta um comportamento similar para todo tipo de hidrocarboneto, a composição é um fator fundamental no valor da viscosidade já que tem influência direta sobre as propriedades físico-químicas mencionadas.

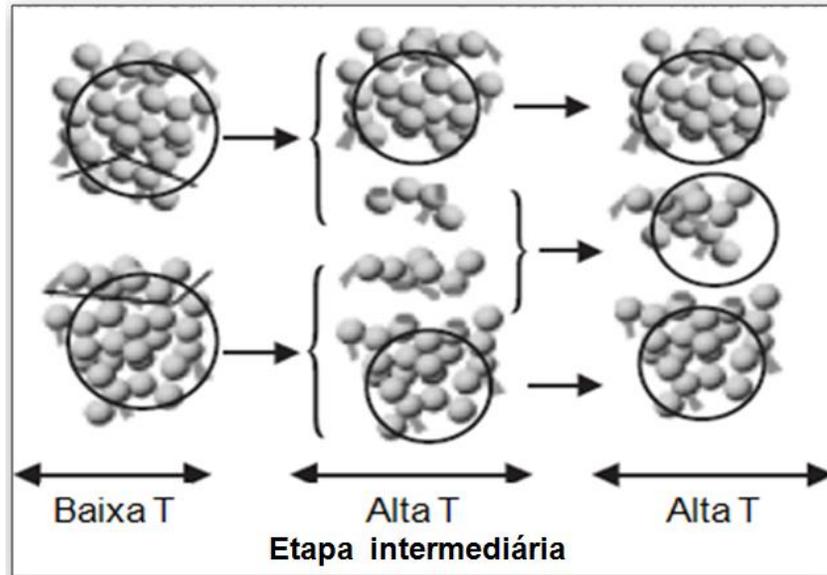


Figura 3.9 - Efeito do aumento de temperatura nos asfaltenos (PIERRE *et al.*, 2004).

Para os hidrocarbonetos pesados existe um valor de temperatura abaixo do qual estas correlações não podem ser extrapoladas sem pré-estabelecimento de uma taxa de deformação constante; isso ocorre pois durante o resfriamento estes materiais sofrem uma transição do comportamento reológico linear para pseudoplástico. Além disso, quanto menor for a temperatura, menor será a proximidade com um comportamento reológico linear.

3.6.3 Análises reológicas dos resíduos atmosféricos

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro Rheostress 6000 marca Haake, mostrado na Figura 3.10. Este equipamento está condicionado para funcionar tanto no modo de taxa controlada (CR) como no modo de tensão de cisalhamento controlada (CS), e possui várias

opções de placas a serem utilizadas dependendo do tipo de material a ser estudado. Para o material analisado nesta dissertação foram usadas duas placas paralelas de 3,5 cm de diâmetro e foi estabelecido um “*gap*” de 1 mm. A calibração do reômetro foi realizada por meio de análises de curva de fluxo e determinação da viscosidade de um óleo padrão. Para o bom desempenho do equipamento e a repetibilidade dos resultados, foi realizado um nivelamento da superfície das placas mediante ajustes nos parafusos localizados nos quatro cantos da base do equipamento. Este procedimento foi aplicado antes de cada sessão de análises com ajuda de um sistema de nível de bolha.

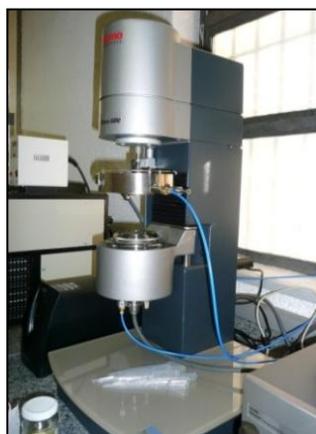


Figura 3.10 - Reômetro Rheostress 6000 marca Haake.

3.6.3.1 Determinação do comportamento reológico

A determinação do comportamento reológico foi desenvolvida mediante análises de curva de fluxo usando o modo CR para uma faixa de taxa de deformação de 10 a 700s⁻¹ e com medições a cada 10 s⁻¹. As temperaturas escolhidas para as análises dependeram de cada tipo de petróleo devido a que abaixo de certo valor de temperatura, característico para cada RAT, a amostra não consegue ficar dentro do volume de análise, não permitindo o completo desenvolvimento da curva de fluxo. Além dos petróleos Gamma 460°C+ e Eta 400°C+, também foram analisados mediante estas análises os resíduos atmosféricos Sigma 400°C+ e Gamma 400°C+. As temperaturas correspondentes as análises de curva de fluxo realizadas para os 4 resíduos

atmosféricos são listadas na Tabela 3.3. Um controle de temperatura foi estabelecido para não permitir desvios maiores de $\pm 0,2$ °C na temperatura de início. As análises de curva de fluxo dos dois resíduos que irão ser irradiados foram realizadas em duplicata para garantir assim a validade do processo.

Tabela 3.3 - Temperaturas de análises dos resíduos atmosféricos.

<i>Resíduo atmosférico</i>	<i>Temperaturas (°C)</i>
Gamma 460°C+	70, 75, 80, 85, 90, 100, 150
Eta 400 400°C+	50, 55, 60, 65, 70, 80, 90, 100, 150
Sigma 400°C+	40, 50, 60, 70,80, 90, 100, 150
Gamma400°C+	55, 60, 65, 70, 80, 90, 100, 150

As análises das curvas de fluxo a diferentes temperaturas demonstraram, conforme mostrado na Figura 3.11, a existência de uma transição no comportamento reológico à medida que a temperatura diminui. Além disso, esta mudança de regime linear para pseudoplástico é cada vez mais acentuada com o decaimento de temperatura. Nestes resultados pode ser observado que só a partir de temperaturas maiores que 100 °C, a viscosidade do resíduo atmosférico Gamma 460°C+ pode ser considerada independente da taxa de deformação.

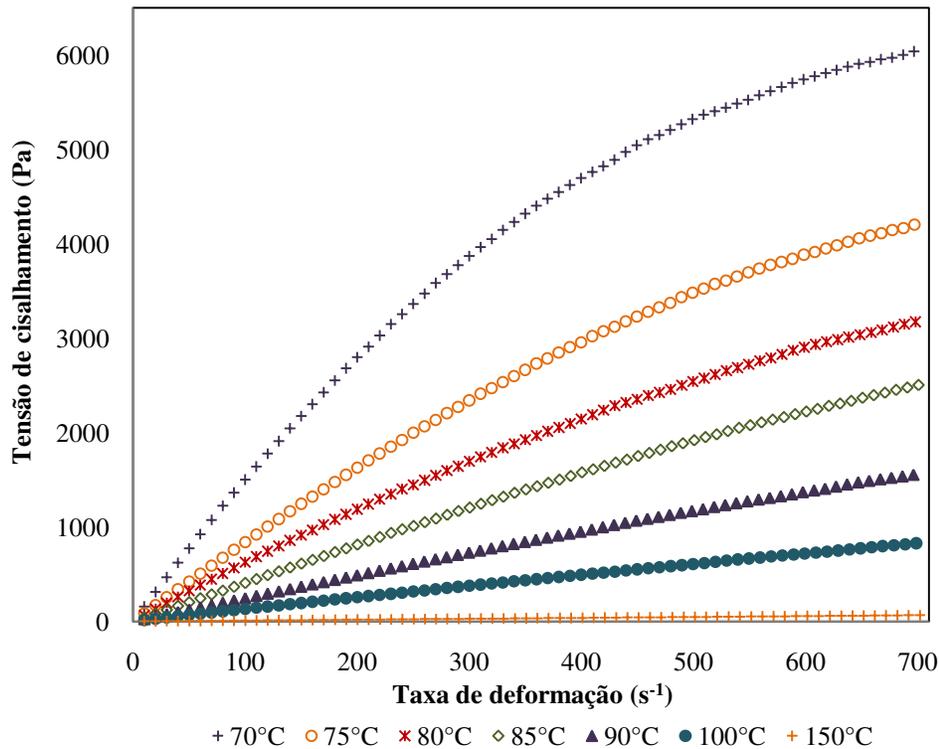


Figura 3.11 - Curvas de fluxo do RAT Gamma 460°C+ a diferentes temperaturas.

O ajuste da relação obtida entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, a qual determina o comportamento reológico do fluido, foi realizado para os modelos Newtonianos, de potência e Carreau-Yasuda, visando demonstrar a diferença de comportamento tanto na transição newtoniana para pseudoplástica leve, fácil de prever com o modelo de potência, assim como desta última para um comportamento pseudoplástico mais complexo. Os valores obtidos dos parâmetros destes modelos a cada temperatura são apresentados na Tabela 3.4. Assumindo como critério que o comportamento reológico é newtoniano quando o coeficiente de correlação (R) do ajuste realizado com a lei de Newton é igual que 1, pode ser observado, nesta tabela, que o comportamento reológico do RAT Gamma 460°C+ alcança a linearidade a partir de 100 °C. Para o modelo de Carreau-Yasuda foi necessário estabelecer o parâmetro η_{∞} igual a zero para temperaturas iguais ou superiores a 75 °C, pois durante o ajuste este parâmetro revelou valores negativos.

Tabela 3.4 - Ajustes do comportamento reológico do resíduo atmosférico Gamma 460°C+

<i>T</i> (°C)	<i>Newton</i>		<i>Lei de potência</i>			<i>Carreau-Yasuda</i>					
	μ	<i>R</i>	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>R</i>	η_0	η_∞	λ	<i>n</i>	<i>a</i>	<i>R</i>
70	10,3	0,939	82,43	0,666	0,992	15,52	0,711	0,000837	-1,639	1,53	1
75	7,95	0,972	26,41	0,781	0,997	8,498	0	0,000514	-2,409	1,73	1
80	5,02	0,985	17,02	0,803	0,998	6,450	0	0,000230	-2,838	1,19	1
85	3,81	0,995	7,606	0,889	0,999	4,1	0	0,000558	-2,679	2,23	1
90	2,32	0,998	3,626	0,928	0,999	2,466	0	0,0016	0,6910	2,74	1
100	1,28	1	1,794	0,937	1	1,4	0	0,000326	0,7169	0,59	1
150	0,09	1	0,092	1,001	1	0,0932	0	0,000868	13,07	12,0	1

Sendo, μ o valor correspondente à viscosidade na lei de Newton; *A* e *b* os parâmetros de ajusta à lei de potência; η_0 , η_∞ , λ , *n* e *a* os parâmetros de ajuste ao modelo Carreau-Yasuda, e *R* o coeficiente de correlação para cada modelo.

Na Figura 3.12 pode-se observar com maior clareza que a partir de temperaturas superiores a 100 °C, a viscosidade se mantém constante sem importar o aumento da taxa de deformação. A viscosidade obtida a partir da curva de fluxo a 90°C ainda apresenta uma pequena diminuição para os maiores valores de taxa de deformação. Um decréscimo significativo da viscosidade com o aumento da taxa de deformação é evidenciado para as temperaturas de 70°C a 80 °C. A grande diferença de viscosidade apresentada pelo resíduo para cada temperatura pode ser evidenciada pela escala do gráfico da Figura 3.12. Pode ainda ser observado que a 70 °C e a taxas de deformação baixas o resíduo possui uma viscosidade superior a 15000 cP, a qual pode ser praticamente reduzida à metade sob uma taxa de deformação de 700 s⁻¹. Esta queda de viscosidade torna inviável estabelecer um só valor médio de viscosidade para este fluido a esta temperatura.

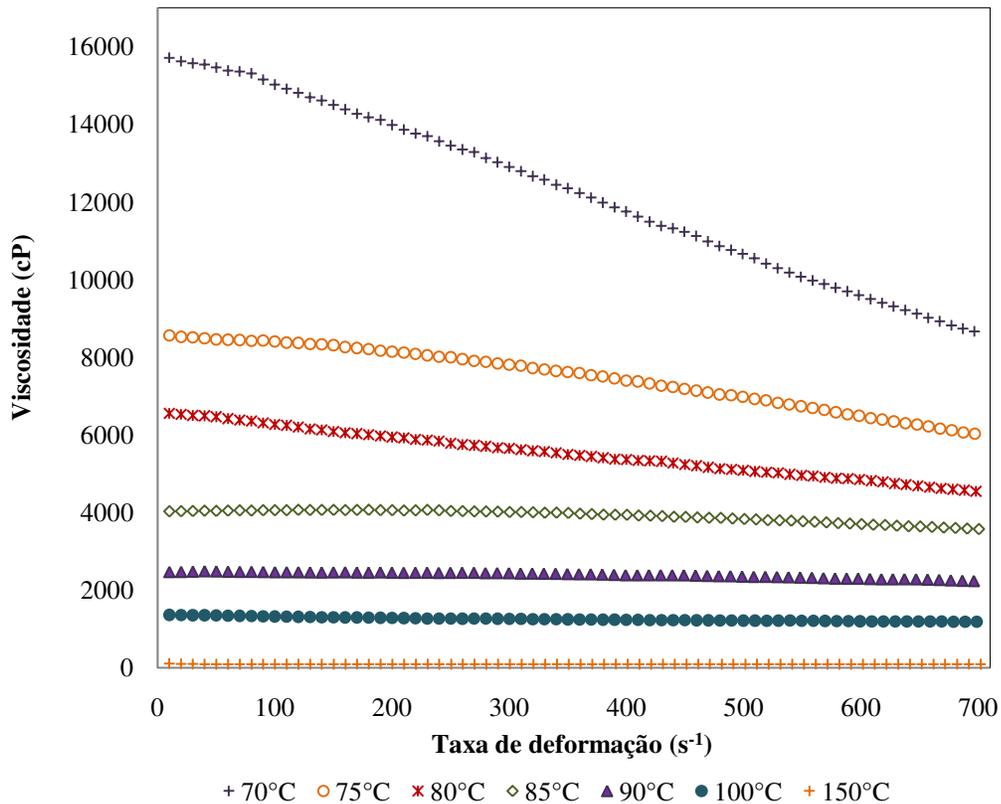


Figura 3.12 - Viscosidade do RAT Gamma 460°C+ a diferentes temperaturas.

Quanto mais pesado for o petróleo cru e maior for a temperatura do corte do resíduo, maior será a faixa de temperatura para a qual este último terá um comportamento reológico não linear; isto pode ser observado na Figura 3.13, cujas curvas de fluxo pertencem ao corte de 400°C+ do petróleo Eta, o qual tem um API maior ao apresentado pelo petróleo Gamma, sendo portanto mais leve que este. Note-se como a 50 °C o petróleo Eta 400°C+ apresenta um comportamento reológico similar ao apresentado pelo petróleo Gamma 460°C+ a uma temperatura 20 °C maior, sendo que o petróleo Eta 400°C+ alcança o comportamento linear desde 90 °C.

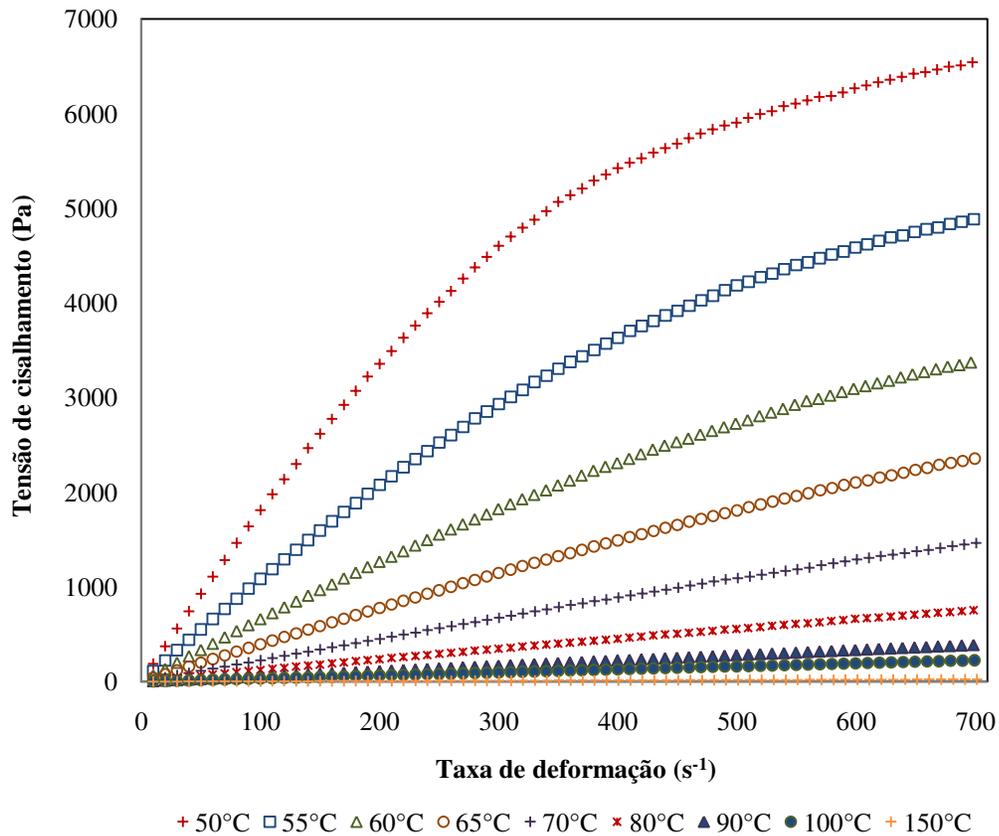


Figura 3.13 - Curvas de fluxo do RAT Eta 400°C+ a diferentes temperaturas.

