

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A. C. SIMÕES
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

SINÉSIO RODRIGUES DOS SANTOS CARVALHO

**ESTUDO DA IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODOS DE CONVERSÃO TÉRMICA
TRADICIONAIS NO POTENCIAL ENERGÉTICO DA BORRA RESIDUAL DA
INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: UMA REVISÃO**

Maceió
2023

SINÉSIO RODRIGUES DOS SANTOS CARVALHO

**ESTUDO DA IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODOS DE CONVERSÃO TÉRMICA
TRADICIONAIS NO POTENCIAL ENERGÉTICO DA BORRA RESIDUAL DA INDÚSTRIA
DO PETRÓLEO: UMA REVISÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC
apresentado ao Curso de Engenharia de
Petróleo da Universidade Federal de Alagoas,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharelado em Engenharia de
Petróleo.

Orientador: Prof Dr. Lucas Meili

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Pablo Florez
Rodriguez

Maceió
2023

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

C331e Carvalho, Sinésio Rodrigues dos Santos.
Estudo da implementação de métodos de conversão térmica tradicionais no potencial energético da borra residual da indústria do petróleo : uma revisão / Sinésio Rodrigues dos Santos Carvalho. – 2023.
58 f. : il. color.

Orientador: Lucas Meili.
Coorientador: Pedro Pablo Florez Rodriguez.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 53-58.

1. Borra oleosa de petróleo. 2. Potencial energético. 3. Pirólise. 4. Gaseificação. 5. Gás de síntese. I. Título.

CDU: 665.6

Folha de Aprovação

SINÉSIO RODRIGUES DOS SANTOS CARVALHO

Estudo Da Implementação De Métodos De Conversão Térmica Tradicionais No Potencial Energético Da Borra Residual Da Indústria Do Petróleo: Uma Revisão

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC
submetido à banca examinadora do curso de
Engenharia de Petróleo da Universidade
Federal de Alagoas e aprovada em 19 de maio
de 2023



Documento assinado digitalmente
LUCAS MEILI
Data: 26/05/2023 08:44:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr: Lucas Meili
(Orientador)



Documento assinado digitalmente
PEDRO PABLO FLOREZ RODRIGUEZ
Data: 30/05/2023 17:11:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr: Pedro Pablo Florez Rodriguez
(Co-orientador)

Banca Examinadora



Documento assinado digitalmente
DANIEL PINTO FERNANDES
Data: 26/05/2023 10:12:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr: Daniel Pinto Fernandes, UFAL
(Examinador interno)



Documento assinado digitalmente
CLAUDIA JESSICA DA SILVA CAVALCANTI
Data: 29/05/2023 12:16:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr^a Cláudia Jéssica da Silva Cavalcanti. UFPE
(Examinador externo)

RESUMO

A borra oleosa (BO) de petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, impurezas orgânicas e água, sendo essa um dos grandes problemas encontrados na indústria devido as suas dificuldades logísticas (armazenamento, transporte e destino), trazendo impactos econômicos e ambientais. Por outro lado, por conter em sua estrutura ramificações complexas de hidrocarbonetos pesados, este resíduo pode ser reciclado e convertido em moléculas menores, através de processos como por exemplo craqueamento térmico ou catalítico. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma revisão bibliográfica sobre a borra oleosa residual da indústria do petróleo e estudo sobre o seu potencial energético através de métodos térmicos tradicionais da indústria: a pirólise e da gaseificação. Para isso, buscou-se informações em bases de dados tais como Periódicos Capes (PC), *Scifinder*, *Web of Science* (WoS) e *Scopus*. Como resultado, foram reunidos quatro estudos de caso cujas técnicas de tratamento foram comparadas em termos de seus produtos convertidos e potencial energético desses. Desse modo, notou-se que a escolha do método ótimo está ligada a três parâmetros: a) Objetivo do tratamento; b) Tipo de borra a ser tratada e c) o potencial de processamento da planta. Com a execução desta revisão, espera-se que o estudo realizado contribua para o conhecimento termodinâmico e na otimização de processos, fornecendo informação sobre a produção de produtos mais nobres.

Palavras-chave: Borra Oleosa; Gaseificação; Pirólise catalítica; Gás de síntese; Revisão Bibliográfica.

ABSTRACT

Oil sludge (OS) is a complex mixture of hydrocarbons, organic impurities and water, which is one of the major problems encountered in the industry due to its logistical difficulties (storage, transport and destination), causing economic and environmental damage. On the other hand, as it contains complex ramifications of heavy hydrocarbons in its structure, this residue can be recycled and converted into smaller molecules, through processes such as thermal or catalytic cracking. The objective of this work was to develop a bibliographic review on the residual oily sludge from the oil industry and study its energy potential through traditional thermal methods of the industry: pyrolysis and gasification. For this, information was sought in databases such as Periódicos Capes (PC), Scifinder, Web of Science (WoS) and Scopus. As a result, four case studies were gathered whose treatment techniques were compared in terms of their converted products and their energy potential. Thus, it was noted that the choice of the optimal method is linked to three parameters: a) Purpose of the treatment; b) Type of sludge to be treated and c) the processing potential of the plant. With the execution of this review, it is expected that the study carried out will contribute to thermodynamic knowledge and process optimization, providing information on the production of nobler products.

Keywords: Oily Sludge; Gasification; Catalytic pyrolysis; Syngas; Literature review.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PROCESSO CONTÍNUO DE COMBUSTÃO POR PIRÓLISE	15
FIGURA 2 - ETAPAS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO	18
FIGURA 3 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO.....	18
FIGURA 4 - NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR BASE DE DADOS.....	23
FIGURA 5 - NÚMERO DE ARTIGOS PUBLICADOS NA PLATAFORMA SCOPUS POR ANO SOBRE BORRA OLEOSA E SUAS TÉCNICAS DE TRATAMENTO.....	24
FIGURA 6 - NÚMERO DE PESQUISAS POR PAÍS VOLTADAS AO TEMA PIROLISE E GASEIFICAÇÃO.....	25
FIGURA 7 - COMPARAÇÃO DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES EM RELAÇÃO A ÁREA DE CONHECIMENTO	26
FIGURA 8 - EFEITO DA TEMPERATURA E ADIÇÃO DE ARGILA K-10 NO RENDIMENTO DAS FRAÇÕES GERADAS (GÁS, LÍQUIDO E RESÍDUO).....	31
FIGURA 9 - EFEITO DA ADIÇÃO DE (A) PEBD A 450°C E (B) PEAD A 500°C NAS FRAÇÕES: RESÍDUOS, ÓLEO PIROLÍTICO E GASES DA CO-PIRÓLISE	32
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DE RESUMO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO	36
FIGURA 11 - PODER CALORÍFICO DO GÁS DE SÍNTESE CONSIDERANDO DIFERENTES RAZÕES RE E SOS.....	38
FIGURA 12 - PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE EM DIFERENTES RAZÕES ER E SOS	39
FIGURA 13 - EFICIÊNCIA DO GÁS FRIO EM DIFERENTES RAZÕES ER E SOS.....	40
FIGURA 14 - EFICIÊNCIA DE GÁS QUENTE EM DIFERENTES RAZÕES ER E SOS.....	41
FIGURA 15 - EFICIÊNCIA EXERGÉTICA FUNCIONAL DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO EM DIFERENTES RAZÕES RE E SOS	43
FIGURA 16 - EFICIÊNCIA DE GÁS QUENTE E EXERGIA E IRREVERSIBILIDADES EM DIFERENTES RAZÕES SAMR.	44
FIGURA 17 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO GÁS DE SÍNTESE PRODUZIDO EM DIFERENTES RAZÕES ER E SOS DE 0,5	46