Os valores dos parâmetros resultantes do ajuste do comportamento reológico apresentado pelo petróleo Eta 400°C+ nas análises de curva de fluxo a diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 3.5. Pode-se observar, nesta tabela, e segundo o mesmo critério de linearidade, que a partir de 90 °C o RAT Eta 400°C+ apresenta um comportamento reológico correspondente à lei de Newton.

Tabela 3.5 - Ajustes do comportamento reológico do resíduo atmosférico Eta 400°C+

<i>T</i> (°C)	<i>Newton</i>		<i>Lei de potência</i>			<i>Carreau-Yasuda</i>					
	μ	<i>R</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i>	η_0	η_∞	λ	<i>n</i>	<i>a</i>	<i>R</i>
50	11,64	0,894	137,3	0,602	0,986	18,30	7,07	0,000917	0,07361	2,08	1
55	8,159	0,962	46,20	0,720	0,994	11,02	0	0,001170	-0,5754	1,81	1
60	5,382	0,985	18,38	0,802	0,998	6,711	0	0,000230	-5,751	1,44	1
65	3,578	0,996	7,052	0,890	0,999	3,962	0	0,000553	-0,8699	1,93	1
70	2,169	0,998	3,462	0,924	0,999	2,312	0	0,000224	-3,662	2,05	1
80	1,113	0,998	1,739	0,928	1	1,300	0	0,000134	0,4924	0,6	1
90	0,5580	1	0,601	0,987	1	0,562	0	0,001419	0,8751	5,02	1
100	0,3218	1	0,321	0,999	1	0,322	0	0,001072	-0,7572	12,7	1
150	0,0324	1	0,028	1,020	1	0,0313	0	0,009924	1,021	3,91	1

Sendo, μ o valor correspondente à viscosidade na lei de Newton; *A* e *b* os parâmetros de ajusta à lei de potência; η_0 , η_∞ , λ , *n* e *a* os parâmetros de ajuste ao modelo Carreau-Yasuda, e *R* o coeficiente de correlação para cada modelo.

A dependência da viscosidade do RAT Eta 400°C+ com a taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas é apresentada na Figura 3.14. Pode-se observar que, às mesmas temperaturas de análises, este resíduo apresenta viscosidades muito menores do que RAT Gamma 460°C+.

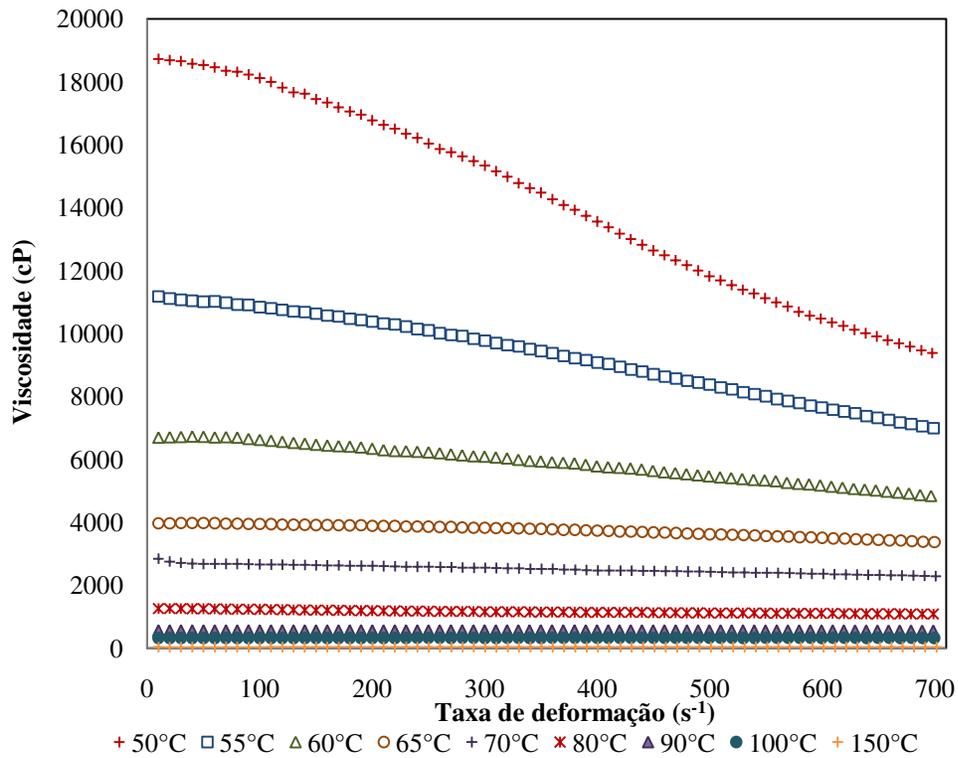


Figura 3.14 - Viscosidade do RAT Eta 400°C+ a diferentes temperaturas.

Foi observado que para os resíduos atmosféricos existe uma transição do comportamento reológico de linear ou newtoniano para pseudoplástico à medida que a temperatura diminui. A temperatura mínima na qual os resíduos apresentaram o comportamento newtoniano, listadas na Tabela 3.6, dependem do tipo de petróleo e do corte da destilação atmosférica ao qual correspondem. Nota-se uma diferença de 10 °C nesta temperatura para os três resíduos correspondentes a cortes de 400°C+ e uma diferença de 20 °C entre os cortes do petróleo Gamma 400°C+ e Gamma 460°C+.

Tabela 3.6 - Temperaturas mínimas para obtenção de comportamento newtoniano em cada RAT

<i>Resíduo atmosférico</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
Gamma 460°C+	100
Eta 400°C+	90
Gamma 400°C+	80
Sigma 400°C+	70

Com a tentativa de estudar a influência do “gap” nas análises reológicas e conseguir determinar o comportamento reológico e a viscosidade dos resíduos atmosféricos a temperaturas menores, 3 análises de curva de fluxo foram realizadas ajustando o “gap” a valores de 0,8 mm e outro de 1,5 mm. O petróleo analisado foi o ETA 400°C+ a 40°C, temperatura na qual este resíduo atmosférico começa desocupar o volume de análise a partir de determinada taxa de cisalhamento. Os resultados destes ensaios, apresentados na Figura 3.15, mostraram que é possível realizar as análises numa faixa apenas um pouco maior quando utilizado o gap menor, porém, a faixa está longe de ser suficiente para abranger a faixa de taxa de deformação requerida.

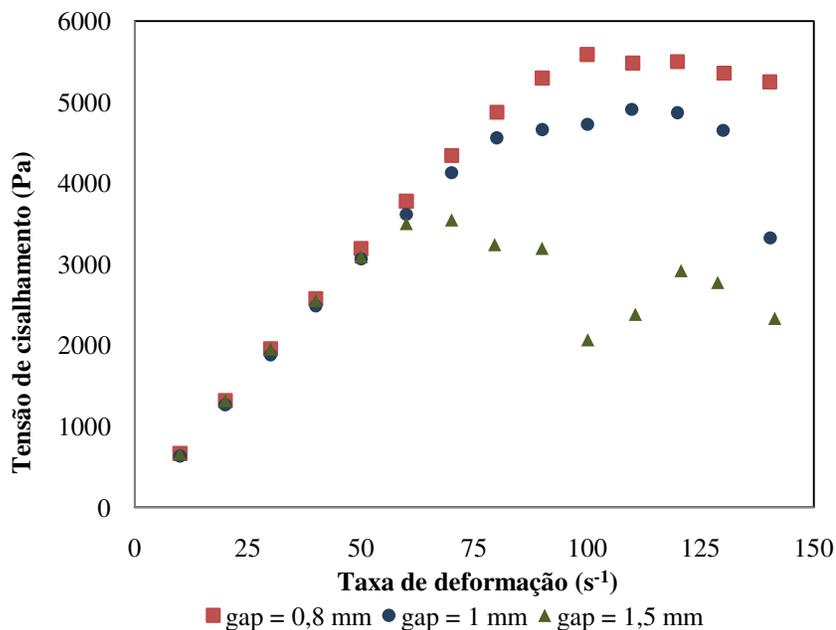


Figura 3.15 – Efeito do tamanho do gap nas curvas de fluxo do resíduo atmosférico Eta 400°C+ a 40 °C .

3.6.3.2 Dependência da viscosidade com a temperatura

As análises para obtenção da dependência μ -T foram desenvolvidas mediante um resfriamento de 200 °C até 70 °C com uma taxa de resfriamento de aproximadamente 2 °C/min, sendo utilizada uma taxa de deformação de 100 s⁻¹. O fluido de resfriamento foi ar comprimido.

Nos resultados destas análises, mostrados na Figura 3.16, observa-se a diminuição exponencial sofrida pela viscosidade com o aumento da temperatura, o qual é devido à desagregação dos asfaltenos. O RAT Gamma 460°C+ apresenta um decréscimo de viscosidade bem mais acelerado do que o RAT Eta 400°C+ a temperaturas inferiores aos 120 °C, após esta temperatura a viscosidade de ambos os resíduos atinge valores similares.

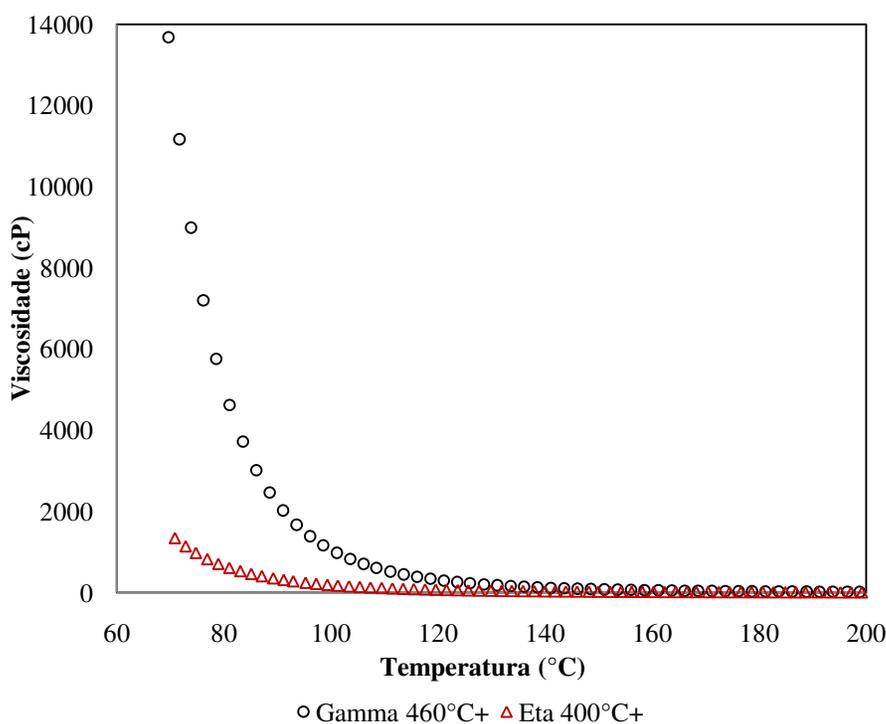


Figura 3.16 - Relação viscosidade-temperatura dos resíduos atmosféricos Gamma 460°C+ e Eta 400°C+.

A Figura 3.17 apresenta o desvio apresentado no comportamento μ -T quando realizada outra análise do petróleo Gamma 460°C+ sob as mesmas condições de temperatura e taxa de resfriamento, mas aplicando uma taxa de deformação de 150 s⁻¹. Nesta figura observa-se como

abaixo da temperatura de 100 °C aproximadamente, as duas curvas, correspondentes a cada taxa de deformação, se afastam consideravelmente uma da outra, demonstrando que a viscosidade da amostra deixa de ser apenas dependente da temperatura e começa a ser afetada pela taxa de deformação. À medida que a temperatura diminui o afastamento entre as curvas aumenta e os valores de viscosidade diferem cada vez mais daqueles encontrados com as análises de curva de fluxo. Devido a isto, é importante ressaltar que para estimativas de viscosidade de resíduos atmosféricos a temperaturas nas quais seu comportamento reológico é não newtoniano, as correlações do tipo Walther e Andrade podem ser extrapoladas apenas sob especificação da taxa de deformação utilizada, já que a influência deste parâmetro na viscosidade se torna cada vez maior à medida que a temperatura diminui, o qual conduz a erros cada vez maiores. Não obstante, estas correlações podem ser perfeitamente utilizadas para prever dados de viscosidade a temperaturas nas quais o comportamento reológico do resíduo satisfaça a lei de Newton.

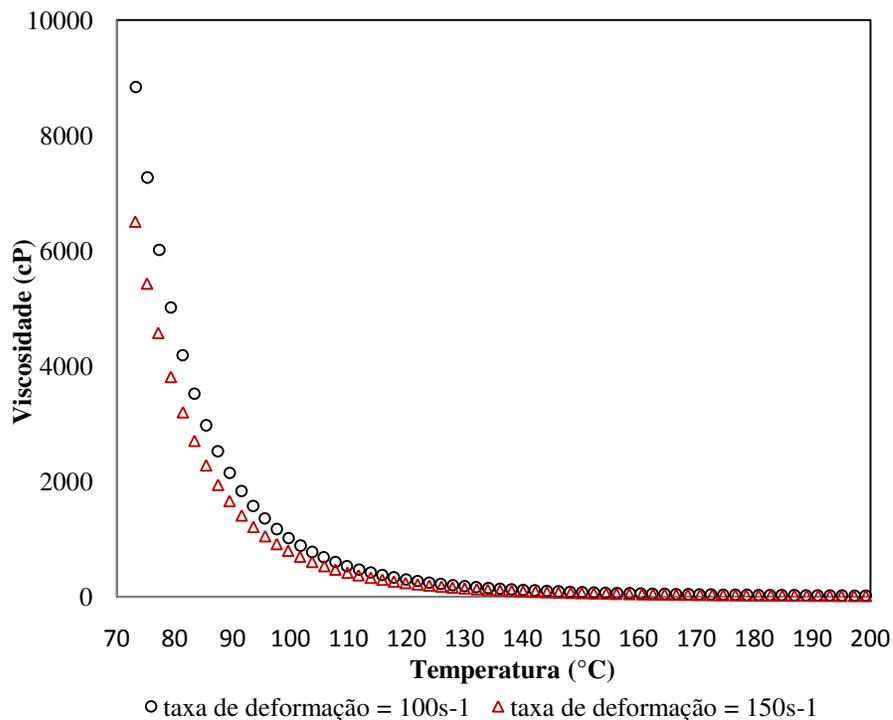


Figura 3.17 - Dependência viscosidade-temperatura do petróleo Gamma 460°C+ a duas taxas de cisalhamento.

Na Figura 3.18 é apresentado o ajuste realizado pelo modelo da ASTM (lei de Walther) as viscosidades encontradas na análise anterior. As equações do ajuste linear e o coeficiente de correlação obtido para cada taxa de deformação são também mostrados na Figura 3.18.

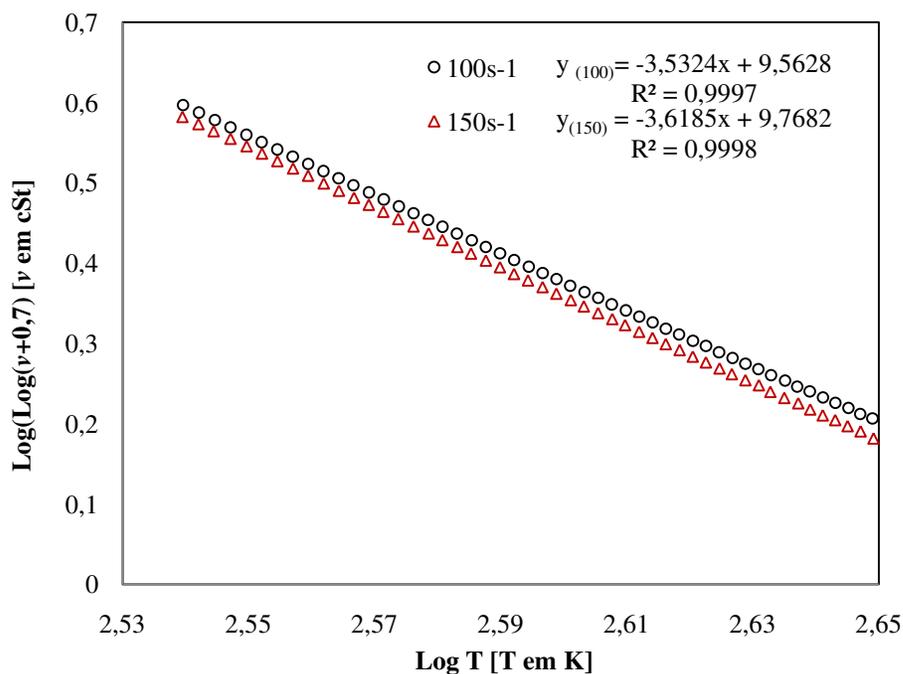


Figura 3.18 - Ajuste da dependência da viscosidade cinemática do RAT Gamma 460°C+ com a temperatura na faixa Newtoniana segundo o modelo da ASTM.

3.6.3.3 Análises de viscoelasticidade

As parafinas influenciam enormemente as propriedades reológicas do petróleo podendo inclusive torná-lo um material viscoelástico a temperaturas nas quais ocorre a sua cristalização (Fan e Guo-qun, 2007). Análises de viscoelasticidade foram realizadas visando encontrar a influência destas substâncias e dos asfaltenos nos resíduos atmosféricos a serem irradiados. A determinação dos módulos elástico e viscoso (G' e G'' , respectivamente) foi realizada mediante análises de oscilação por frequência para uma faixa de frequência de 0,01592 a 15,92 Hz a temperaturas de 60 e 70 °C para o resíduo atmosférico Gamma 460C+; e 40 e 50 °C para o resíduo atmosférico Eta 400C+. Em ambos os casos a menor temperatura de análise corresponde

à temperatura na qual a amostra sai do *gap*, originando suspeitas sobre um possível comportamento viscoelástico. Para estas análises também foi estabelecido um controle de temperatura para não permitir desvios maiores de ± 0.2 °C na temperatura de início.

Nos resultados obtidos, mostrados nas Figuras 3.19 e 3.20, não foram encontrados comportamentos, nos módulos elásticos e viscosos, que indiquem cristalização das parafinas nos resíduos atmosféricos. O teor de material cristalizável parece ser suficientemente baixo como para não influenciar significativamente a reologia dos RATs analisados. Porém, nas curvas correspondentes à menor temperatura de análise, para ambos os RATs, observa-se um desvio na curva de crescimento do modulo elástico enquanto o modulo viscoso continuou com crescimento constante, indicando um aumento das propriedades elásticas do material; fenômeno que pode ser responsável pela saída da amostra de dentro das placas. Em toda a faixa de frequência analisada e para os três valores de temperatura utilizados o modulo viscoso apresentou sempre valores maiores do que o modulo elástico.

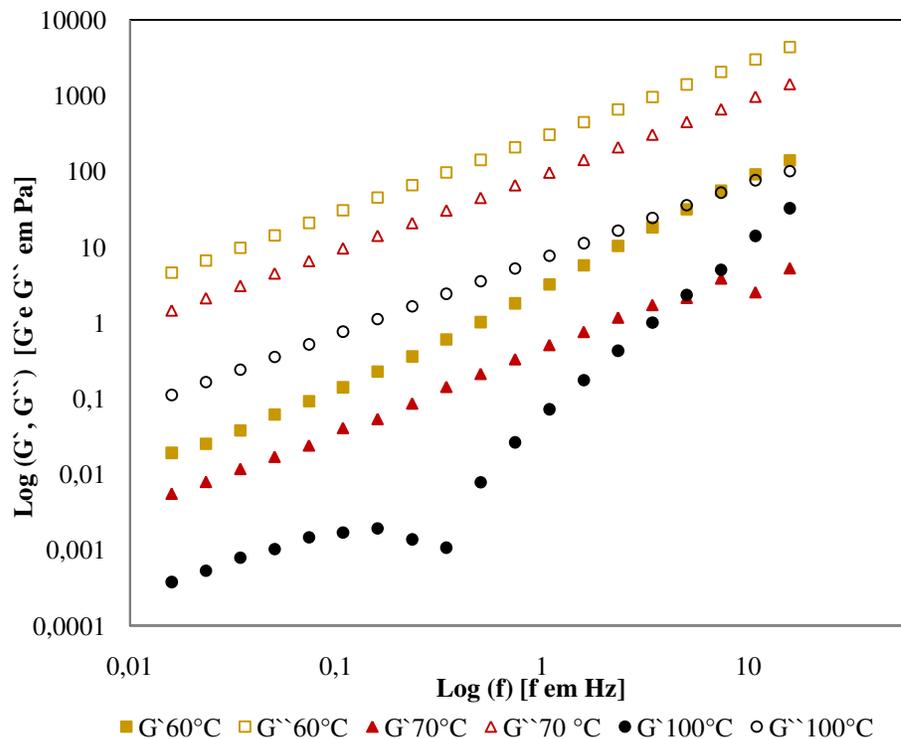


Figura 3.19 - Comportamento dos módulos elástico e viscoso do RAT Gamma 400°C+ a diferentes temperaturas.

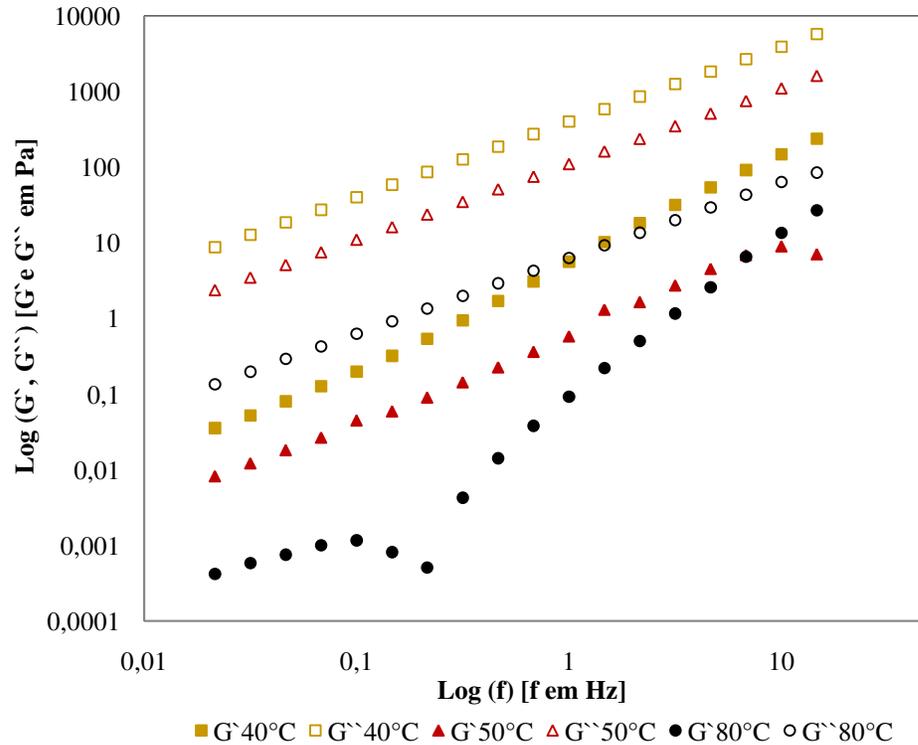


Figura 3.20 - Comportamento dos módulos elástico e viscoso dos RATs Eta 400°C+ a diferentes temperaturas.

A mudança mais significativa foi apresentada pelo módulo elástico no maior valor de temperatura analisado. Observa-se como nas curvas de 70 e 50 °C para os RATs Gamma 460°C+ e Eta 400C+, respectivamente, apresenta-se uma relaxação do módulo elástico nos mais altos valores de frequência; enquanto a temperaturas de 100 e 80 °C, o módulo elástico mostra o mesmo comportamento a partir de frequências muito menores, o qual é devido ao maior grau de desagregação dos asfaltenos a altas temperaturas. Uma vez identificada a influência dos asfaltenos na reologia dos RATs cabe ressaltar que a sua presença pode significar problemas na hora de avaliar a tecnologia, pois com o tempo eles têm a tendência de formar agregados entre eles e com outros hidrocarbonetos produzindo um aumento de viscosidade. Devido a isso, as amostras de RATs irradiadas com o laser devem ser analisadas dentro de um curto período de tempo, evitando assim interferências na determinação do resultado real de viscosidade obtido após a viscorredução a laser.

O comportamento dos módulos G' e G'' mostrou que o comportamento reológico dos resíduos atmosféricos Gamma 460°C+ e Eta 400°C+ está diretamente mais influenciado pelo teor de asfaltenos do que pelo teor de parafinas, em concordância com os resultados obtidos nas análises FTIR e de extração de asfaltenos.

3.7 Determinação da capacidade calorífica específica e da temperatura de craqueamento mediante calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica DSC, assim conhecida devido a seu nome em inglês “*Differential Scanning Calorimetry*”, está baseada na medição do fluxo de calor necessário para manter uma amostra e um material de referência à mesma temperatura. O fluxo de calor pode ser removido, no caso de reações exotérmicas; ou adicionado, no caso de reações endotérmicas.

Um calorímetro diferencial de varredura marca Mettler Toledo, mostrado na Figura 3.21, foi usado para determinar a temperatura de craqueamento do resíduo atmosférico e o comportamento da sua capacidade calorífica específica em uma ampla faixa de temperatura.



Figura 3.21 - Calorímetro diferencial de varredura (DSC) *Mettler Toledo*, modelo *DSC-823e*.

A calibração deste equipamento foi realizada mediante um método padrão de avaliação automática de resultados (*indium check*), que é baseado em medições de temperaturas e calor de

fusão do elemento químico Índio (In). A faixa de temperatura para a calibração foi de 120 – 180 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A massa de Índio (In) foi de 6,3 mg.

As amostras foram preparadas segundo os seguintes passos: primeiro foi tarado o cadinho de 40µL na balança eletrônica e se colocou a respectiva amostra nele. Foram feitos dois orifícios pequenos na tampa do cadinho devido à formação de gases. A partir disto, o cadinho tampado foi levado à prensa e por último ao forno.

A análise foi programada para realizar uma operação dinâmica desde 30°C até 560°C com taxa de aquecimento de 20 °C/min e vazão de 50 mL/min de nitrogênio como gás de purga. Estes dois últimos valores foram utilizados com base na Norma ASTM E1269-05. O resultado da análise, apresentado na Figura 3.22, corresponde ao fluxo de calor consumido pelo hidrocarboneto durante o aquecimento. A análise foi realizada em duplicata.

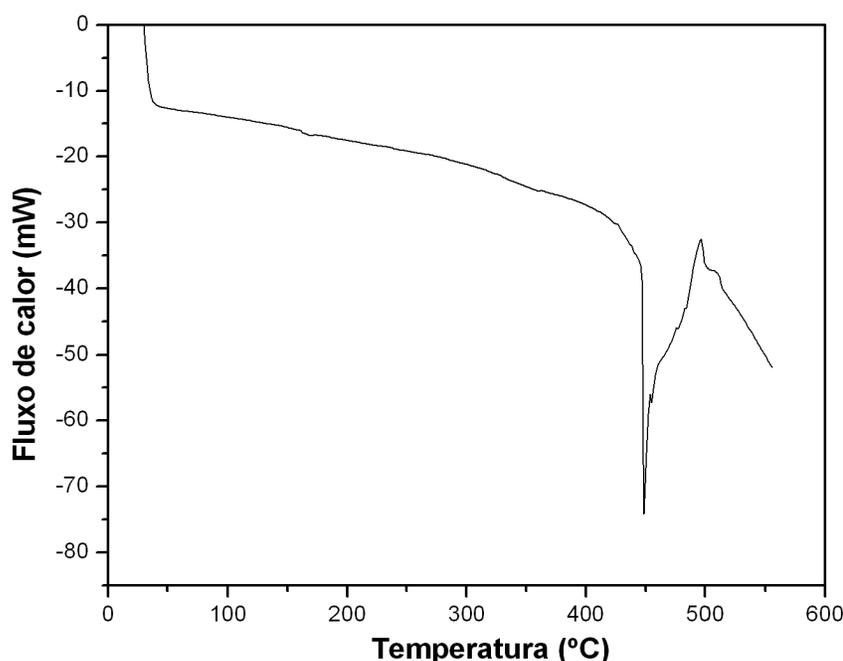


Figura 3.22 - Diagrama DSC do fluxo de calor consumido pela amostra.

O pico endotérmico localizado na faixa dos 420 a 500°C é produto do calor absorvido pelo hidrocarboneto para desenvolver as reações de craqueamento. A temperatura de craqueamento pode ser estimada como aquela correspondente ao ponto máximo do pico, neste caso 450°C, aproximadamente. Este valor será adotado como referência no momento de irradiar já que

garante o desenvolvimento de reações de ruptura dos hidrocarbonetos presentes no resíduo. Do mesmo modo, na simulação do efeito térmico do laser, esta temperatura servirá para realizar estimativas do tempo de irradiação necessário para induzir as reações de craqueamento.

A capacidade calorífica específica da amostra foi calculada a partir dos valores de fluxo de calor absorvido obtidos na análise realizada e usando o método da safira disponível no software STAR do equipamento. O método da safira consiste em calcular a capacidade calorífica específica de uma amostra mediante comparação do fluxo de calor da amostra com o fluxo do calor obtido da análise de um composto com capacidade calorífica específica conhecida. capacidade calorífica específica da amostra é então calculado mediante a equação 3.4.

$$C_p = \frac{FC * m_{saf}}{m * FC_{saf}} * C_{p_{saf}} \quad (\text{eq.3.4})$$

Sendo, FC e FC_{saf} o fluxo de calor da amostra e da safira, respectivamente; m e m_{saf} a massa da amostra e da Safira, respectivamente, e $C_{p_{saf}}$ o calor específico da safira.

Conforme mostrado na Figura 3.23, os valores de C_p do resíduo aumentam à medida que a temperatura aumenta. Este comportamento não é favorável para os processos de craqueamento térmico já que quanto maior for a temperatura do hidrocarboneto, maior será sua capacidade de armazenar calor sem mudar a sua temperatura, fazendo necessário adicionar maiores quantidades de energia ao processo para atingir a temperatura de craqueamento.

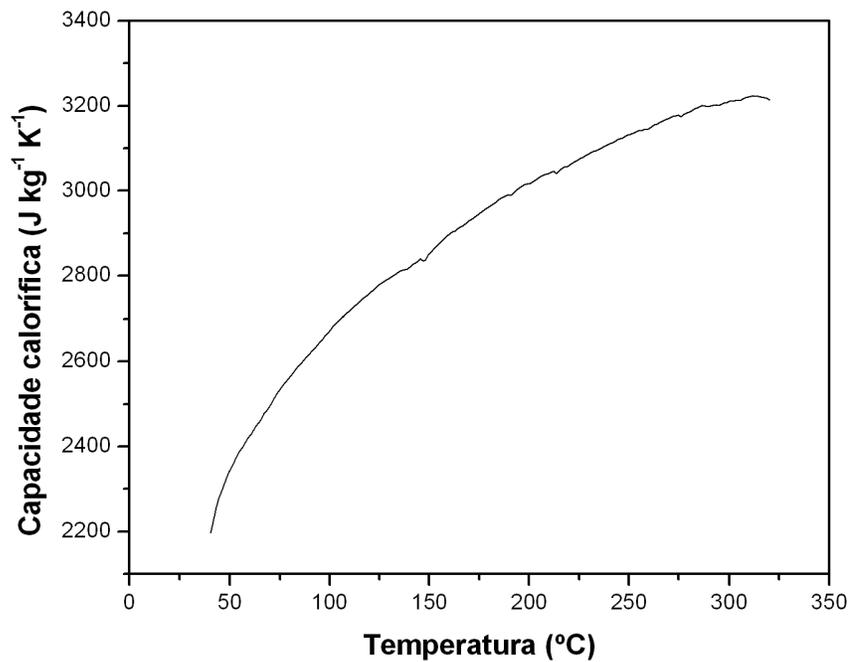


Figura 3.23 - Capacidade calorífica do resíduo atmosférico por DSC.

Os valores de capacidade calorífica específica foram ajustados a uma equação de potência com o propósito de representar o contínuo aumento do C_p com a temperatura, inclusive após o surgimento de reações de craqueamento. Para evitar erros na estimativa dos parâmetros, valores de C_p obtidos a temperaturas superiores a 320 °C não foram considerados para o ajuste devido a que a volatilização da substância e o calor consumido durante as reações de craqueamento produzem valores incorretos de C_p . A equação 3.5 representa o ajuste dos parâmetros realizado para o resíduo estudado e constitui informação de entrada fundamental para a análise do efeito do laser infravermelho sobre a temperatura do resíduo atmosférico.

$$C_p = 1047.23T^{0.2071} \quad (\text{eq.3.5})$$

3.8 Determinação da condutividade térmica em função da temperatura

A condutividade térmica de um material expressa a sua capacidade de conduzir o calor. Os produtos obtidos a partir do petróleo, tanto frações leves como pesadas apresentam valores muito pequenos desta propriedade quando comparados com materiais metálicos.

A condutividade térmica para diferentes temperaturas foi estimada usando a correlação empírica apresentada no trabalho de Aboul-Seoud e Moharam (1999) descrita na equação 3.6. Esta correlação foi obtida mediante o ajuste de 65 dados pontuais de 25 frações indeterminadas de petróleo e apresenta a vantagem de que a única informação de entrada requerida é a gravidade específica do material.

$$\lambda = 2.53012\left(\gamma/T\right)^{0.5} - 0.0144485 \quad (\text{eq.3.6})$$

A partir desta expressão pode se observar que, para um hidrocarboneto qualquer, o aumento da temperatura produzirá uma diminuição da sua condutividade térmica. Na Figura 3.24 é apresentada a condutividade térmica do resíduo estimada com a equação 3.6. A densidade do resíduo foi assumida constante durante toda a faixa da temperatura.