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TECNOLOGIA DE PIRÓLISE, CONDIÇÕES E PRODUTOS	16
TABELA 2 - DESCRITIVO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS PARA ORGANIZAR OS ARTIGOS PRÉ-SELECIONADOS.....	20
TABELA 3 - RESULTADO QUANTITATIVO DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SELECIONADA EM CADA FASE.....	21
TABELA 4 - ÍNDICE DE PALAVRAS-CHAVE.....	22
TABELA 5 - COMBINAÇÕES DE PALAVRAS-CHAVE EMPREGADAS NA PESQUISA.....	24
TABELA 6 - LISTA DE ARTIGOS SELECIONADOS APÓS TRIAGEM	28
TABELA 7 - PODER CALORÍFICO DAS BORRAS OLEOSAS	30
TABELA 8 - RESUMO DOS CASOS	33
TABELA 9 - COMPOSIÇÃO DA BORRA EM BASE MÁSSICA ANTERIOR A GASEIFICAÇÃO	34
TABELA 10 - COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS PARA OS DIFERENTES CASOS DE SIMULAÇÃO.....	35
TABELA 11 - RESULTADOS COMPARATIVOS DAS ANÁLISES TERMODINÂMICAS	45
TABELA 12 - QUADRO COMPARATIVO DOS ESTUDOS DE CASO.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BO	Borra Oleosa
OS	<i>Oily Sludge</i>
PC	Periódicos Capes
WoS	<i>Web of Science</i>
Unicamp	Universidade de Campinas
IEA	<i>International Energy Agency</i>
NBR	Norma Brasileira Registrada
ABNT	Agência Nacional de Normas Técnicas
NT	Nota Técnica
PCP	Projeto de Controle de Poluição
E&P	Exploração e Produção
O&G	Óleo e Gás
SAO	Separadores de Água e Óleo
OPEX	Custos Operacionais
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
H ₂	Gás hidrogênio
CO	Monóxido de Carbono
CH ₄	Gás Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
RSU	Resíduos sólidos municipais
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos

PCS	Poder Calorífico Superior
PSI	Poder Calorífico Inferior
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
RE	Razão Estequiométrica ou Razão de Equivalência
SOS	Razão de Vapor/Lodo
RVMA	Relação ao Vapor/Massa de Ar

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
1.1	Aspectos Gerais	10
1.2	Objetivos	13
1.2.1	Objetivo Geral.....	13
1.2.2	Objetivos Específicos.....	13
1.3	Apresentação do Trabalho	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1.	Mecanismos Termoquímicos	13
2.1.1.	Pirólise não catalítica	14
2.1.2.	Pirólise Catalítica	17
2.1.3.	Gaseificação.....	17
3.	METODOLOGIA	19
3.1.	Seleção dos trabalhos	21
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4.1.	Estudo da arte	29
4.1.1.	Pirólise de Borra oleosa de petróleo utilizando nanomateriais.....	29
4.1.2.	Co-pirólise de borra oleosa com mistura de polietileno para produção de óleo combustível.....	30
4.1.3.	Simulação da gaseificação de borra oleosa de petróleo em um reator de fluxo de arraste	33
4.1.4.	Produção de gás de síntese a partir da gaseificação de borra oleosa e seu uso potencial em sistemas de geração de energia: uma análise energética e exergética.....	37
4.2.	Discussão.....	47
4.2.1.	Proposta de estudo.....	49
5.	CONCLUSÕES	52
6.	REFERÊNCIAS	53

1. INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

O petróleo é uma substância líquida escura e viscosa que é encontrada no subsolo da Terra. Seu processo de formação é demorado levando milhões de anos a partir da decomposição de microorganismos como algas, plânctons e fitoplânctons sob condições de pressão e temperatura específicas até a concepção final do produto. Por esse motivo, o petróleo constitui uma fonte de energia não renovável. Sua composição é formada principalmente de hidrocarbonetos, que são moléculas orgânicas que consistem em átomos de carbono e hidrogênio assim como por contaminantes, que são, por sua vez, moléculas inorgânicas constituídas por enxofre, nitrogênio, oxigênio e íons metálicos (Unicamp - Departamento de Engenharia de Petróleo, 2023).

O uso industrial do petróleo teve seu desenvolvimento em meados do século XIX quando seu emprego era destinado para a iluminação através da queima do querosene. No entanto, há relatos de seu uso séculos antes do nascimento de Cristo para a construção de edificações, estradas e muralhas como as de Jericó e da Babilônia (YERGIN, D. 2010). Não demorou muito para que as sociedades notassem a importância e o potencial da substância. Com a criação dos motores a gasolina e a diesel, a busca pelo “ouro negro” aumentou dando início a uma das maiores e mais importantes indústrias do globo.

Hoje, a indústria do petróleo é uma das principais fontes de energia do mundo, responsável por 29,5% de toda a matriz energética global (IEA, 2023), servindo não somente para abastecer veículos, como também para gerar eletricidade e produtos industriais, tais como plásticos. Contudo, seu uso também tem impactos negativos, como a emissão de gases de efeito estufa e a degradação do meio ambiente através dos seus resíduos gerados durante o processamento. (JAFARINEJAD, S. 2017)

Com o crescimento da indústria do petróleo, houve também o aumento desses resíduos e conseqüente dificuldade em seu gerenciamento - sendo esse, um dos causadores dos grandes problemas encontrados atualmente no ramo. A logística sobre os resíduos de petróleo tem se tornado um assunto em

pauta e de grande importância no contexto nacional e internacional. (LIMA, C. S. 2014). Dos exemplos mais latentes que podem ser mencionados sobre o gerenciamento inadequado do resíduo oleoso – que são classificados, de acordo com a NBR 10004, como de Classe I (tóxicos), sendo essa uma das classes mais perigosas (ABNT, 2004) – está no seu lançamento indevido no ambiente (solo, água e ar). Por conta disso, em 2010 foi sancionada a Política Nacional de Resíduos Sólidos pela Lei nº 12.305/2010 assim como Notas Técnicas (NT) publicadas logo após o decreto de lei pela Diretoria de Licenciamento Ambiental da Coordenação Geral de Petróleo e Gás (CGPEG/DILIC) nº 01/2011 e nº 07/2011 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), ambas sobre Projeto de Controle de Poluição (PCP). Com isso, a proposta foi definir melhores diretrizes para a apresentação, implantação e elaboração de relatórios nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos marítimos de exploração e produção (E&P) de Óleo e Gás (O&G). Do mesmo modo, a NT 07/11 descreve os resultados de análises do órgão ambiental competente (Ibama) a respeito dos dados referentes à geração e destinação de resíduos sólidos provenientes de atividades de E&P ao longo de toda a costa brasileira no ano de 2009. (JAFARINEJAD, S. 2017).