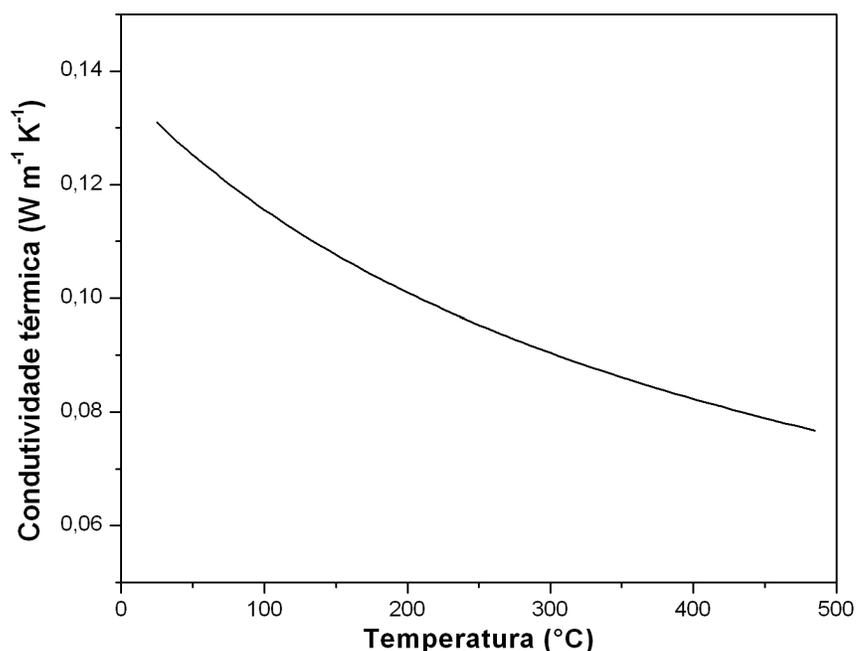


Figure 3.24 - Condutividade térmica do resíduo atmosférico.

O decaimento mostrado pela condutividade térmica com o aumento da temperatura é um resultado desfavorável para os processos de craqueamento, já que a baixa condução de calor dentro do hidrocarboneto dificulta a homogeneização da temperatura em todo o seu volume, precisando de tempos de operação mais longos para conseguir reações de ruptura em todo o volume processado.

3.9 Conclusões parciais

Neste capítulo foi apresentada informação composicional, térmica e reológica dos resíduos atmosféricos utilizados como matéria prima para avaliação da viscorredução com laser de CO₂. Os dados composicionais permitiram observar uma grande diferença nas curvas PEV e na distribuição das cadeias de hidrocarbonetos de ambos os RATs, apresentado os dois, porém, um alto grau de aromaticidade e teor de asfaltenos aproximado de 5%. A temperatura de craqueamento do RAT Gamma 460°C+ de 450 °C foi encontrada. A capacidade calorífica específica e a condutividade térmica apresentaram um aumento e uma diminuição dos seus

valores, respectivamente, com o aumento da temperatura. O amplo estudo reológico realizado aos RATs mostrou o desaparecimento da pseudoplasticidade a temperaturas acima de 90 °C para o RAT Eta 400°C+ e acima de 100 °C para o RAT Gamma 460C+. Ambos os RAT não mostraram sinais de viscoelasticidade, mas mostraram uma desagregação dos asfaltenos a altas temperaturas. As temperaturas de 90 °C e 100 °C foram escolhidas para posterior avaliação da viscorredução dos RAT Eta 400°C+ e Gamma 460C+, respectivamente, pois representam a independência da viscosidade de fatores diferentes à temperatura, e além, nestes valores as amostras dos RATs não se volatilizam durante as análises. Finalmente, com o estudo reológico foi possível estabelecer um perfil de comparação de alta precisão, necessário para corroborar a existência de viscorredução após a irradiação com o laser de CO₂.

CAPÍTULO 4.

IRRADIAÇÃO DOS RESÍDUOS ATMOSFÉRICOS DE PETRÓLEO COM LASER DE CO₂

4.1 Resumo

Neste capítulo é apresentado o procedimento desenvolvido para irradiar os resíduos atmosféricos do petróleo com o laser de CO₂. Inicialmente é realizada uma descrição do equipamento laser de CO₂ utilizado e que constituiu a ferramenta principal para desenvolvimento do presente estudo. A seguir, são apresentadas informações referentes ao preparo das amostras e sua deposição na hora da irradiação, e ao termógrafo utilizado para monitorar a temperatura durante a irradiação. Por último, é apresentado o esquema seguido para realizar as irradiações e são especificadas as condições de irradiação aplicadas aos RATS com o objetivo de conseguir sua viscorredução e de analisar o efeito dos parâmetros operacionais potência, varredura e tempo de irradiação.

4.2 Descrição do sistema laser de CO₂

O sistema completo para irradiação com laser de CO₂, mostrado na Figura 4.1, conta com um laser de CO₂, um scanner óptico de varredura, uma plataforma elevadora e um software de apoio ao processo para comunicação e controle dos dispositivos eletromecânicos da máquina. O laser de CO₂ foi fabricado pela Range Laser, para o comprimento de onda de 10,6 μm, potência nominal de 50 W, diâmetro do feixe laser de 0,8mm, operando no modo TEM₀₀, unidade de controle da potência de saída do feixe laser e um sistema de refrigeração que mantém a cavidade do laser entre 18 e 25 °C.



Figura 4.1- Sistema laser implantado no LOPCA/FEQ/UNICAMP.

O sistema óptico de varredura laser de alta precisão consiste de dois galvanômetros de varredura (X e Y), lentes de focalização e placas eletrônicas integradas de controle. O sistema possui uma lente de 200 mm, que focaliza o feixe laser com uma área máxima de marcação de 120 x 120 mm. A ação sincronizada dos dois galvanômetros movimenta os espelhos que direcionam o feixe laser para localizações específicas na superfície do material em ambas as direções X e Y. Um sofisticado programa RangeScan de controle do laser, controla o movimento dos galvanômetros de acordo com o desenho selecionado pelo usuário. As duas placas de controle dos galvanômetros localizadas no sistema óptico-eletrônico estão conectadas ao controle do computador através de uma placa de controle. A placa controla os parâmetros do laser que especificam as características do laser e o movimento do feixe laser quando posicionado. Um objeto é feito em microvetores e o feixe laser se movimenta entre o ponto inicial e final do vetor.

A plataforma elevadora é um conjunto eletro-mecânico de precisão, com deslocamento no eixo z (axial), acoplada a um motor de controle de passo de deslocamento de 10 μm , com a finalidade de determinar a construção das camadas do protótipo quando utilizado na cura de polímeros.

4.3 Preparo das amostras

Os altos valores de viscosidade dos resíduos da destilação atmosférica dificultam seu escoamento e manipulação, portanto, estes foram aquecidos em uma estufa a 100°C durante 3 horas. Após este período obteve-se o escoamento dos resíduos que permitiu seu depósito dentro de placas construídas para conter o volume de amostra durante a irradiação, conforme mostrado na Figura 4.2. As dimensões das placas foram 5 mm de profundidade e 4 cm de diâmetro, para assim garantir uma área irradiada de hidrocarboneto suficientemente grande, que logo pudesse preencher o “*gap*” na análise reológica. As placas foram preenchidas com cada amostra até completar entre 2 e 3 mm de altura, uma vez que após o resfriamento da amostra, esta recupera condições reológicas que dificultam sua manipulação tornando quase impossível levar para as análises somente a camada superficial sem levar junto também quantidades de amostra não irradiadas e, portanto, não craqueadas. Depois da irradiação as placas eram tampadas e armazenadas a temperatura ambiente até o momento da análise. Para as análises com finalidade de avaliar a composição da fase líquida, quantidades de amostras muito menores foram irradiadas. A massa das amostras antes e depois de cada irradiação foi determinada em balança eletrônica para assim conhecer a influencia dos parâmetros operacionais do laser na formação de gases.

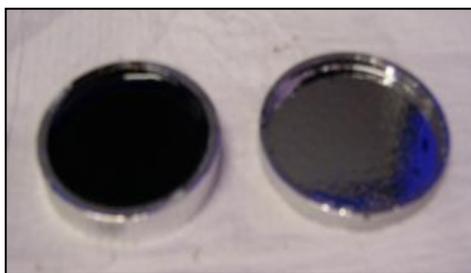


Figura 4.2 - Arranjo das amostras para irradiação.

4.4 Monitoramento da temperatura

Durante a irradiação das amostras, o comportamento da temperatura na sua superfície foi monitorado constantemente por um termógrafo modelo *Ti50 IR FlexCam*® de marca *FLUKE*®, apresentado na Figura 4.3. O registro da temperatura é apresentado em tempo real por este equipamento em forma de um termograma, o qual, mediante o uso de uma gama de cores permite identificar a distribuição da temperatura e seu valor máximo alcançado.



Figura 4.3 - Termógrafo modelo *Ti50 IR*.

4.5 Irradiação dos resíduos atmosféricos Gamma 460°C+ e Eta400C+

Uma vez que a amostra e os equipamentos estavam prontos, estes eram instalados segundo o esquema mostrado na Figura 4.4. Posteriormente, a ordem de início de cada uma das irradiações era executada manualmente ou mediante o software de apoio e o feixe laser começava a irradiar a amostra com as condições pré-estabelecidas.

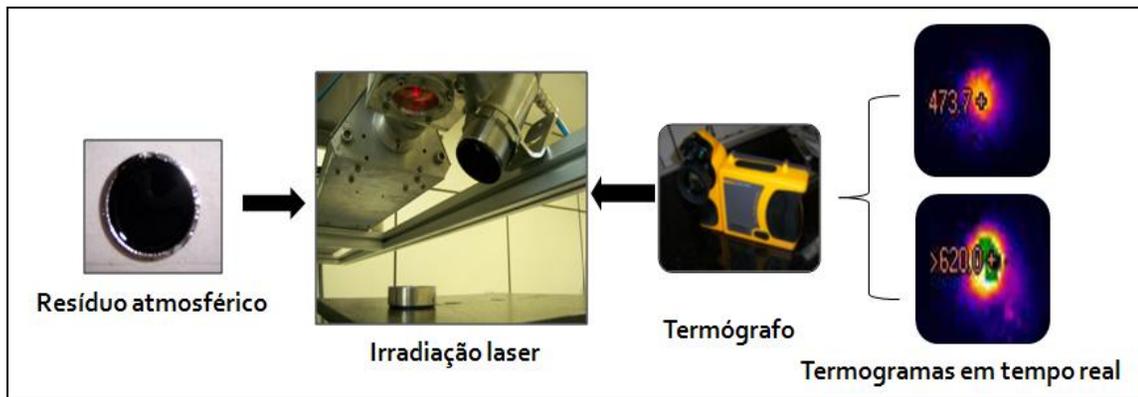


Figura 4.4 - Esquema da irradiação dos resíduos atmosféricos com laser de CO₂.

4.5.1 Irradiações em modo automático

As irradiações do feixe laser em modo automático foram executadas mediante programação do software de apoio, tendo como variáveis manipuladas a potência de saída, a velocidade de varredura e o tempo de irradiação. A trajetória a ser percorrida pelo feixe também pode ser previamente definida. A interface do software e a trajetória em espiral utilizada nas irradiações podem ser apreciadas na Figura 4.5.

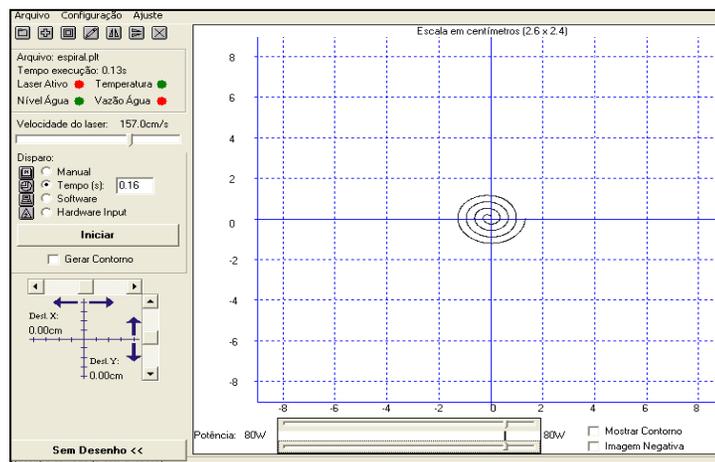


Figura 4.5 - Espiral percorrida pelo feixe laser durante a irradiação dos resíduos atmosféricos.

Para reduzir permanentemente a viscosidade do resíduo atmosférico Gamma 460°C+ foram testados valores de potência de saída de 10, 30 e 50 W sobre 3 amostras distintas deste resíduo (GP1, GP2 e GP3). A irradiação do resíduo atmosférico Eta 400°C+ foi realizada apenas com a potência de 50W (amostra EP3). A varredura do laser percorreu uma trajetória em forma de espiral, mostrada na Figura 4.5, com velocidade de varredura fixa de 1595 mm/s para todas as amostras. A duração das irradiações foi de 30 segundos.

A irradiação em modo automático produz pouca quantidade de gases, o que é desejável no processo de viscorredução. Isto pode ser comprovado na Tabela 4.1, a qual apresenta a massa de RAT depositada em cada placa antes e após a irradiação.

Tabela 4.1 - Massa das amostras antes e após serem irradiadas em modo automático.

RAT	Amostra	Massa antes de irradiação (g)	Massa após irradiação (g)
Gamma 460C+	GP1	6, 6492	6, 6455
	GP2	6, 4511	6, 4500
	GP3	5, 5871	5, 5740
Eta 400C+	EP3	8,4320	8,4299

Nestas irradiações observou-se também que a amostra localizada na trajetória marcada pelo espiral mostrou sinais de uma diminuição de viscosidade durante a varredura, e recuperou sua forma original imediatamente depois que a irradiação tinha sido concluída. Não foram, portanto, apreciadas a olho nú mudanças que indicassem melhoras no seu escoamento, pois uma mudança permanente na viscosidade só pode ser determinada mediante determinação da viscosidade por análise reológica.

4.5.2 Irradiações em modo manual

A operação do laser em modo manual é realizada mediante manipulação exclusiva do painel de controle externo do equipamento sem necessidade de usar o software de apoio, não

existindo, portanto, a possibilidade de irradiar as amostras usando uma varredura, mas unicamente sobre uma área específica e com controle manual da potência e do tempo de irradiação.

A irradiação manual teve como objetivo analisar o efeito produzido por pulsos do laser, de tempos de interação mais prolongados, na viscosidade e na composição dos RATs. Estas irradiações supõem uma maior transmissão de energia para os hidrocarbonetos aumentando a possibilidade de craqueamento sobre a área irradiada. As irradiações com objetivo de determinação de viscosidade foram também realizadas segundo o esquema mostrado na Figura 4.4, com diferença de que os pulsos foram aplicados individualmente sobre 40 pontos escolhidos na superfície, localizados dentro de uma área equivalente a aquela que seria posteriormente analisada no reômetro.

A geração de gases durante estas irradiações foi muito significativa, como pode ser observado na Tabela 4.2, a qual apresenta a massa de amostra antes e após irradiação.

Tabela 4.2 - Massa das amostras antes e depois de serem irradiadas em modo manual com objetivo de análise de mudança de viscosidade.

RAT	Amostra	Potência (W)	Tempo (s)	Massa antes de irradiação (g)	Massa após irradiação (g)
Gamma 460C+	GM1	25	1	6,9841	6,9712
	GM2	50	1	7,4562	7,4397
Eta 400C+	EM1	25	1	11,1721	11,1544
	EM2	50	1	9,1042	9,0999

No modo manual foram também irradiados os resíduos atmosféricos com o objetivo de avaliar o efeito do laser na sua composição. Esta vez as quantidades de amostras disponibilizadas para irradiação não superaram 0,5 g, visando diminuir o erro causado pela presença de amostra não irradiada dentro nas análises.

As irradiações foram desenvolvidas mediante três condições de operação do laser aplicadas a ambos os resíduos atmosféricos Gamma 460°C+ e Eta 400C+. A primeira e a segunda condição consistiram na aplicação de 10 pulsos, de duração não maior a 1 segundo, sobre 10 pontos ao redor do centro da tampinha com amostra, utilizando 25 e 50 W de potência, respectivamente. A terceira condição consistiu de uma irradiação mais prolongada permitindo ao feixe laser irradiar durante aproximadamente 2 segundos sobre também 10 pontos da superfície da amostra utilizando 25 W de potência. A Tabela 4.3 apresenta os valores de massa de hidrocarboneto antes e depois de serem irradiados, note-se como a relação de massa perdida aumenta para as irradiações exaustivas.

Tabela 4.3 – Massa das amostras antes e depois de serem irradiadas em modo manual com objetivo de análise de distribuição de abundância de hidrocarbonetos.

RAT	Amostra	Potência (W)	Tempo de irradiação (s)	Massa antes de irradiação (g)	Massa após irradiação (g)
Gamma 460°C+	G1	25	1	0,4095	0,4070
	G2	50	1	0,3805	0,3775
	G3	25	2	0,3910	0,3777
Eta 400°C+	E1	25	1	0,3877	0,3866
	E2	50	1	0,3511	0,3796
	E3	25	2	0,3651	0,3612

A alta produção de gases no modo manual, observada inclusive em apenas um segundo de irradiação, permite observar o grande efeito térmico produzido pelo laser de CO₂ nos RATs quando as irradiações são desenvolvidas neste modo de operação.

4.6 Conclusões parciais

Neste capítulo foram descritos os principais componentes do equipamento laser de CO₂ e do esquema utilizado para a irradiação das amostras, assim como as diferentes condições de irradiação aplicadas aos resíduos atmosféricos com o objetivo de estudar o efeito de dito laser na sua viscosidade e distribuição de cadeias de hidrocarbonetos. Uma alta produção de gases foi observada durante as irradiações em modo manual, enquanto no modo automático esta foi praticamente desprezível, o que inicialmente indica a necessidade de pouco tempo de interação entre o laser e o petróleo para assim, controlar a alta quantidade de energia fornecida pelo laser e evitar a alta produção de gases.

5.1 Resumo

A viscorredução das frações pesadas do petróleo é convencionalmente avaliada tendo como critérios as mudanças na sua viscosidade, na sua composição e a formação de gases. Devido a que a presente dissertação avalia, pela primeira vez na literatura, a aplicação da tecnologia laser de CO₂ como técnica para reduzir permanentemente a viscosidade de resíduos atmosféricos, três fenômenos foram considerados para serem estudados, e assim, avaliar por meio deles o processo estudado. O primeiro foi garantir que a irradiação com feixe laser de CO₂ permitisse à amostra do resíduo de petróleo alcançar as temperaturas de craqueamento. A segunda consistiu na comprovação direta da existência de viscorredução mediante comparação das análises reológicas de antes e depois de irradiação. Por último, a técnica de destilação simulada foi utilizada para estudar o efeito dos pulsos do laser em modo manual sobre a distribuição das cadeias de hidrocarbonetos dos RATs. A seguir são apresentados os resultados obtidos em cada uma das análises mencionadas.

5.2 Efeito térmico do laser de CO₂

A leitura obtida com o termógrafo permitiu verificar que a energia fornecida pelo laser de CO₂ ao resíduo atmosférico foi aproveitada corretamente no seu aquecimento. A seqüência de termogramas apresentados na Figura 5.1, obtidos durante 15 segundos de irradiação do petróleo Gamma 460°C+ a 10 W de potência e 1595 mm/s de velocidade de varredura, demonstra o alto grau de absorção do hidrocarboneto para o comprimento de onda do laser. Note-se também que uma vez transcorrido 13 segundos quase a totalidade da área irradiada apresenta valores de temperatura entre 300 e 550 °C, necessários para o desenvolvimento de reações de craqueamento.

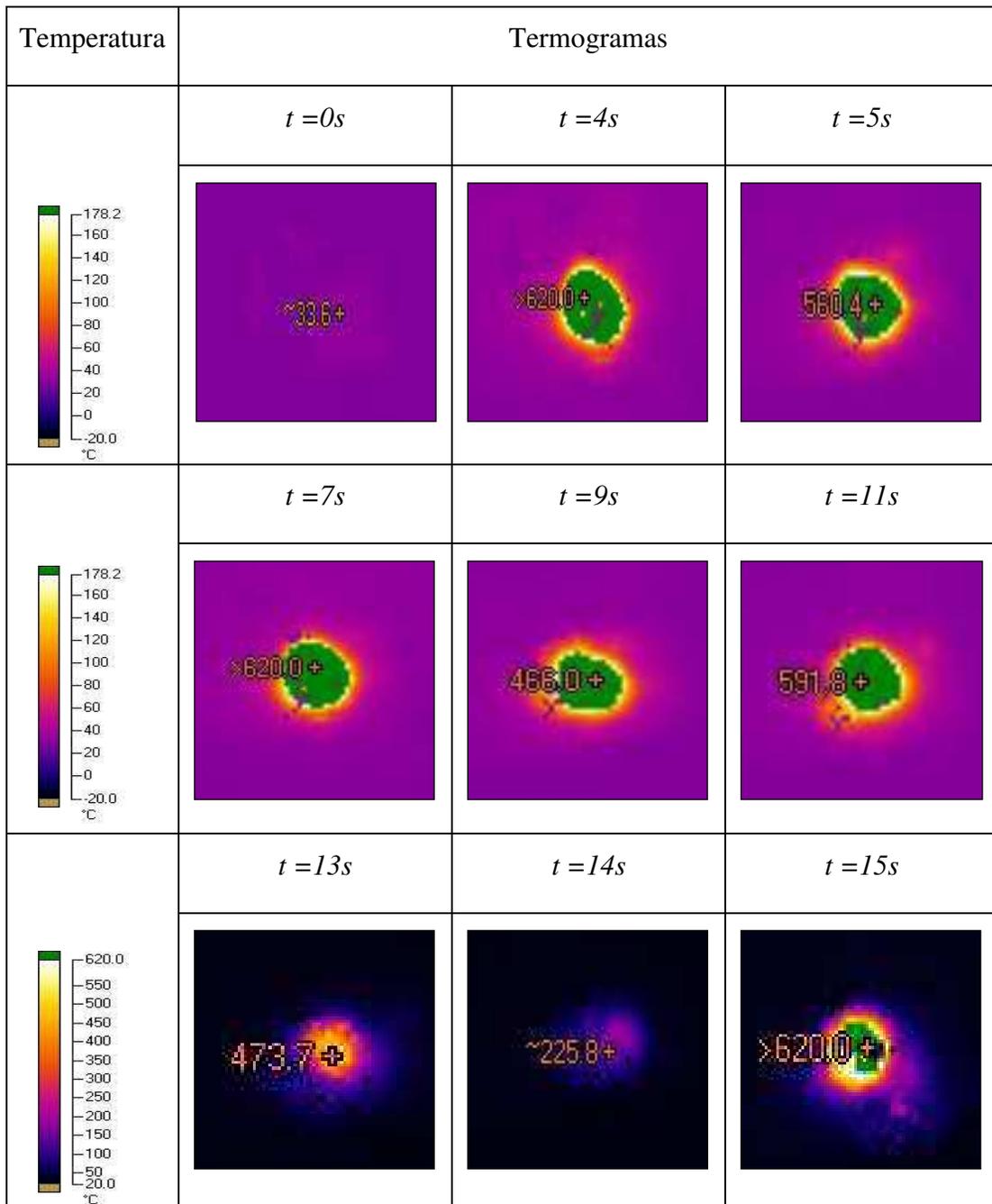


Figura 5.1 - Registro termográfico obtido durante a irradiação do petróleo Gamma 460°C+ a P=10 W e $v= 1595$ mm/s.

Na Figura 5.1, o termograma correspondente aos 14 segundos de irradiação apresenta uma diminuição no valor de temperatura da região de amostra irradiada, o qual, 2 segundos mais

tarde, aumenta novamente e ultrapassa o valor apresentado no segundo 13. Este comportamento é atribuído a uma alta perda de calor por convecção da amostra enquanto o feixe laser realiza seu percurso desde o ponto inicial até o final na sua superfície.

5.3 Avaliação da viscosidade dos RATs após serem irradiados

O principal critério para a avaliação da viscorredução dos RATs foi a determinação da viscosidade após a irradiação. Para isso foram realizadas análises de curvas de fluxo para cada uma das amostras irradiadas utilizando a mesma metodologia desenvolvida na análise reológica do resíduo antes de ser irradiado. As curvas de fluxo dos resíduos atmosféricos Gamma 460°C+ e Eta 400 °C+, irradiados sob as diferentes condições listadas no capítulo 4, foram realizadas a 100 e 90 °C, respectivamente, já que a partir desta temperatura, conforme mostrado no capítulo 3, a influência da taxa de deformação não é tão significativa. Igualmente, temperaturas mais altas não foram utilizadas para o estudo comparativo devido a que o valor da viscosidade se torna muito pequeno e a possibilidade de perda de massa por volatilização aumenta.

Existem alguns fatores que podem ter influenciado os resultados e sobre os quais foram tomadas medidas para diminuir seu efeito. Os dois fatores mais significativos são: primeiro, a presença de volumes de amostra não irradiados dentro do “*gap*” provocada pelo estado reológico da amostra, o qual dificultou sua manipulação e impediu realizar uma medição exclusiva do volume craqueado; e segundo, o tempo no qual foi realizada a análise da amostra irradiada, já que durante o armazenamento do petróleo e seus resíduos, a viscosidade é influenciada pela aglomeração dos asfaltenos e de outros hidrocarbonetos maiores.

5.3.1 Resíduo atmosférico Gamma 460°C+

Os resultados obtidos a partir da análise reológica das amostras do resíduo atmosférico Gamma 460°C+ antes e depois de ser irradiado, no modo automático e no modo manual, são apresentados na Figura 5.2. Nesta Figura, a curva do resíduo Gamma 460°C+ a 100 °C

corresponde à média das duplicatas realizadas. Considerando que a esta temperatura o comportamento reológico é newtoniano foi então calculada uma viscosidade média de 1282,8 cP com desvio padrão de $\pm 23,3$ cP para toda a faixa de taxa de deformação.

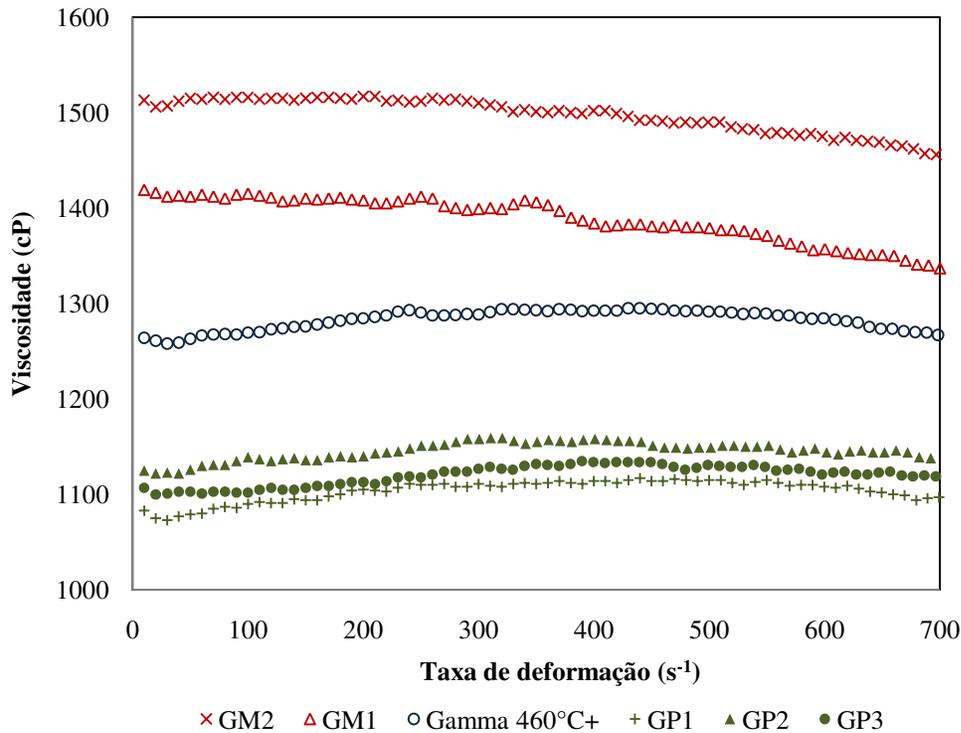


Figura 5.2 - Viscosidade do resíduo atmosférico Gamma 460°C+ a 100 °C antes e depois de irradiação.

A irradiação com laser de CO₂ em modo automático provocou a diminuição na viscosidade do resíduo atmosférico Gamma 460C+. Conforme observado na Figura 5.2, os três valores de potência utilizados demonstraram ser aptos para induzir a viscorredução do hidrocarboneto pesado, porém, a irradiação realizada durante 30 segundos com 10 W de potência mostrou ser suficiente para se obter a viscorredução. As amostras GP2, GP3 e GP1 apresentaram, a 100 °C, uma redução dos 10, 13 e 14 % da viscosidade, respectivamente, tomando como referencia o valor médio da viscosidade inicial. É importante ressaltar que os novos valores de viscosidade encontram-se também fora do desvio padrão da viscosidade inicial e pelo qual se garante a redução na viscosidade do resíduo atmosférico.

A irradiação manual, pelo contrário, causou um aumento na viscosidade do hidrocarboneto, o qual apresentou também comportamento pseudoplástico. Os aumentos encontrados foram de 8,3 e 16,7 % para as irradiações usando 25 e 50 W de potência, respectivamente. Este resultado é atribuído ao longo tempo de contato entre o laser e o hidrocarboneto obtido na irradiação manual, durante o qual a energia fornecida é suficiente para ultrapassar a temperatura de craqueamento e produzir enormes quantidades de gases.

5.3.2 Resíduo atmosférico Eta 400°C+

Os resultados obtidos a partir da análise reológica das amostras do resíduo atmosférico Eta 400°C+ antes e depois de ser irradiado, nos modo automático e no modo manual, são apresentados na Figura 5.3. Nesta Figura, a curva do resíduo Eta 400°C+ a 90°C corresponde à média das duplicatas realizadas. Para este resíduo foi encontrada, a 90 °C, uma viscosidade média de 553,4 cP com desvio de $\pm 6,2$ cP para toda a faixa de taxa de deformação analisada.

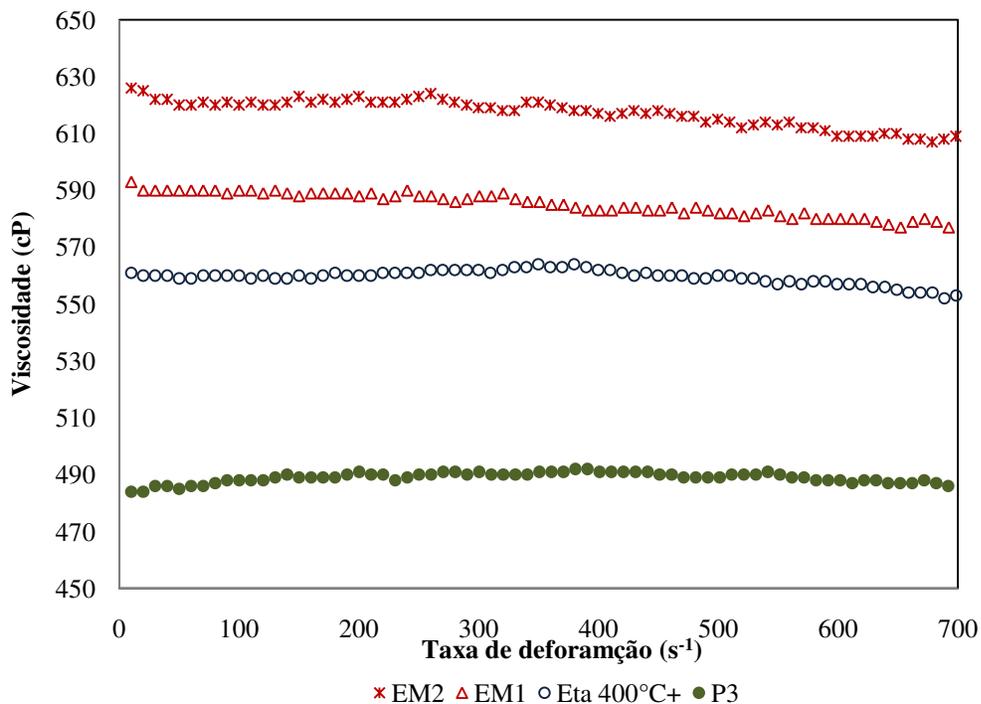


Figura 5.3 - Viscosidade do resíduo atmosférico Eta 400°C+ a 90°C antes e depois de irradiação.

Conforme mostrado na Figura 5.3, os resultados obtidos na irradiação do petróleo Eta 400°C+ apresentaram a mesma tendência daqueles obtidos para o petróleo Gamma 460C+. A irradiação em modo automático permitiu alcançar uma redução do 11,65 % na viscosidade do resíduo atmosférico a 90 °C, enquanto as irradiações em modo manual produziram um aumento de 5,73 e 11,55 % quando utilizadas potências de 25 e 50 W, respectivamente. Estes resultados permitem comprovar que as irradiações manuais excedem a quantidade de energia requerida pelos resíduos atmosféricos para o craqueamento, produzindo uma alta liberação de gases, acumulando assim o material mais pesado e viscoso na amostra.

A redução de viscosidade observada na análise reológica depois de irradiação com laser de CO₂ comprova que mediante esta tecnologia é possível conseguir a viscorredução dos resíduos atmosféricos do petróleo. Porém, os aumentos de viscosidade obtidos com as irradiações no modo manual evidenciam a importância de controlar o fornecimento de energia do laser para manter os hidrocarbonetos em temperaturas inferiores a 500 °C, o que no caso do laser pode ser alcançado mediante irradiações em varredura ou com a diminuição da potência e longos tempos de irradiação.

A consecução de temperaturas de craqueamento, evidenciadas no registro termográfico, e os menores valores de viscosidade apresentados pelos resíduos, depois de terem sido irradiados em modo automático, indicam uma mudança nas propriedades reológicas dos resíduos atmosféricos causada pela produção de hidrocarbonetos menores durante craqueamento térmico. Porém, é importante considerar que o rápido aquecimento obtido com o laser de CO₂ poderia ter causado a desaglomeração dos asfaltenos presentes, de tal forma que afetasse sua dispersão inicial dentro dos maltenos (mistura de compostos aromáticos, parafínicos e resinas), induzindo a benefícios reológicos; fato que tem sido evidenciado no uso de outros tipos de irradiações para a viscorredução do petróleo, como apresentado no capítulo 2.

5.4 Distribuição das cadeias de hidrocarbonetos dos RATs após serem irradiados

Durante a viscorredução, a diminuição de viscosidade é obtida graças à quebra de cadeias de hidrocarbonetos de grande tamanho, o qual produz outra vantagem como é o aumento de hidrocarbonetos menores que constituem frações mais facilmente destiláveis. A irradiação com laser de CO₂ tem já demonstrado que produz um rápido aumento da temperatura dos resíduos até valores onde reações de craqueamento são induzidas, dando origem a novas substâncias, afetando assim a distribuição de cadeias de hidrocarbonetos na fase líquida, e produzindo gases. A mudança na distribuição de cadeias de hidrocarbonetos na fase líquida foi determinada mediante comparação dos resultados obtidos pela técnica de destilação simulada (Simulated distillation - SIMDIS) dos resíduos atmosféricos, apresentados no capítulo 3, e as amostras de resíduos irradiadas segundo o procedimento descrito no capítulo 4.