Quando se trata da indústria do petróleo, diversos são os resíduos sólidos gerados a partir de suas atividades, e os processos de produção desses podem causar diferentes e grandes impactos ao meio ambiente e à saúde humana (JAFARINEJAD, S. 2017). Exemplos desses dentro da indústria são encontrados na lama dos separadores de água e óleo; na lama dos flotores a ar (dissolvido e induzido); em sedimentos depositados no fundo dos tanques de armazenamento do petróleo cru e derivados; borras oleosas; argilas de tratamento; lamas biológicas; lamas da limpeza dos trocadores de calor e das torres de refrigeração; além de sólidos emulsionados em óleo (MARIANO, F. A; COUCEIRO, P. R. 2015).

Altamente impactantes e de tratamento complexo, os resíduos oleosos são considerados perigosos de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004). Tendo em vista estes fatos, torna-se necessário encontrar meios de mitigação desses de modo que, após serem submetidos a operações unitárias específicas à sua

natureza, os produtos gerados de maior interesse e valor possam ser reaproveitados pela própria indústria.

De todos os resíduos oleosos gerados pela indústria do petróleo, uma quantidade de quase 2,0 kg de borra oleosa (BO) é produzida para cada tonelada de petróleo bruto refinado (XU, N. *et al.*, 2009). Os Estados Unidos, é atualmente o maior refinador de petróleo bruto do mundo é, sozinho, responsável por produção anual de cerca de $4,5 \times 10^6$ toneladas, seguido pela China (HU, G. LI, J. e Zeng, G. 2013). No Brasil, esse valor é de cerca de $2,7 \times 10^6$ t, considerando que a produção bruta de petróleo refinado no ano de 2022 foi de $1,35 \times 10^9$ t. (MENDES, A. *et al.*, 2018)

A borra é um resíduo de difícil tratamento que é altamente e negativamente impactante ao meio ambiente (MARIANO, F. A; COUCEIRO, P. R. 2015). No entanto, por apresentar estruturas complexas de hidrocarbonetos pesados em sua composição química, este resíduo pode ser tratado termicamente, gerando frações menores de hidrocarbonetos, através de reações químicas ocasionadas pelo processo de craqueamento não-catalítico. Do mesmo modo, também pode ser tratado por meio de catalisadores, processo onde ocorrem maiores degradações do resíduo por meio de reações químicas, gerando maiores quantidades de frações de subprodutos de menor peso moleculares e, por consequência, maior valor de mercado. (SILVA, D.C. 2017)

Os resíduos de BO satisfazem a uma mistura de água, compostos orgânicos – principalmente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) – resinas, asfaltenos e metais pesados (WANG, Y. *et al.* 2017). Os teores típicos de sólidos e água na borra podem variar de 10 a 12% e 30-50%, respectivamente, enquanto a fração de óleo e hidrocarbonetos pode estar na faixa de 30-50%. (RAMASWAMY, B. KAR, D. D. DE, S. 2007)

A presença de asfaltenos, resinas e água favorece a formação da emulsão óleo-água, sendo essa de forte estabilidade (RONDÓN, M. *et al.* 2006). Essa emulsão dificulta o tratamento do resíduo oleoso por meios tradicionais como biológicos e físicos, o que leva a um aumento no investimento e nos custos operacionais (OPEX) (LIU, J. *et al.* 2009).

Desta forma, recomenda-se, mecanismos termoquímicos como, por exemplo, a pirólise e a gaseificação, pois, nesses, antecipa-se que haverá uma

mistura de compostos orgânicos e gases, tornando-se uma fonte promissora para produção de hidrogênio e recuperação de hidrocarboneto como combustível em refinarias de petróleo (HUANG, Q. *et al.* 2015).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Realizar uma revisão bibliográfica sobre a borra oleosa residual da indústria do petróleo, principais meios de tratamento e potencial energético.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Analisar os principais trabalhos voltados ao estudo da borra oleosa e seu potencial energético através de métodos bastante conhecidos na literatura como a pirólise e gaseificação
- Organizar e comparar os dados analisados
- Descrever da técnica mais eficaz, segundo a literatura, para a produção de gás de síntese

1.3 Apresentação do Trabalho

Este trabalho inicia-se com a apresentação do tema de estudo, seu objetivo, e a metodologia do trabalho empregada. No segundo capítulo será realizada uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos termoquímicos mais utilizados para o tratamento da borra oleosa. Na sequência, o capítulo 3 reúne a metodologia empregada a fim de atender os objetivos propostos assim como denota como foi realizada a seleção dos estudos de caso abordados no trabalho. O capítulo seguinte, realiza as análises que puderam ser observadas sobre o levantamento realizado. No mesmo capítulo, são expostos os Estudos de Caso selecionados após triagem sobre cada mecanismo termoquímico utilizado na construção desse trabalho. No capítulo 5, por fim, são apresentadas as conclusões do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Mecanismos Termoquímicos

O seguinte capítulo tem como objetivo, apresentar as técnicas de conversão térmica mais tradicionais para a indústria e, desse modo, entregar

o arcabouço teórico sobre sua história, funcionamento e os produtos que se espera ao fim do processo.

2.1.1. Pirólise não catalítica

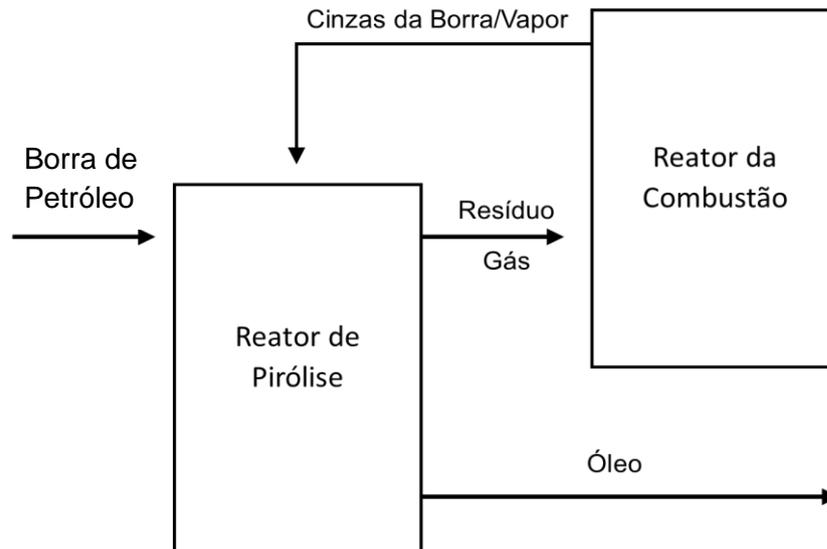
A pirólise foi utilizada como fonte de energia pelos alemães no final da Segunda Guerra Mundial. A partir de alguns estudos, foi possível obter através do lixo, gases combustíveis, a exemplo do metano e o isobutano (LIMA, C. S. 2014). Com a demanda crescente de energia no mundo, a técnica teve seus momentos importantes e suas aplicações mais práticas. Nos últimos anos, diversos países têm aplicado processos pirolíticos com o objetivo de diminuir impactos ambientais e a quantidade de resíduos sólidos. (CARDOSO, C. R. 2012), ocasionando o desenvolvimento de diversas plantas pilotos cujo objetivo é de produzir energia através do reprocessamento de resíduos.