5.4.1 Resíduo atmosférico Gamma 460°C+

Os resultados obtidos das análises de simdis do resíduo Gamma 460°C+ antes e depois de ser irradiado com o laser de CO₂ são apresentados na Figura 5.4. Para as três condições operacionais testadas, a mudança na composição do resíduo Gamma 460°C+ resultou ser muito pequena e a favor do aumento das frações de hidrocarbonetos entre C32 e C78, e permitindo uma redução dos hidrocarbonetos maiores que C92. A porcentagem correspondente à faixa de C20-C30 foi unicamente diminuída com a irradiação a 50 W de potência não apresentando mudança para as outras duas condições. Dentre as mudanças composicionais provocadas pela irradiação laser, a irradiação realizada a 20 W durante 1 segundo foi aquela que menos modificou a composição inicial do resíduo.

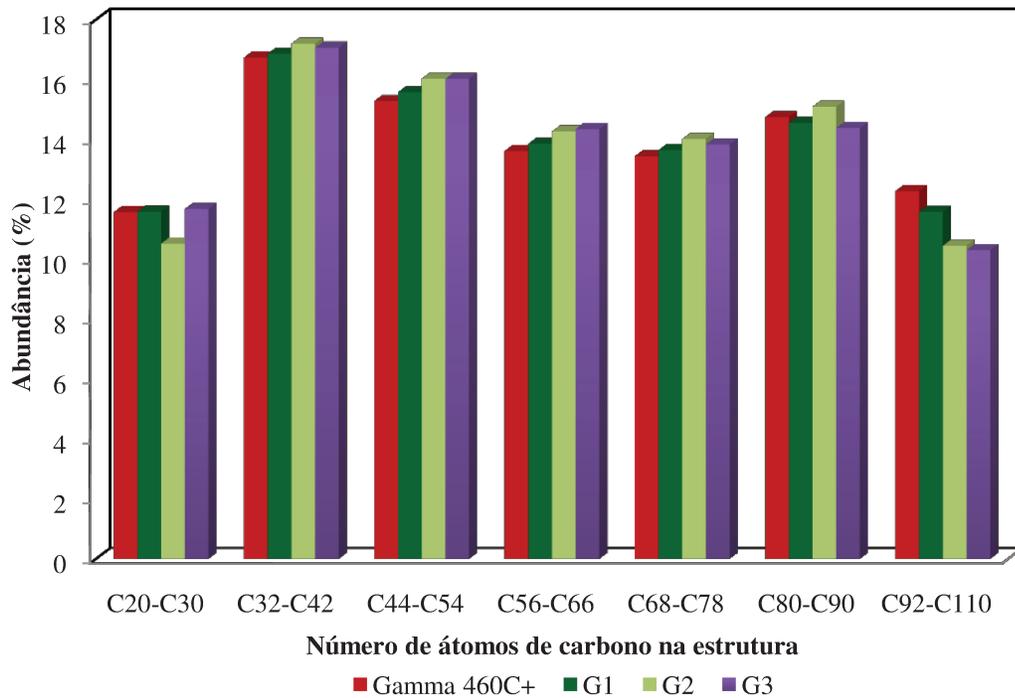


Figura 5.4 - Abundância de hidrocarbonetos no resíduo atmosférico Gamma 460°C+ antes e depois de irradiação.

5.4.2 Resíduo atmosférico Eta 400°C+

Os resultados obtidos das análises de destilação simulada do resíduo Eta 400°C+ antes e depois de ser irradiado com o laser de CO₂ são apresentados na Figura 5.5. Da mesma forma que no caso anterior as variações entre as faixas não parecem ser maiores que 2% no mais apreciável dos casos. Novamente, apresentou-se uma tendência de formação de compostos entre C32 e C78, assim como diminuição das fração entre C92 e C110. Porém, esta última faixa apresentou um aumento quando utilizada a irradiação com 50 W de potência. Da mesma maneira que no petróleo Gamma 460°C+, a porcentagem correspondente à fração de C20-C30 foi unicamente diminuída quando realizada a irradiação a 50 W de potência. A irradiação com 20 W durante 1 segundo foi novamente aquela que menos afetou à composição inicial da amostra.

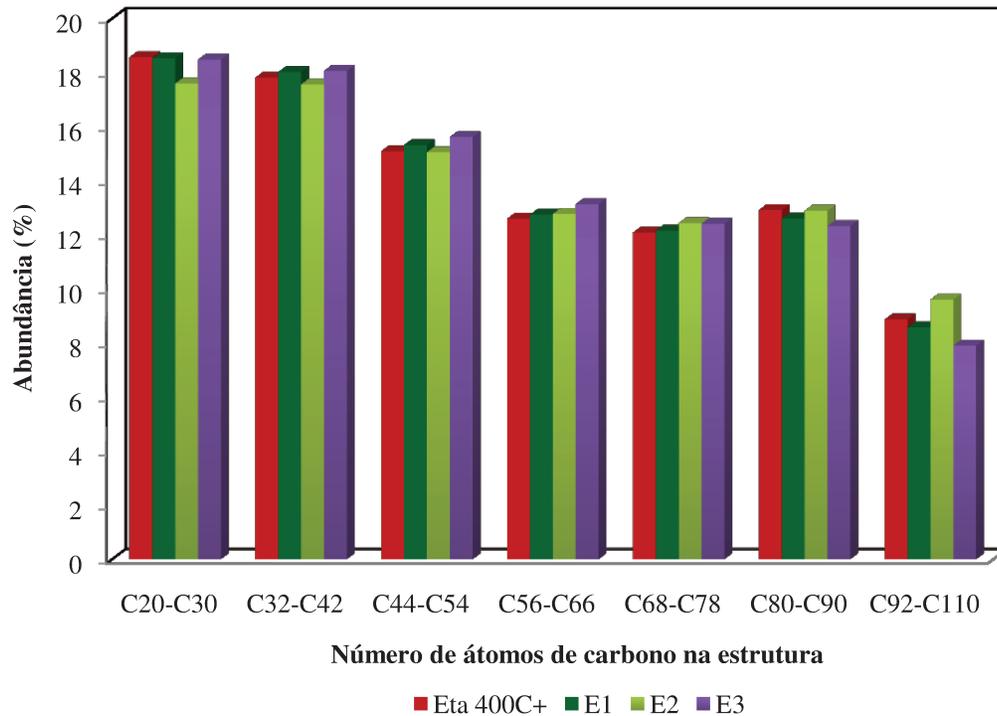


Figura 5.5 - Abundância de hidrocarbonetos no resíduo atmosférico Eta 400°C+ antes e depois de irradiação.

5.5 Outros aspectos da tecnologia

Sobre o consumo energético do laser cabe ressaltar que os equipamentos laser emitem 20% da potência elétrica consumida, ou seja, para emitir 100 W de potência o laser consome 500 W da rede elétrica, quantidade muito pequena quando comparada, por exemplo, com um chuveiro elétrico que consome 4500 W. A vida útil do laser de CO₂ é de 50.000 horas, necessitando de recarga de gás de CO₂ a cada 2 anos, dependendo do uso. Cada recarga na cavidade do laser que opera com 100 W tem custo médio de R\$500,00.

Com relação às possibilidades de *scale up* da tecnologia é necessário avaliar se o ganho obtido na redução da viscosidade da amostra justifica a energia utilizada durante o processo e se existe tecnologia capaz de alcançar a irradiação de maiores volumes de amostra. Nesta

dissertação as irradiações automáticas tiveram uma duração de 30 segundos, conseguindo-se uma diminuição de aproximadamente 10% da viscosidade inicial da amostra, para um volume de amostra não maior que 1 cm^3 . Para facilitar o scale-up do processo de irradiação laser, uma das alternativas é utilizar lentes ópticas que expandem o feixe laser, aumentando assim o seu diâmetro de focalização, permitindo irradiar áreas maiores. Porém, para ampliar o feixe mantendo a mesma densidade de potência, potências de saída maiores são requeridas.

Enquanto ao tipo de laser a ser utilizado é importante destacar que não todo laser operando na faixa infravermelha do espectro permitirá atingir temperaturas da ordem de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ nos resíduos de petróleo. Quanto mais distante esteja da região visível do espectro o comprimento de onda do feixe laser utilizado, maior será o efeito térmico conseguido por este. Testes realizados com o laser de fibra óptica com comprimento de onda de $1,06 \text{ }\mu\text{m}$ mostraram que para uma potência de saída de 30 W , e durante um minuto de irradiação, a temperatura do resíduo atmosférico Gamma $460^\circ\text{C}+$ não superou $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os resíduos atmosféricos apresentam comportamento de corpos negros, as ondas emitidas no comprimento de onda do laser de CO_2 são absorvidas completamente por eles. Porém, ditas ondas não penetram até uma profundidade maior de 1 mm . Por tal motivo o arranjo para a irradiação de uma maior quantidade de substância deve ser realizado em camadas com uma espessura não superior a 1 mm , o qual precisaria de um grande esforço técnico ao tratar-se de material altamente viscoso e de difícil manipulação.

5.6 Conclusões parciais

As irradiações com feixe laser de CO_2 produziram um rápido aquecimento dos resíduos atmosféricos até valores inclusive acima de suas temperaturas de craqueamento. Nas irradiações em modo automático foi possível obter uma redução da viscosidade em até 14 e 11 % nos resíduos atmosféricos Gamma $460^\circ\text{C}+$ e Eta $400^\circ\text{C}+$, respectivamente. Os três efeitos similares na redução da viscosidade do RAT Gamma $460^\circ\text{C}+$ encontrados para os três valores de potência testados abrem a possibilidade de uma redução de viscosidade ocasionada por uma reorganização

da micro/emulsão coloidal dos RATs, resultante do contínuo aquecimento e esfriamento sofrido durante a irradiação por varredura. As irradiações em modo manual mostraram que o uso de tempos de contacto mais prolongados entre o laser e os RATs produz o efeito contrário ao desejado na viscorredução. As análises de destilação simulada de ambos os RATs não mostraram diferenças muito significativas nas distribuições de cadeias de hidrocarbonetos antes e depois de serem irradiados pelo laser de CO₂.

CAPÍTULO 6.

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DO LASER SOBRE UM RESÍDUO ATMOSFÉRICO

6.1 Resumo

Existem diferentes efeitos que podem ser causados pela radiação laser sobre um material dependendo do comprimento de onda utilizado. O laser de CO₂ emite radiação com comprimento de onda entre 9,8 e 11,2 μm, radiação com grande efeito térmico. Neste capítulo é realizado, mediante simulações no software ANSYS CFX 11.0, o estudo do efeito térmico causado por uma fonte de energia focalizada e de grande emissão de energia situada no centro de um volume cilíndrico definido com as propriedades térmicas descritas no capítulo 3 para o RAT Gamma 460C+. As variáveis de respostas analisadas foram a temperatura máxima alcançada no centro e borda, assim como o volume de amostra afetado termicamente pelo laser quando aplicados diferentes valores de potência e de velocidade de varredura.

6.2 Descrição do fenômeno e modelo matemático

Quando um feixe laser irradia um material sua energia penetra até certa distância da superfície chamada de profundidade de absorção, a qual depende de propriedades do material, tais como a emissividade e a densidade. Como mostrado na Figura 6.1, a partir desse instante, uma determinada quantidade de energia tem sido transferida à amostra, conformando o que pode ser considerado como uma fonte volumétrica de energia \vec{q} , que provoca a aparição de fenômenos de transferência de energia em forma de calor. Na superfície irradiada, por exemplo, apresenta-se troca de calor por convecção e por radiação entre o material e seu ambiente, isto naqueles

instantes onde o laser se encontra realizando uma varredura sobre outras áreas (YILBAS *et al.*, 2003). Ao mesmo tempo, dentro do material, a energia absorvida é transferida mediante troca de calor por condução.

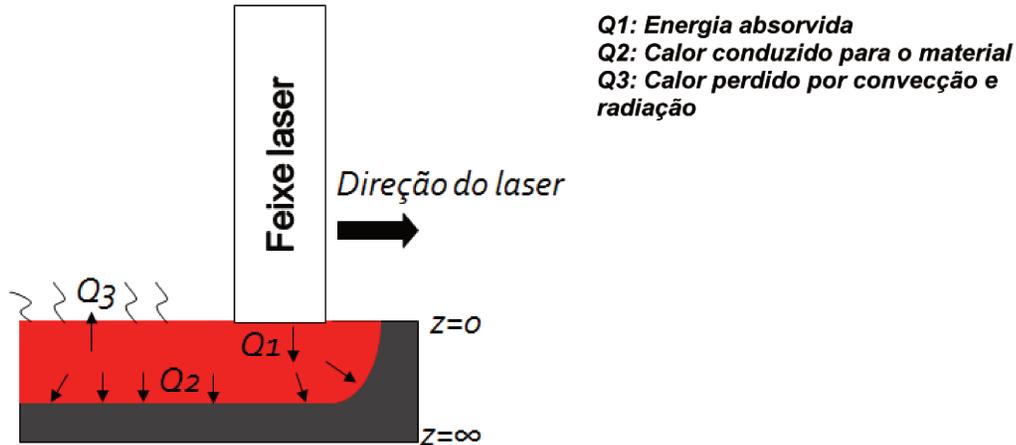


Figura 6.1 - Esquema de transferência de calor durante irradiação laser.

Como a radiação infravermelha do espectro eletromagnético se caracteriza por transportar energia térmica, não foi considerado dentro do modelo matemático nenhum tipo de um efeito fotoquímico, e, portanto a irradiação foi modelada como uma fonte volumétrica convencional de energia com única função de aquecimento. Também não foram consideradas perdas de massa devido à volatilização dos hidrocarbonetos leves, nem quantidades de energia possivelmente consumidas na ativação de reações de craqueamento. Com estas condições, a distribuição de temperatura em uma amostra irradiada por laser infravermelho está descrita pela equação 6.1.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{q} + \lambda \nabla^2 T \quad (6.1)$$

Sendo, \vec{q} a fonte volumétrica de energia; T a temperatura, t o tempo; ∇ a gradiente tridimensional em coordenadas cartesianas; ρ e C_p são a densidade e a capacidade calorífica específica do fluido, respectivamente; e λ a condutividade térmica nas direções x, y e z.

Duas condições de fronteira são estabelecidas para resolver a equação de troca de calor anterior. A primeira é definida na superfície da amostra como mostrado na equação 6.2. Esta considera as perdas de energia por convecção e radiação, se a temperatura da amostra não atinge valores suficientemente altos para gerar radiação, então o segundo termo da equação pode ser assumido igual que zero.

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = h(T_s - T_a) + \varepsilon_R \sigma (T_s^4 - T_a^4) \quad (6.2)$$

Sendo, T_s e T_a a temperatura da amostra e do ambiente, respectivamente; h o coeficiente de transferência de calor por convecção; ε_R é a emissividade superficial do material; e σ é a constante de Boltzmann.

A segunda condição estabelece que não existam perdas de energia no fundo da amostra cilíndrica ou na sua periferia (eq.6.3).

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=\infty} = 0 \quad (6.3)$$

Como condição inicial, o resíduo se encontra em equilíbrio térmico com seu ambiente a uma temperatura de 298 K.

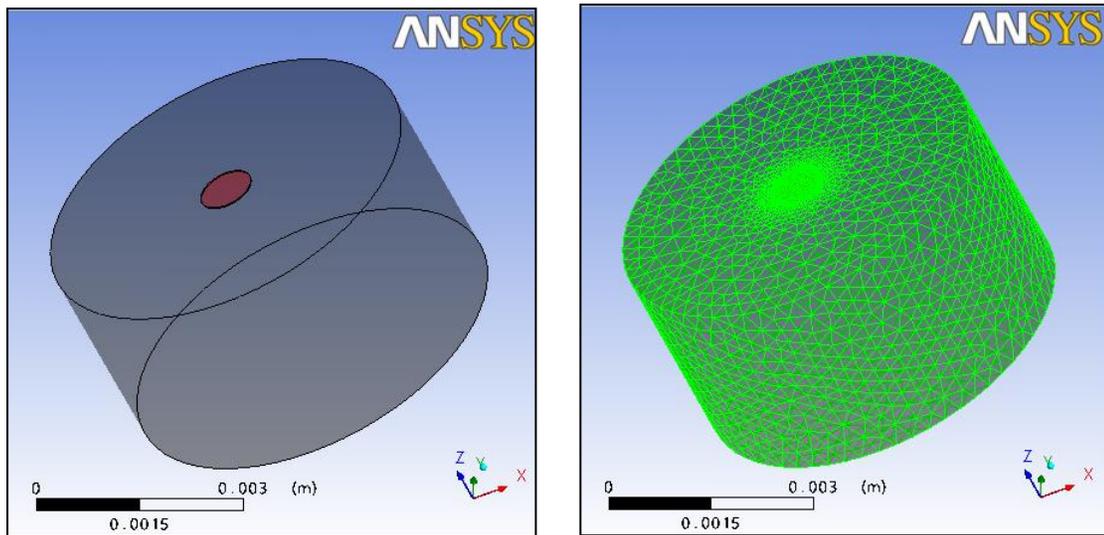
6.3 Simulação no ANSYS-CFX 11.0

A evolução da temperatura da amostra foi simulada mediante análises transientes no software comercial ANSYS-CFX 11.0, o qual aplica o método de volumes finitos. Um novo material foi criado no software para representar o resíduo de petróleo. Este foi considerado em estado líquido e com densidade constante de 985.1 kg/m^3 , não sendo consideradas mudanças de

fase. Foram especificadas as equações da variação da capacidade calorífica, da viscosidade e da condutividade térmica com a temperatura, apresentadas no capítulo 3.