Por definição, a Pirólise trata-se de uma decomposição térmica direta dos componentes orgânicos presentes em diferentes resíduos - principalmente os de petróleo. Nesse, a pirólise ocorre em ambientes isentos de oxigênio (condições anaeróbicas) cujo principal objetivo é a formação de frações mais leves ou componentes químicos de baixos pesos moleculares e de maior valor agregado (LIMA, R. O. 2012).

Ela também é a primeira etapa nos processos de gaseificação e combustão. O que a diferencia dentre esses processos é que na pirólise não existe oxidação (LIN, F. et al. 2022). Esta pode ser usada para produção de diferentes combustíveis, solventes, produtos químicos e qualquer material orgânico. O processo pirolítico depende do tipo de material de base (pirolisado) e da presença de diferentes catalisadores. Os combustíveis formados podem depender dos fatores citados, do tempo e da temperatura em que ela está acontecendo, portanto, o poder calorífico dos materiais pirolisados é um fator importante na obtenção de produtos. (LIMA, C. S. 2014).

No esquema abaixo, é exemplificado de forma objetiva o processo contínuo de combustão por pirólise.

Figura 1 - Processo contínuo de combustão por pirólise



Fonte: Adaptado de Cheng et al (2017)

Os diferentes tipos de pirólise são empregados de acordo com a composição do material a ser processado assim como dos objetivos de sua produção. Sob altas temperaturas, ou até mesmo moderadas, ocorre a evaporação de componentes da biomassa, onde as frações voláteis orgânicas são convertidas em produtos gasosos. De acordo com (LIMA, C. S. 2014), o processo pode ser dividido em dois tipos: lenta e rápida.

- A pirólise lenta, ou também chamada de carbonização, consiste em um processo demorado, irreversível onde ocorre a degradação térmica dos componentes orgânicos de biomassa ou petróleo sob a ausência total de oxigênio. É oportunamente utilizada na produção de carvão ou quebra de moléculas de elevado peso molecular. Aqui, os materiais são aquecidos a temperaturas de aproximadamente 500°C e os tempos de residência variam de 5 minutos a horas. Desse modo, os produtos da reação continuam reagindo entre si, mantendo a temperatura constante.
- A pirólise rápida, por outro lado, de acordo com (PEDROZA, M. M. 2011), tem como fundamentos:
 - a. elevadas taxas de aquecimento e de transferência de calor na interface de reação;

- b. manutenção cuidadosa da temperatura de reação em torno de 500°C e temperatura da fase vapor entre 400 e 450°C;
- c. baixos tempos de residência;
- d. rápido resfriamento dos vapores de pirólise para a produção de hidrocarbonetos líquidos.

Uma vez voltados para a indústria do petróleo, resultados semelhantes devem ser encontrados, pois se trata de material com elevada quantidade de hidrocarbonetos e diante disso, diferentes reações podem ocorrer, tais como: desidratação, isomerização, desidrogenação, aromatização, carbonização, condensação e rearranjos durante o processo. (LIMA, C. S. 2014)

Com uso dessa técnica como meio a diminuir tempo e energia nos processos de aproveitamento de resíduos, desenvolveu-se novos artifícios de maior eficiência, tais como a pirólise catalítica que pode ser aplicada no aproveitamento de resíduos de petróleo.

Abaixo segue quadro resumo relacionando os tipos de tecnologia, seu tempo de resistência, taxa de aquecimento, temperatura e principais produtos.

Tabela 1 - Tecnologia de pirólise, condições e produtos

Tecnologia	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura (°C)	Principais Produtos
Pirólise Lenta	Horas - dias	Muito baixa	300-500	Carvão (coque)
Pirólise Lenta Pressurizada	15 min - 2 horas	Média	450	Carvão (coque)
Pirólise Convencional	Horas	Baixa	400-600	Carvão (coque), líquidos e gases
Pirólise Convencional	5 - 30 min	Média	700-900	Carvão (coque) e Gases
Pirólise Rápida	0,1 - 2 segundos	Alta	400-600	Líquidos e Gases

Pirólise Rápida	< 1 segundo	Alta	650-900	Líquidos e Gases
Pirólise Rápida	< 1 segundo	Muito Alta	1000-3000	Gases
Pirólise a Vácuo	2-30 segundos	Média	350-450	Líquidos

Fonte: Adaptado de Cardoso (2012).

2.1.2. Pirólise Catalítica

Trata-se um processo de conversão termoquímica que tem emergido como uma tecnologia adequada para conversão de uma variedade de matérias-primas, como biomassa e resíduos sólidos - em particular as frações ricas em polímeros orgânicos - em vetores energéticos. Dentre tais vetores energéticos evidencia-se a produção de óleo, no qual, pode representar um produto intermediário de muito valor para indústria, principalmente para as refinarias, onde pode ser incorporado no coprocessamento para a síntese de combustíveis líquidos. (HAUSCHILD, T. *et al.* 2021; QUAN, C. *et al.* 2022)

O processo se utiliza de alguns catalisadores, os quais podem ser seletivos nas reações de conversão. Com isso, podem aumentar as frações de alto valor (ZHANG, X. *et al.* 2022). Como resultado, os produtos formados apresentam um peso molecular médio em sua distribuição residual e uma redução das frações mais pesadas do petróleo, dentre elas, os asfaltenos. (LIMA, C. S. 2014)

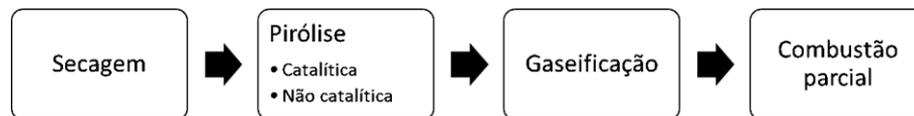
2.1.3. Gaseificação

O mecanismo de gaseificação da borra oleosa consiste numa tecnologia limpa e promissora para conversão termoquímica de combustíveis sólidos em gás de síntese com um conteúdo de energia química atraente e impactos ambientais mínimos (GROSS, M. *et al.*, 2000). Um estudo realizado por (FURIMSKY, E. 1999), analisou a implantação e uso de gaseificadores integrados a refinarias em todo o mundo. Seu estudo mostrou que a técnica de gaseificação não só reduziu impactos no ambiente (associados a eliminação de resíduos) como também transformou o subproduto em benefícios para a refinaria onde estava implantada (seja energia, seja um subproduto de

interesse para uso em outro processo da indústria, como o hidrogênio), trazendo vantagens econômicas e ambientais. (MANEERUNG, T. *et al.* 2018)

A técnica de gaseificação de combustíveis, sejam eles sólidos ou líquidos, é composto por quatro etapas, segundo autores como (BASU, P. 2010; GÓMEZ-BAREA, A. LECKNER, B. 2010; SOUZA-SANTOS, M. L. 2004), como exemplificado abaixo:

Figura 2 - Etapas do processo de gaseificação

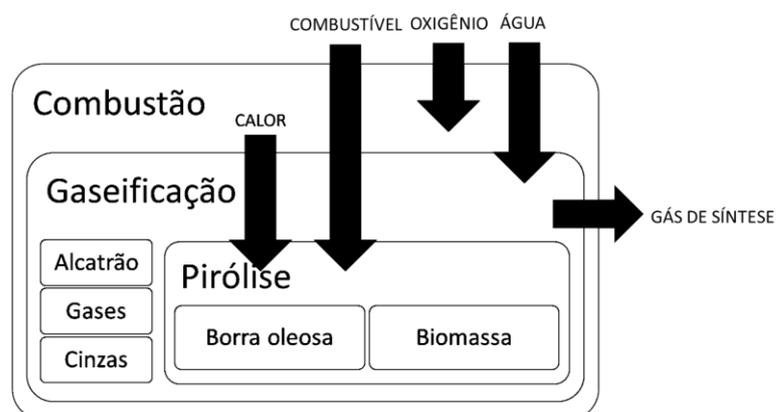


Fonte: Adaptado de Mendes (2019)

Dessas etapas, a secagem e a pirólise (não catalítica) ocorrem unicamente em função da temperatura (que gira em torno de 500° C). Por outro lado, as etapas de Pirólise (catalítica), Gaseificação e Combustão parcial ocorrem em função de transformações químicas (homogêneas ou heterogêneas). Nessas etapas, a temperatura evolui para acima de 900°C. (GÓMEZ-BAREA, A. LECKNER, B. 2010).

No interior do gaseificador, essas etapas ocorrem de maneira simultânea. A figura 3 abaixo apresenta de forma sistemática o processo.

Figura 3 - Esquema simplificado do processo de gaseificação



Fonte: Adaptado de Gómez-Barea e Leckner (2010)

Geralmente, o processo de gaseificação da BO é empregado para a produção de um gás de síntese rico em H₂, CO e CH₄. Como resultado, obtêm-

se um gás combustível de poder calorífico alto (>8,5 MJ/m³ a 0°C e 100 kPa) (KALISZ, S.; PRNOBIS, M.; BAXTER, D. 2008)

Assim, esse gás produzido pode ser usado como combustível ou co-queimado em caldeiras para recuperação de energia, visando a produção de calor e conseqüente geração de energia elétrica (ELSNER, W. *et al.* 2017). Contudo, fatores como a composição química e o conteúdo de energia do gás de síntese produzido são diretamente influenciados pela composição da matéria-prima empregada; pelo projeto, dimensão e parâmetros operacionais do gaseificador; da concentração do agente gaseificante; bem como das condições operacionais tais como pressão e temperatura de gaseificação (VALDERRAMA, M. L. *et al.* 2018).

Na literatura, é sabido que a temperatura de gaseificação representa uma das variáveis operacionais mais importantes no desempenho de um sistema de gaseificação segundo (AZIZ, M. *et al.* 2017). No estudo, eles relataram um aumento na eficiência de geração de energia de 11,2 para 24,6% quando a temperatura de gaseificação foi aumentada de 800 para 1000°C. Porém, o levantamento realizado por (PRABOWO, B. *et al.* 2015) mostrou que a eficiência de geração de energia para um sistema integrado (gaseificação-turbina a gás) pode ser acrescida em até 39%, devido a reciclagem de CO₂ no gaseificador e as altas temperaturas na entrada da turbina.

Das demais vantagens apontadas na técnica, está na retenção de espécies químicas prejudiciais ao processo como óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Essas espécies promovem corrosão sob altas temperaturas e incrustação durante a combustão direta. (KALISZ, S.; PRNOBIS, M.; BAXTER, D. 2008)

3. METODOLOGIA

Com o intuito de atender aos objetivos propostos nesse trabalho de conclusão de curso, a metodologia utilizada foi uma revisão bibliográfica de natureza quantitativa e exploratória, tendo como objetivo uma análise sobre o resíduo oleoso da indústria do petróleo e seu potencial energético. Segundo (Gil, A. 2002), a revisão literária é uma das técnicas de investigação mais utilizadas, pois proporciona ao pesquisador uma abordagem ampla de um determinado tema através de fatos já descritos por autores em diferentes situações vivenciais já pesquisadas, além de ser fonte de material para

discussão e reflexão, permitindo assim o conhecimento prévio sobre o tema em estudo.

A busca dos artigos ocorreu nas bases de dados Periódicos Capes, *scifinder*, *web of science* e *scopus*, através dos descritores *sludge waste oil*, *petroleum industry*, *gasification*, *pyrolysis*, *oily sludge*, *Catalytic pyrolysis*, *syngas*. Os artigos incluídos no levantamento foram seguidos dos seguintes critérios: redigido em qualquer idioma, disponíveis on-line e de livre acesso dentro da Plataforma dos Periódicos Capes e suas bases de dados associadas.

Os resultados das buscas foram listados e dispostos em uma planilha eletrônica do *google sheets* onde a maior preocupação foi a de avaliar a resposta em números de documentos com base nas palavras-chave empregadas e assim entregar um panorama geral sobre número de publicações relativas as tecnologias mais empregadas para o tratamento da borra; países onde mais de pesquisam sobre a tecnologia assim como as áreas de estudo onde os métodos são empregados. Com base nas análises discutidas, foi realizada uma triagem dessas publicações com foco na área do conhecimento/produtos e tecnologia definidos no escopo deste trabalho. Desse modo, uma nova lista foi gerada contendo informações dos artigos pré-selecionados na etapa anterior, organizando-os e identificando os trabalhos de acordo, mais uma vez, com o escopo trabalhado. Os parâmetros levados em consideração podem ser encontrados na tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Descritivo dos parâmetros utilizados para organizar os artigos pré-selecionados

Título	País/ ano	Área de conhecimento	Continente	Tecnologia aplicada/produtos obtidos

Fonte: Autor (2023)

A partir de então, tendo por base o título, área de conhecimento e tecnologia empregada, foi realizada a sua leitura e análise criteriosa. Para aqueles nos quais a descrição melhor se enquadrasse com a finalidade deste trabalho, sua pesquisa seria evidenciada num estudo de caso em que

mostraria os procedimentos e técnicas utilizadas assim como os produtos obtidos.

3.1. Seleção dos trabalhos

Sabendo do quantitativo de publicações para pirólise e gaseificação (tabela 5), o processo de triagem se deu nas seguintes etapas.

- 1- Leitura do título: Caso o conteúdo apresentado fosse relativo ao tratamento da borra, o artigo seria enviado para a próxima etapa de filtro
- 2- Leitura do resumo: Nessa etapa, foram analisadas as técnicas empregadas. Se o conteúdo da publicação estivesse de acordo com a área do conhecimento (figura 7) e tecnologia empregada (figura 5), passaria para a última etapa.
- 3- Leitura completa: Nessa parte, todo documento foi analisado.
- 4- Seleção de publicações para estudo de caso.

A tarefa 3 abaixo quantifica o número de publicações de acordo com cada etapa de filtro utilizada.

Tabela 3 - Resultado quantitativo do número de publicações selecionada em cada fase

Etapa	Nº de Documentos
1	151
2	32
3	20
4	4

Fonte: autor (2023)

Após o processo de triagem, o número de artigos a serem evidenciados nos estudos de caso se resumiu em 04. Os critérios utilizados para redução tão acentuada foram:

- 1- Tratamento por pirólise ou gaseificação
 - Dos quatro estudos de caso selecionados, dois abordavam o método da pirólise e os outros dois o método da gaseificação
- 2- Procedimento utilizado
 - Para os procedimentos de pirólise, foram analisados os usos de diferentes catalizadores (como também o não-uso de

catalisadores) assim como de aditivos e suas influências no processo.