6.3.1 Condições de contorno do sistema e da malha

Um volume cilíndrico com 3 mm de profundidade e 10 mm de diâmetro constituiu o domínio principal para a análise térmica. No centro deste, foi construído um subdomínio cilíndrico de diâmetro igual ao diâmetro do laser de CO₂ (0,8 mm), e altura de 60 μ m (correspondente à profundidade de absorção apresentada por alguns materiais de emissividade e densidade similar), o qual representa a fonte volumétrica de energia fornecida pelo laser, como mostrado na Figura 6.2 (a). O desenho da malha, apresentado na Figura 6.2 (b), foi realizado visando aumentar o número de volumes no subdomínio em comparação com o resto do domínio, devido a que pelo pequeno diâmetro do laser e a quase desprezível profundidade de absorção pode-se ter distribuições irregulares da temperatura se o tamanho dos elementos não for suficientemente pequeno e o número de elementos não for adequado. Outro motivo para reduzir o tamanho dos elementos no subdomínio é o tempo extremamente pequeno de interação entre o laser e a área irradiada, o qual obriga a utilizar tempos de interação ainda menores para solucionar os balanços de energia. Porém, para poupar tempo computacional, os elementos da área não irradiada foram construídos com tamanhos não tão pequenos. Finalmente, a malha resultante está conformada por 59313 tetraedros e 11549 nodos.



a.

b.

Figura 6.2 - Domínio cilíndrico com subdomínio concêntrico (a.) e malha para a análise térmica (b.).

6.3.2 Simulação da irradiação laser

A irradiação laser foi considerada contínua e realizando uma varredura a velocidade constante v , conforme mostrado na Figura 6.3. Para uma melhor descrição do processo, a trajetória percorrida pelo laser foi apresentada como sendo em forma circular; porém, a varredura foi considerada para realizar qualquer irradiação em trajetória fechada, sem importar o tipo de trajeto realizado. A única condição para a trajetória livre é que o laser não deve irradiar duas vezes a mesma região antes de ter completado a distância total da mesma.

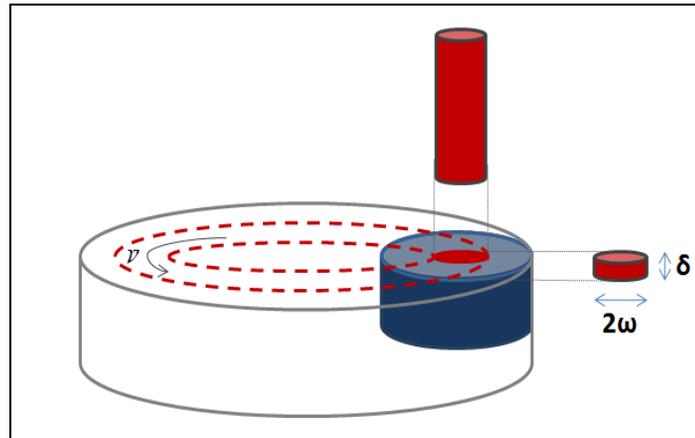


Figura 6.3 - Feixe laser percorrendo uma trajetória circular com velocidade v (REZENDE, 2006).

Sendo, δ a profundidade de absorção do material; v a velocidade de varredura e 2ω o Diâmetro do feixe laser.

A energia fornecida para um volume V_I foi simulada, conforme mostrado na Figura 6.4, mediante a seqüência de operações de ativação e desativação da fonte laser sobre tal volume durante o tempo de contato “*dwell time*” (τ_d) e o tempo de convecção (Ct), respectivamente. A soma de ambos, Dt e Ct corresponde ao tempo total que o feixe laser demora em irradiar um determinado caminho e voltar até V_I .

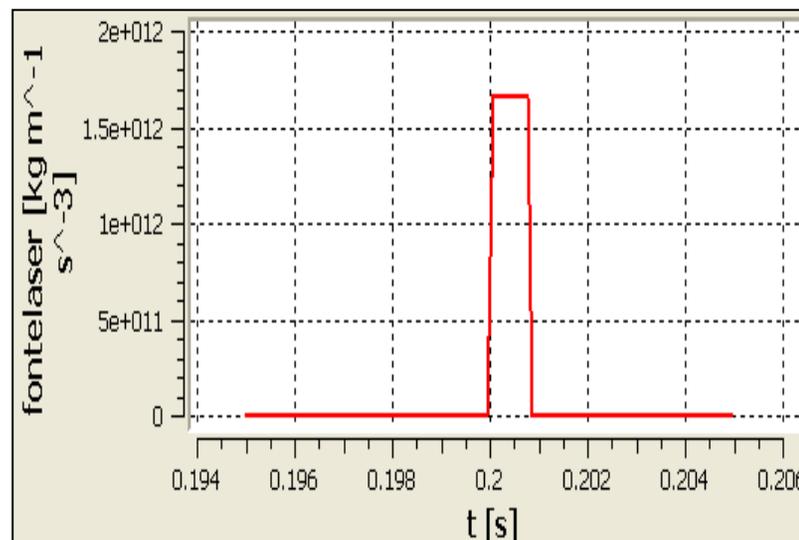


Figura 6.4 - Simulação do fornecimento de energia térmica do feixe laser.

O valor da fonte volumétrica de energia é o resultado da razão entre a potência de saída do laser e o volume cilíndrico irradiado, como mostram as equações 6.4 e 6.5 (ANDRADE, 2006).

$$\vec{q} = \frac{P}{V_I} \quad (6.4)$$

$$V_I = \pi \omega^2 \delta \quad (6.5)$$

Onde, \vec{q} o valor total de fluxo de energia [W/m^3], p é o valor de potência de saída ajustável no laser [W], V_I é o volume da fonte volumétrica de energia, e ω e σ são o raio e a profundidade de penetração do feixe laser, respectivamente.

A influência da velocidade de varredura foi simulada mediante modificação do Dt e do Ct , segundo mostrado nas equações 6.6 e 6.7. Dado que a irradiação com laser de CO_2 pode percorrer em diferentes trajetórias, para esta análise foi considerada uma trajetória livre, mas fechada com uma distância total (Dt) de 200 mm.

$$\tau_d = \frac{2\omega}{v} \quad (6.6)$$

$$Ct = \frac{td-2\omega}{v} \quad (6.7)$$

6.3.3 Estudo da influência da velocidade de varredura e da potência na temperatura do resíduo atmosférico

O efeito dos parâmetros operacionais do laser na temperatura da amostra foram analisados mediante 6 casos específicos, obtidos da combinação entre potências de saída de 10, 20 e 30 W e valores de velocidade de varredura de 1000 e 2000 mm/s. O tempo final de análise para todas as corridas foi de 1 segundo, pelo qual a quantidade de pulsos atingidos no material dependeu do

valor de velocidade de varredura do laser. Finalmente, o coeficiente de transferência de calor para a fronteira convectiva foi assumido como sendo de $15 \text{ W/m}^2\text{K}$.

A potência de saída do laser mostrou uma relação direta com a temperatura máxima alcançada pelo material. A focalização do feixe laser faz com que área irradiada seja muito pequena e, portanto, o valor da fonte volumétrica de energia varia significativamente com o valor de potência de saída. Na Tabela 6.1 são apresentados os valores máximos de temperatura atingidos no centro e borda do subdomínio para os 6 casos estudados. Note-se como durante apenas 1 segundo de irradiação, e para o mesmo valor de velocidade de varredura, uma diferença de 20 W de potência pode provocar uma diferença aproximada de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura máxima da amostra.

Tabela 6.1 - Influência dos parâmetros operacionais do laser nas temperaturas máximas de centro e borda.

<i>Potência (W)</i>	<i>Velocidade de varredura (mm/s)</i>	<i>Numero total de pulsos</i>	<i>Temperatura máxima no centro (K)</i>	<i>Temperatura máxima na borda (K)</i>
10	1000	5	345,6	319,8
10	2000	10	337,84	313,6
30	1000	5	454,49	365
30	2000	10	426,51	354
50	1000	5	602,8	416,3
50	2000	10	592,45	411,4

Conforme mostrado nas Figuras 6.5 (a) e 6.5 (b), para a mesma potência de saída, uma velocidade de varredura baixa permite obter o maior aquecimento do material, uma vez que o tempo de interação entre o laser e o material é mais prolongado e, portanto, maior será a quantidade de calor fornecida. Velocidades de varredura muito altas permitem irradiar uma maior área num menor tempo, ou aplicar mais pulsos sobre a mesma área, porém, não proporcionam o

tempo de contato suficiente para que o material consiga atingir altas temperaturas, precisando assim de tempos de irradiação mais prolongados.

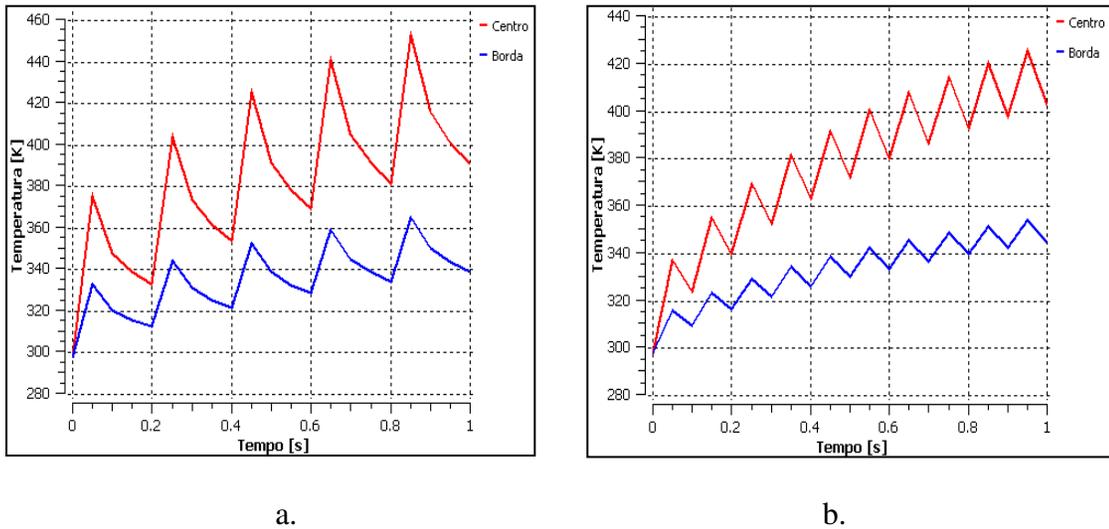


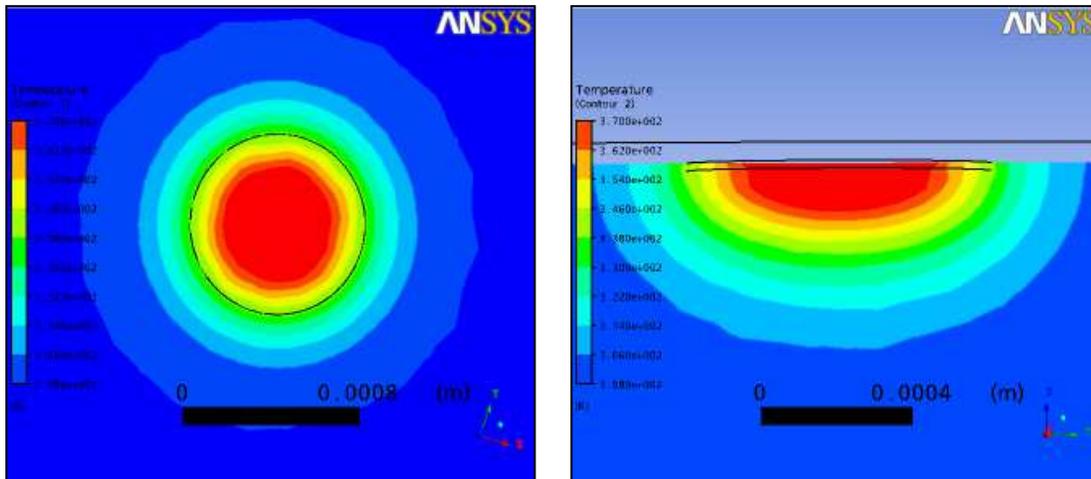
Figura 6.5 - Efeito térmico causado pelo laser a $v = 1000$ mm/s e $P= 30$ W e a $v = 2000$ mm/s e $P=30$ W.

A diminuição da condutividade térmica com o aumento da temperatura dificulta a condução de calor e, portanto, a diferença de temperatura entre o centro e a borda aumenta à medida que esta aumenta. Adicionalmente, o aumento da capacidade calorífica com a temperatura é responsável de que cada pulso do laser produza no resíduo atmosférico um menor aumento da sua temperatura com relação ao anterior.

O valor da velocidade de varredura deve ser estabelecido de tal maneira que garanta um tempo suficientemente prolongado de contacto entre o laser e o material, para que assim a amostra absorva uma quantidade de energia significativa; porém, este valor não deve ser muito pequeno com o objetivo de evitar prolongados tempos de convenção, nos quais o aumento de temperatura conseguido com cada pulso poderia diminuir completamente antes do início do segundo pulso. O mais recomendável seria por tanto ajustar os valores de potência e velocidade de varredura de tal maneira que com apenas o primeiro pulso a amostra consiga alcançar a sua temperatura de craqueamento.

É importante ressaltar também que a trajetória percorrida pelo laser deve ser escolhida de tal forma que longos tempos de convecção sejam evitados, já que a energia fornecida pelo laser é desperdiçada devido ao alto coeficiente de transferência de calor com o ar.

Nas Figuras 6.6 (a) e 6.6 (b), apresenta-se a distribuição superficial e axial da temperatura da amostra, respectivamente, depois de ter transcorrido 1 segundo de irradiação com o laser. No perfil axial de temperatura se observa a profundidade da amostra que consegue, durante o curto tempo de irradiação, alcançar a mesma temperatura que o volume diretamente irradiado. Os valores de temperatura são maiores na direção axial do que na direção radial uma vez que a área de troca de calor oferecida pelo diâmetro do laser é consideravelmente maior que a área de troca estabelecida pela profundidade de absorção do laser na amostra.



a.

b.

Figura 6.6 - Perfil superficial (a.) e axial de temperatura (b.) da amostra irradiada a $P = 30 \text{ W}$ e $v = 1000 \text{ mm/s}$.

Os maiores valores de temperatura foram alcançados no centro da região irradiada pelo laser e diminuem exponencialmente à medida que se afasta do centro, seguindo o comportamento descrito pela lei de Boltzmann, conforme mostrado na Figura 6.7. De acordo com isso, todo o material a ser craqueado deve ser irradiado pelo laser, visto que a baixa condução de calor não permite um aumento de temperatura significativo do hidrocarboneto localizado fora da área irradiada pelo feixe laser.

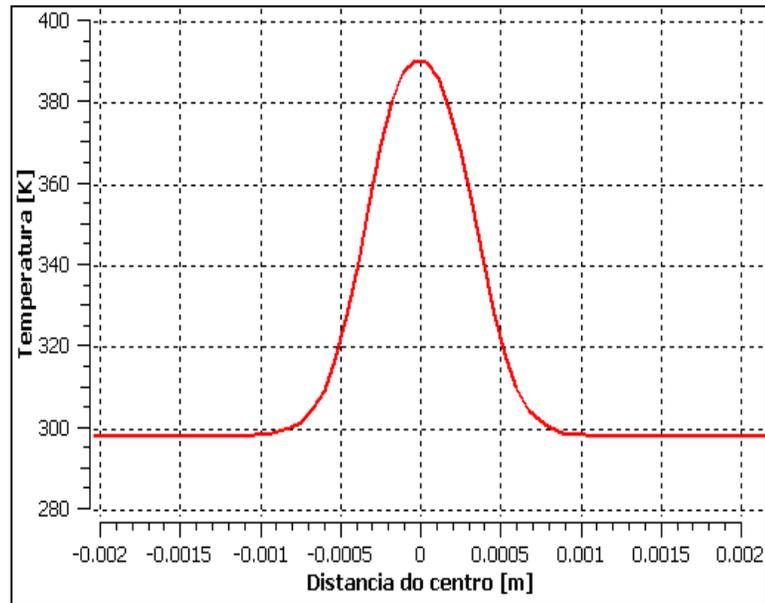


Figura 6.7 - Distribuição Boltzmanniana da temperatura a partir do centro da área irradiada a $P = 30$ W e $v = 1000$ mm/s.

O alcance do efeito térmico do laser depende da capacidade do hidrocarboneto de armazenar e conduzir o calor absorvido. Nas Figuras 6.8 (a) e 6.8 (b) pode ser apreciado o volume de material que sofreu pelo menos um aumento mínimo de temperatura durante a irradiação e o volume que não foi afetado pela energia fornecida durante a irradiação, respectivamente.