- Para os procedimentos de gaseificação, foram analisados os usos de diferentes gases de arraste e seus efeitos na eficiência de gaseificação

3- Produtos obtidos

- Foi avaliado o poder calorífico superior para ambos os métodos

4- Parâmetro comparativo comum

- Foi avaliada a influência da temperatura nos processos e sua ligação com a eficiência.

Assim, com base nos parâmetros dispostos na tabela 3 desse trabalho, a tabela 6 abaixo foi desenvolvida de modo a reunir os estudos de caso abordados nesse trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A conscientização sobre a necessidade de tratar a borra oleosa e minimizar seus impactos negativos vem crescendo nos últimos anos. Do mesmo modo, destacam-se os estudos sobre resíduos de petróleo. Por se tratar de uma área relativamente recente na comunidade acadêmica, o número de pesquisas sobre o tema ainda é pequeno, mas com grande potencial de crescimento visto sua importância socioambiental.

Partindo desse princípio, e obedecendo a metodologia deste trabalho, foi realizado um levantamento de dados com base na combinação das palavras-chave explicitadas na tabela 4 abaixo.

Tabela 4 - Índice de palavras-chave

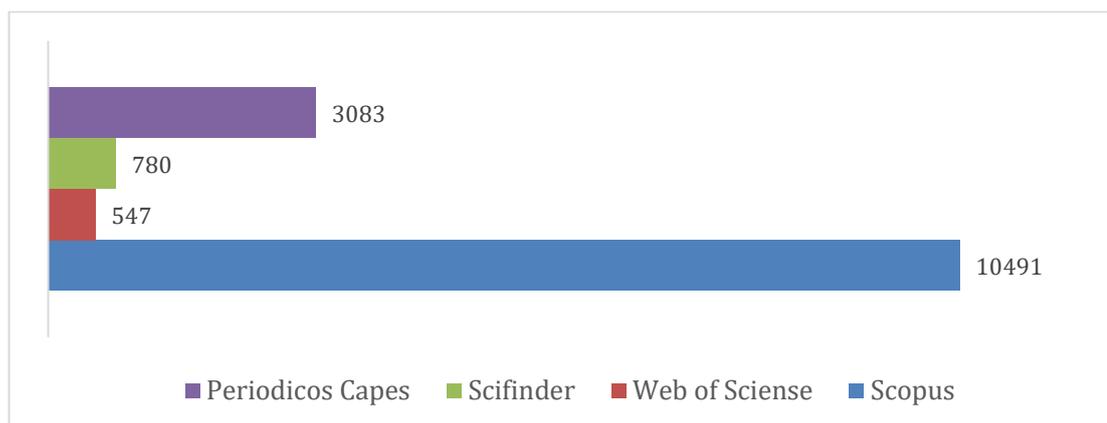
Palavra-chave
<i>Sludge</i>
<i>Waste oil</i>
<i>Petroleum industry</i>
<i>Gasification</i>
<i>Pyrolysis</i>
<i>Oily sludge</i>
<i>Catalytic pyrolysis</i>
<i>Syngas</i>

Fonte: autor (2023)

Com o objetivo de dimensionar a pesquisa, o somatório dessas buscas resultou no valor de 14.901, onde, após análise, reparou-se que nem todos os resultados tinham, como objeto de estudo, o tema abordado, aliado que alguns dos artigos publicados eram duplicados, uma vez que dois ou mais tópicos (palavras-chave) foram empregadas na mesma publicação. Como a preocupação era realizar uma análise quantitativa, não será abordado, nesse momento, quais combinações foram utilizadas para cada plataforma de pesquisa.

A figura 4 abaixo mostra o quantitativo de publicações por base de dados pesquisada.

Figura 4 - Número de publicações por base de dados



Fonte: autor (2023)

Pelo número de publicações, repara-se que as plataformas *scopus* e Periódicos Capes são as que se mostram mais atraentes para uma melhor análise de dados. Partindo desse ponto, foram então realizadas pesquisas nessas duas plataformas com o descritivo *oily sludge* (Borra oleosa, em inglês) fixado – por ele ser o foco desse trabalho – aliado a combinações com as demais palavras-chave dispostas na tabela 4, excetuando *Sludge* e *Waste oil*, por se tratarem do resíduo/biomassa a ser tratado.

Assim, a tabela 5 foi construída com o intuito de mostrar quais combinações foram realizadas e seus respectivos resultados.

Tabela 5 - Combinações de palavras-chave empregadas na pesquisa

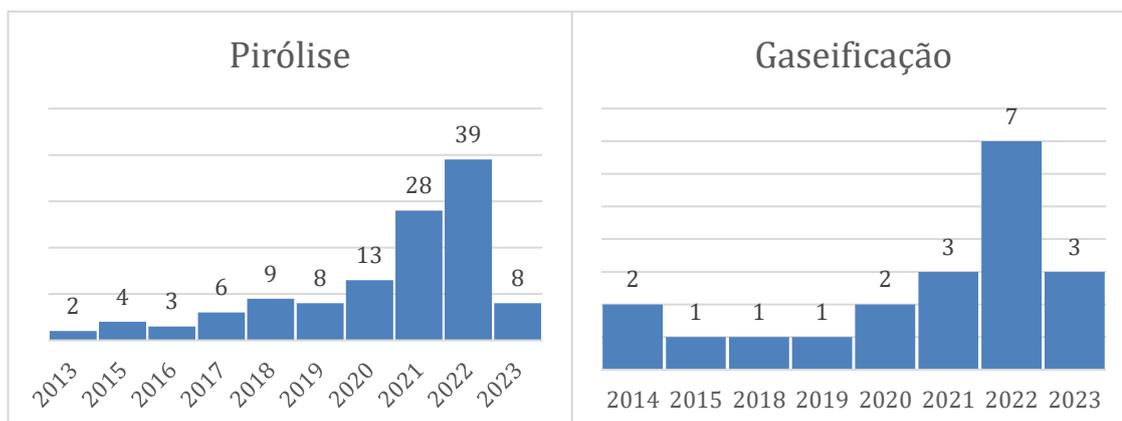
Combinação de palavras-chave	Filtro	N° de Publicações	
		Scopus	PC
Oily sludge AND pyrolysis	keywords	131	81
Oily sludge AND gasification	keywords	20	11
Oily sludge AND syngas	keywords	2	2
Oily sludge AND catalytic pyrolysis	keywords	18	0
Oily sludge AND petroleum industry	keywords	57	22

Fonte: autor (2023)

Uma análise visual da tabela 5 acima denota um maior acervo de dados para a base de dados *Scopus*, aliado a isso, reparou-se também que muitos dos artigos listados dentro da plataforma PC se repetiam dentro da primeira. Desse modo, esse trabalho seguirá com dados dessa base.

Focando nas técnicas mais empregadas pela indústria para o tratamento da borra oleosa, defendido por (HUANG, Q. *et al.* 2015), nas primeiras análises realizadas, nota-se o número crescente de trabalhos publicados nos últimos dez anos, mostrando a importância que o estudo do tratamento da borra tem ganhado na última década. A figura 5 abaixo traz um comparativo do número de publicações.