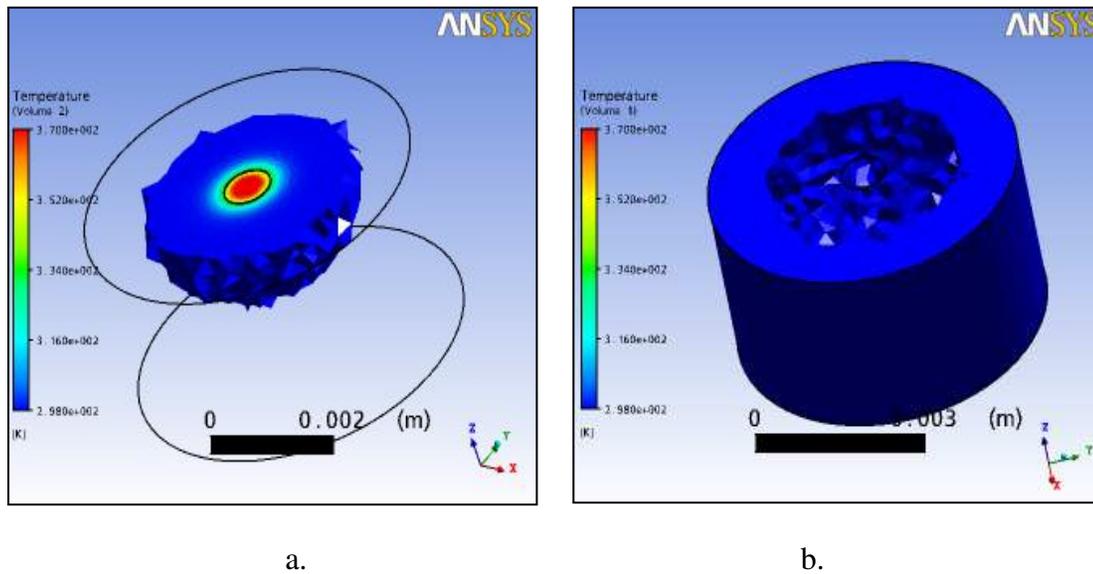


Figura 6.8 - Volume de amostra com temperatura superior a 298 K (a.) e volume de amostra não afetado pela irradiação (b.) a $P = 30$ W e $v = 1000$ mm/s.

Um longo tempo de irradiação sobre certo volume permitirá um maior aumento da temperatura da amostra localizada abaixo da camada superficial, porém dita camada atingirá temperaturas tão altas que provocarão a vaporização dos hidrocarbonetos. A perda do material volátil produziria a concentração do material mais pesado e mais viscoso, com o qual seria obtido um aumento de viscosidade.

A viscorredução a laser supõe o ganho na redução de viscosidade com o uso da menor quantidade de pulsos possíveis, pois isto representaria o maior aproveitamento no consumo da energia irradiada. Ao contrário do processo de viscorredução normal, no qual a fração pesada de hidrocarboneto escoava através de um forno com temperatura já estabelecida, na viscorredução com laser a temperatura permanece em constante mudança, apresentando as temperaturas de craqueamento apenas naquele ponto onde o laser encontra-se irradiando; valores que, como demonstrado na simulação, diminuem exponencialmente uma vez que a luz laser tenha continuado seu percurso para a próxima área.

6.4 Conclusões parciais

O estudo da influência dos parâmetros operacionais mostrou que as maiores temperaturas na amostra são obtidas usando altas potências de saída e baixas velocidades de varredura. Como demonstrado nas simulações, a propagação radial e axial do calor não é significativa para curtos tempos de interação entre o laser e o material. Portanto, os aumentos de temperatura correspondem unicamente ao contato direto com a radiação infravermelha e não à condução de calor no material. Assim, o estabelecimento dos valores de potência e velocidade de varredura será diretamente responsável pelo valor de temperatura alcançado na região irradiada.

A ação superficial do laser, a baixa condutividade térmica dos resíduos atmosféricos e a alta capacidade calorífica por eles apresentadas indicam que para alcançar a viscorredução com laser é necessário programar um sistema que permita a distribuição do material em camadas muito finas, com espessura não maior do que 1 mm.

CAPÍTULO 7.

CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A irradiação com laser de CO₂ em modo automático mostrou ser capaz de provocar a viscorredução de dois resíduos pesados de petróleo, de alto grau de aromaticidade e alto teor de asfaltenos, atingindo assim o objetivo principal desta dissertação. Porém, os diferentes valores de potência não mostraram ter influência significativa na redução da viscosidade alcançada por cada um deles, pelo qual o menor valor de potência pode ser utilizado, visando um menor esforço do equipamento laser e um ganho econômico.

A irradiação com laser de CO₂ em modo manual causou um aumento de viscosidade nas amostras dos RATs, demonstrando que o longo tempo de interação entre o laser e o material faz com que o material mais leve seja volatilizado, provocando o acúmulo do material mais pesado e viscoso. Este resultado expõe a importância do controle da temperatura da amostra mediante o uso de varredura, uma vez que no controle manual a energia fornecida pelo laser de CO₂ excede a quantidade necessária para obter as temperaturas de craqueamento nos RATs.

O estudo do comportamento reológico forneceu informação fundamental sobre o difícil estado reológico dos resíduos atmosféricos e sobre o desenvolvimento de uma transição gradual de comportamento newtoniano para pseudoplástico durante o decaimento de temperatura. Além disso, este estudo permitiu encontrar as condições adequadas de análise (método, temperatura, tensão/taxa de cisalhamento, etc.), que permitiram elaborar um perfil de comparação confiável para realizar uma correta avaliação do processo.

A análise térmica mediante CFD mostrou ser fundamental para compreender e avaliar o efeito térmico do laser sobre o resíduo de petróleo. Os perfis de temperatura mostraram que apenas a superfície irradiada sofre um aumento considerável de temperatura durante o

processamento a laser, pelo qual no processo de viscorredução com laser, todo o volume a ser viscorreduzido deve ser irradiado.

Os comportamentos mostrados pela capacidade calorífica e a condutividade térmica representam uma alta resistência para o desenvolvimento das reações de craqueamento nos resíduos atmosféricos, já que ao aumentar a temperatura da amostra, sua capacidade de armazenar calor aumenta e sua capacidade de conduzi-lo diminui.

Para a continuidade deste trabalho recomenda-se melhorar as condições de irradiação com o laser de CO₂ mediante o design e construção de um recipiente adaptável a um sistema de entrada e saída de gases inertes para assim conseguir a irradiação das amostras em ausência de oxigênio e permitir a remoção e posterior análise dos gases produzidos. Através destas análises pode ser avaliada tanto a produção de hidrocarbonetos leves, volatilizados pelo aumento da temperatura, como a seletividade na produção de certos tipos de gases com a irradiação infravermelha, o qual poderia ser de grande utilidade em processos, tais como, a dessulfurização.

Como sugestão para trabalhos futuros também encontra se a realização de análises para determinação do comportamento dos módulos elásticos e viscosos para uma ampla faixa de frequências, visando avaliar o efeito da irradiação com laser de CO₂ na estrutura da micro/emulsão coloidal dos RATs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUL-SEOUD, A. L.; MOHARAM, H. M. A Generalized Viscosity Correlation for Undefined Petroleum Fractions. *Chemical Engineering Journal*, v. 72, p. 253-256, 1999.

ABOUL-SEOUD, A. L.; MOHARAM, H. M. A Simple Thermal Conductivity-Temperature Correlation for Undefined Petroleum and Coal Liquid Fractions. *Trans IChemE*, v. 77, Part a, 1999.

AJIENKA, J.A.; IKOKU, C.U. Criteria for the Design of Waxy Crude Oil Pipelines: Maximum Pump (Horsepower) Pressure Requirement. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 13, p. 87-94, 1995.

ALBOUDWAREJ, H.; FELIX, J.; TAYLOR, S., "Highlighting Heavy Oil", *Oilfield Review*. p. 34-53, Jun. 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Designation: D6560. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Designation: D7169. Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Designation: E 1269, Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. 2005.

ANDRADE, S. R.; JARDINI, A. L.; MACIEL, M. R. W; FILHO R. M. Numerical Simulation of Localized Cure of Thermosensitive Resin During Thermo Stereolithography Process (TSTL). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, p. 2777-2783, 2006.

ARANDES, J. M.; TORRE, I.; AZKOITI, M. J.; EREÑA, J.; BILBAO, J. Effect of Atmospheric Residue Incorporation in the Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Feed on Product Stream Yields and Composition. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 2149–2156, 2008.

ARANDES, J. M.; TORRE, I.; AZKOITI, M. J.; EREÑA, J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. HZSM-5 Zeolite As Catalyst Additive for Residue Cracking under FCC Conditions. *Energy Fuels*, v. 23, p. 4215–4223, 2009.

BARRUFET M. A.; SETIADARMA, A. Experimental viscosities of heavy oil mixtures up to 450 K and high pressures using a mercury capillary viscometer. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 40, p. 17– 26, 2003.

BAZYLEVA, A.B.; HASAN, MD.A., FULEM, M; BECERRA M.; SHAW J. M. Bitumen and Heavy Oil Rheological Properties: Reconciliation with Viscosity Measurements. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 55, p. 1389–1397, 2010.

BEHAR, F.; VANDENBROUCKE, M. Experimental Determination of the Rate Constants of the *n*-C₂₅ Thermal Cracking at 120, 400, and 800 bar: Implications for High-Pressure/High-Temperature Prospects. *Energy & Fuels*, v. 10, p. 932-940, 1996.

BENITO, A.M.; MARTINEZ, M.T.; FERNANDEZ, I.; MIRANDA, J.L. Visbreaking of an Asphaltic Coal Residue. *Fuel*, v. 74, n. 6, p. 922-927, 1995.

BP Statistical Review of World Energy. June, 2010. Disponível em www.bp.com/statisticalreview.

BROSIUS, R.; MARTENS, J. A., Reaction Mechanisms of Lean-burn Hydrocarbon SCR Over Zeolite Catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 28, p. 1–4, 2004.

BI, W.; MCCAFFREY, W. C.; GREY, M. R. Agglomeration and Deposition of Coke during Cracking of Petroleum Vacuum Residue. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1205-1211, 2007.

CELIS, OSCAR JAVIER. Avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultra-pesados de petróleo utilizando radiação laser. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Dissertação de Mestrado.

CHHABRA, R.P; RICHARDSON, J.F. Non-Newtonian Flow and Applied Rheology, Second edition, p. 1-109, 2008.

DAHL, I. M.; TANGSTAD, E.; MOSTAD, H. B. Effect of Hydrotreating on Catalytic Cracking of a VGO. *Energy & Fuels*, v. 10, p. 85-90, 1996.

DE LIMA A. A.; FARAH M. A.; RAJAGOPAL K. A Viscosidade do Óleo cru. 4º PDPETRO, Campinas, SP. 21-24 de Outubro de 2007.

DUTTA, R. P.; MCCAFFREY, W. C.; GREY, M. R. Thermal Cracking of Athabasca Bitumen: Influence of Steam on Reaction Chemistry. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 671-676, 2000.

FALLA, F.S.; LARINI, C.; LE ROUX, G.A.C.; QUINA, F.H.; MORO, L.F.L. L.F.L.; NASCIMENTO, C.A.O. Characterization of Crude Petroleum by NIR. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 51, p. 127– 137, 2006.

GIZEM G. O; ISLAM, M. R. Alteration of Asphaltic Crude Rheology with Electromagnetic and Ultrasonic Irradiation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 26, p. 263-272, 2000.

GREY, M.R.; MCCAFFREY, W.C., Role of Chain Reactions and Olefin Formation in Cracking, Hydroconversion, and Coking of Petroleum and Bitumen Fractions. *Energy & Fuels*, v. 16, p. 756-766, 2002.

GUO, A.; WANG, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, X.; WANG, Z. Hydrogen Transfer and Coking Propensity of Petroleum Residues under Thermal Processing. *Energy Fuels*, v. 24, p. 3093–3100, 2010.

HASAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. Heavy Crude Oil Viscosity Reduction and Rheology for Pipeline Transportation. *Fuel*, v. 89 p. 1095–1100, 2010.

HILL, R. J.; TANG, Y.; KAPLAN, I. R.; JENDEN, P. D. The Influence of Pressure on the Thermal Cracking of Oil. *Energy & Fuels*, v. 10, p. 873-882, 1996.

JARDINI, A. L.; FILHO, R. M.; SCARPARO, M. A. F.; ANDRADE, S. R.; MOURA L. F. M. Advances in Stereolithography: A New Experimental Technique in the Production of a Three-Dimensional Plastic Model with an Infrared Laser. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, p. 2387, 2004.

JING, P.; LI, Q.; HAN, M.; SUN, D.; JIA, L.; FANG, W. Visbreaking of heavy petroleum oil catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid super-acid doped with Ni^{2+} or Sn^{2+} . *Front. Chem. Eng.*, v. 2, p. 186–190, 2008.

KARLOV, N. V. Laser-Induced Chemical Reactions. *Applied Optics*, v. 13, p. 301-309, 1974.

KATARIA, K. L.; KULKARNI, R. P.; PANDIT, A. B.; JOSHI, J. B.; KUMAR, M. Kinetic Studies of Low Severity Visbreaking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.43, p. 1373-1387, 2004.

LAMONTAGNE, J.; DUMASB, P.; MOUILLETB, V.; KISTER, J. Comparison by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Different Ageing Techniques: Application to Road Bitumens. *Fuel*, v. 80, p. 483–488, 2001.

LIKTEROVA, N.M; LUNIN,V. V.; TORKHOSKIL,V.N; FIONOV, A.V; SERKOVSKAYA. G.S; KRAVCHENKO, V.V;VASIL' EVA, E.S; ADZHINOMO, K. Initiation of Visbreaking of Atmospheric Resid with an Active Electron Beam. *Chemicals and Technology of Fuels and Oils*, v. 41, n. 5, 2005.

MADHUSUDAN, K.R.; WEI, Boli; SONG, Chunshan. High-temperature simulated distillation GC analysis of petroleum resids and their products from catalytic upgrading over $\text{Co}\pm\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Catalysis Today*, v. 43, p. 187-202, 1998.

MATEUS, FABIAN DIAZ. “Desenvolvimento de modelo computacional para craqueamento térmico”. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Dissertação de Mestrado.

MEYER, V.; PILLIEZ, J.; HABAS, J.P.; MONTEL, F.; CREUX, P. Rheological Evidence of the Diffusionnal Aggregation of Asphaltenes in Extra-Heavy Crude Oils. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 3154–3159, 2008.

MIRKIN, G., ZAYKINA, R. F.; ZAYKIN, Y. A. Radiation Methods for Upgrading and Refining of Feedstock for Oil Chemistry. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 67 311–314, 2003.

PIERRE, C.; BARRÉ, L.; PINA, A.; MOAN, M. Composition and Heavy Oil Rheology. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, v. 59, No. 5, p. 489-501, 2004.

REZENDE, RODRIGO ALVARENGA. Análises de Parâmetros Físicos e Operacionais no Fenômeno da Cura Localizada do Processo Termolitográfico da Prototipagem Rápida. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Dissertação de Mestrado.

ROCHA, ERICA ROBERTA LOVO DA. Utilização de Protótipo Nacional de Destilador Molecular Para Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2009.

RUDNICK, L.R.; GALYAT, L.G. Structural and Chemical Changes during Coking of Two Petroleum Residua: Hydrogen and Carbon Distribution of Liquid Products. *Energy & Fuels*, v. 5. p. 733-738, 1991.

SHANYFELT, L.M.; DICKRELL, P.L.; EDELHAUSER, H.F.; HAHN, D.W. Effects of Laser Repetition Rate on Corneal Tissue Ablation for 193-nm Excimer Laser Light. *Lasers in Surgery and Medicine*, v. 40, p. 483–493. 2008.

TAO, R; XU, X. Reducing the Viscosity of Crude Oil by Pulsed Electric or Magnetic Field. *Energy & fuels*, v. 20, p. 2046-2051, 2006.

WAKABAYASHI, T. Viscosity Correlation with Specific Gravity and Molecular Weight of Crude oil Fractions. *Fuel*, v. 76, n. 11, p. 1049-1056, 1997.

WU, G; KATSUMURA, Y; MATSUURA, C.; ISHIGURE K. Radiation Effect on the Thermal Cracking of *n*-Hexadecane. 1. Products from Radiation-Thermal Cracking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 1973-1978, 1997.

WU, G.; KATSUMURA, Y.; MATSUURA, C.; ISHIGURE, K.; KUBO, J. Comparison of Liquid-Phase and Gas-Phase Pure Thermal Cracking of *n*-Hexadecane *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 4747-4754, 1996.

XU, X.; RAN, X.; CUI, Q.; LI, C.; SHAN, H. ZSM-5- and MgAl₂O₄-Based Bifunctional Additives for Enhancing the Production of Propene and Removal of SO₂ in the Fluid Catalytic Cracking (FCC) Process. *Energy Fuels*, v. 24, p. 3754–3759, 2010.

YILBAS, B.S., SHUJA, S.Z.; HASHMI, M.S.J. A numerical solution for laser heating of titanium and nitrogen diffusion in solid. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 136, p. 12–23, 2003.

YILBAS, B.S., SHUJA, S.Z.; SAMI, M. Efficiency analysis of a repetitive pulsed-laser heating. *Optics and Lasers in Engineering*, v. 31, p. 51-61, 1999.

ZAYKIN Y. A.; ZAYKINA, R. F.; MIRKIN, G. On Energetics of Hydrocarbon Chemical Reactions by Ionizing Irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 67 p. 305–309, 2003.

ZAYKINA, R. F.; ZAYKIN Y. A.; MAMONOVA, T. B.; NADIROV, N.K. Radiation-Thermal Processing of High-Viscous Oil from Karazhanbas Field. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 60, p. 211-221, 2001.

ZHANG, Z.; ZHOU, Y.; ZHANG, S.; XU, C. Hydrodesulfurization of Resid Fluid Catalytic Cracking Diesel Oil over TiO₂-SiO₂ Supported Catalysts. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2293-2298, 2006.