Figura 5 - Número de artigos publicados na plataforma *Scopus* por ano sobre borra oleosa e suas técnicas de tratamento



Fonte: autor (2023)

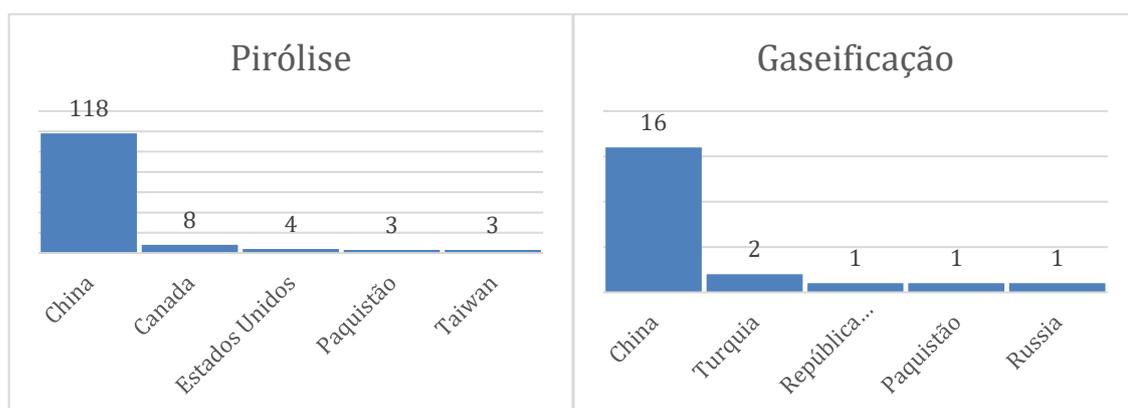
Após uma análise sobre o maior número de estudos sobre pirólise em relação ao baixo número de estudos sobre gaseificação mostrado na figura acima pode ser explicado por vários fatores. Como citado por (LIMA, C. S. 2014), a pirólise é um processo que tem sido estudado há décadas e tem sido amplamente utilizado em diferentes setores industriais. Na literatura, a técnica é empregada na produção de carvão vegetal; refino de petróleo; fabricação de plásticos, entre outros. Desse modo, existe um arcabouço teórico mais longo e desenvolvido de pesquisas e aplicações práticas do método em comparação com a gaseificação.

Outros fatores que podem explicar essa divergência entre estudos, está na sua aplicação e diversidade de produtos do pós-processamento como, por exemplo, o carvão vegetal, o bio-óleo e o gás de síntese. Ao contrário da gaseificação que, basicamente, está associada somente a produção de gás de síntese.

Complexibilidade e escalabilidade são outros fatores que podem estar afetando o desenvolvimento de estudos sobre a gaseificação visto que essa possui um processo mais complexo em relação a pirólise, envolvendo uma série de reações químicas muito específicas gerando desafios significativos em termos de operacionais. Esses desafios técnicos podem ter levado a uma menor quantidade de estudos em comparação com a pirólise, que é geralmente considerada uma técnica mais simples e com menos obstáculos.

Sob a óptica das nações onde a pesquisa sobre o tema tem ganhado espaço, a China é líder em ambas as técnicas de tratamento, como mostra a figura 6.

Figura 6 - Número de pesquisas por país voltadas ao tema pirólise e gaseificação



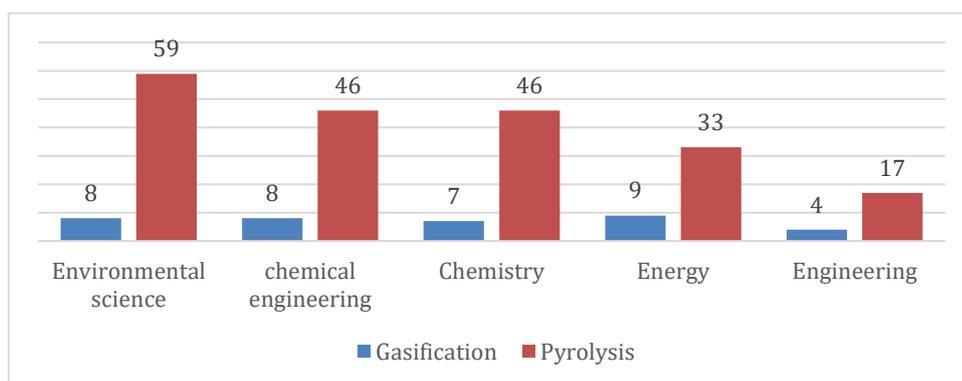
Fonte: autor (2023)

Repara-se que essas estão centradas continente asiático, principalmente a China. O curioso, no entanto, é que de acordo com (HU, G.; LI, J.; ZENG, G. 2013), os Estados Unidos é o líder na produção de borra oleosa, mas nas pesquisas não aparece no ranking. Como já abordado, a China é o segundo maior produtor de borra. Sendo assim, é natural imaginar que se preocupe em tratar a borra que é produzida por suas refinarias e invista em pesquisas que sejam voltadas para o aprimoramento de seu tratamento. Sobre esse assunto, o governo chinês tem adotado políticas e estratégias de longo prazo para promover a pesquisa científica e o desenvolvimento de tecnologias relacionadas à energia e ao meio ambiente. Isso inclui investimentos significativos em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de conversão térmica. Os financiamentos governamentais direcionados e as parcerias entre universidades, instituições de pesquisa e indústrias têm impulsionado o crescimento da produção de conhecimento nessa área. (JIN, H. 2014)

Outro fator importante e que pode estar influenciando esse grande número de publicações é o setor industrial aliado a aplicação prática: A indústria chinesa tem sido ativa na implementação de tecnologias de conversão térmica em suas operações. Empresas e instituições chinesas têm investido em pesquisa e desenvolvimento para otimizar esses processos e buscar inovações, causando, por consequência, o aumento exponencial de publicações. (JIN, H. 2014)

Quando analisada a área de pesquisa para os dois métodos de conversão, o seguinte cenário é apresentado pela figura 7 onde nota-se a diferença entre o número de pesquisas entre gaseificação e pirólise.

Figura 7 - Comparação do número de publicações em relação a área de conhecimento



Fonte: autor (2023)

Uma explicação plausível sobre a distribuição por área do conhecimento apresentada na figura 7 ao pesquisar estudos sobre pirólise e gaseificação pode ser influenciada por vários fatores, como a aplicabilidade, os setores industriais envolvidos e desafios técnicos.

Seguindo a ordem do quadro, na área de Ciências Ambientais, é notado que, pela pirólise e a gaseificação serem consideradas tecnologias de conversão de resíduos e biomassa que podem ter impactos negativos no meio ambiente, se torna grande o número de estudos que visem a análise do ciclo de vida ou a avaliação do impacto ambiental e tratamento desses resíduos a fim de mitigar os danos causados por esses, por exemplo.

Se tratando de Engenharia Química e de Processos: Ambos os métodos estão intimamente ligados. Essa área do conhecimento abrange o estudo e o desenvolvimento de processos químicos, incluindo a otimização das condições operacionais, reatores, cinética química, entre outros aspectos. Portanto, justificado que a maioria dos estudos sobre pirólise e gaseificação esteja concentrada nessa área.

Continuando a sequência, devido os métodos envolverem a decomposição térmica de materiais orgânicos complexos, resultando na formação de produtos químicos específicos, estudos relacionados à química orgânica, incluindo a caracterização dos produtos gerados, a análise das reações químicas envolvidas e a identificação de compostos orgânicos são comuns nessa área.

Por fim, visto que tanto a gaseificação quanto a pirólise são processos amplamente utilizados na produção de energia e combustíveis a partir de biomassa, resíduos sólidos e carvão, é forte a presença de estudos na área de energia, principalmente quando se busca por fontes alternativas e sustentáveis.

A seguir, atendendo ao proposto no item 3.1 deste trabalho, a tabela 6 abaixo resume os estudos de caso que serviram como comparativos desse trabalho e, posteriormente, suas respectivas análises metodológicas

Tabela 6 - Lista de artigos selecionados após triagem

Título	País/ ano	Área de conhecimento	Continentes	Tecnologia aplicada/produtos obtidos	Referência
Pirólise de Borra oleosa de petróleo utilizando nanomateriais	Brasil. 2014	Engenharia de Petróleo	América do Sul	Pirólise térmica e catalítica/ Produção de combustíveis	(LIMA, C. S. 2014)
Co-pirólise de borra oleosa com mistura de polietileno para produção ode óleo combustível	Brasil. 2017	Engenharia Química	América do Sul	Pirólise térmica e catalítica/ Produção de combustíveis	(SILVA, D. C, 2017)
Simulação da gaseificação de borra oleosa de petróleo em um reator de fluxo de arraste	Brasil. 2019	Engenharia Mecânica	América do Sul	Gaseificação com oxigênio como gás de arraste	(MENDES, H. C. 2019)
Produção de gás de síntese a partir da gaseificação de borra oleosa e seu uso potencial em sistemas de geração de energia: uma análise energética e exergetica	Brasil. 2019	Energia	América do Sul	Gaseificação com vapor/ar como gás de arraste	(Martínez González, Silva Lora e Escobar Palacio, 2019)

Fonte: autor (2023)

4.1. Estudo da arte

Os estudos a seguir serviram como meio de comparação dos processos empregados para consequente discussão sobre as diferentes técnicas empregadas e suas eficiências.

4.1.1. Pirólise de Borra oleosa de petróleo utilizando nanomateriais

Um estudo realizado por (LIMA, C. S. 2014), analisou quatro borras oleosas (bruta e tratada) de diferentes separadores de água e óleo (SAO) de uma refinaria no Estado do Rio Grande do Norte. Nesse estudo, a borra bruta (sem a presença de catalisador) foi comparada à borra oleosa tratada (separada a parte orgânica da inorgânica) com uso da técnica de pirólise (térmica e catalítica) aliado ao uso de nanomateriais, com objetivo de produção de derivados de petróleo de maior valor agregado.

Como resultado, foi possível mostrar que, na presença de catalisadores, de modo geral, as borras tratadas tiveram redução na produção da carga pesada de hidrocarbonetos e, por consequência, aumento na fração de óleo leve, sob menores temperaturas (entre 200 e 500°C)

Contudo, de modo específico, foi notado que a presença de determinados catalisadores, tal como o AISBA-15, trouxeram resultados mais eficientes se comparado com o outro catalisador utilizado no estudo - o AIMCM-41 - com aumento de 20% na produção de querosene e gasóleo leve, devido a estabilidade térmica do componente assim como sua geometria espacial e porosidade.

Por fim, o poder calorífico calculado para as quatro análises de borra, se mostrou compreendido na faixa de 9700 a 11700 kCal/Kg - valor semelhante ao do óleo diesel, mostrando propício seu uso como combustível.

A tabela 7 abaixo apresenta os valores calculados para o Poder Calorífico Superior (PCS) e o Poder Calorífico Inferior (PSI) das borras em análise.

Tabela 7 - Poder calorífico das borras oleosas

	BO 1	BO 2	BO 3	BO 4
PCS (kCal/Kg)	10734	10769	10150	10439
PSI (kCal/Kg)	10159	10178	9649	9864

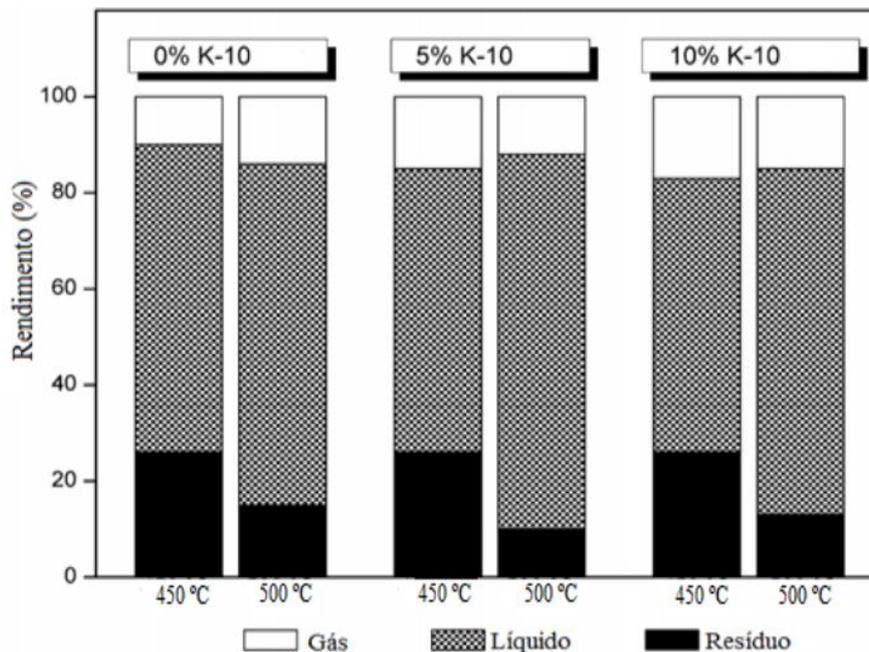
Fonte: Adaptado de Lima (2014)

4.1.2. Co-pirólise de borra oleosa com mistura de polietileno para produção de óleo combustível

De forma semelhante, um estudo realizado por (SILVA, D. C, 2017), analisou os efeitos da temperatura, da adição de catalisador ácido (argila K-10) e resíduos de polietileno de alta e baixa densidade para a produção de frações leves de óleo de uma borra oleosa de tanques de armazenamento de petróleo de uma empresa do município de Duque de Caxias, no estado do Rio de Janeiro. No estudo, foi visto que o aumento da temperatura (de 450 até 500°C) foi fator condicionante para o aumento do rendimento do óleo-pirólítico e de gases em 15% além contribuir na diminuição dos resíduos em 50% sem a presença do catalisador. Com a adição deste, numa concentração de 10% e na temperatura de 450°C, houve maior produção de gás (cerca de 50% mais gases em relação a pirólise não catalítica). Após as análises, foi reparado que ambas as pirólises produzem óleo com alto teor de parafinas (>80% v/v) e baixo teor de olefinas e aromáticos (<10% v/v).

A figura 8 apresenta uma análise do efeito da pirólise com e sem o catalizador

Figura 8 - Efeito da temperatura e adição de argila K-10 no rendimento das frações geradas (gás, líquido e resíduo)



Fonte: Silva (2017)

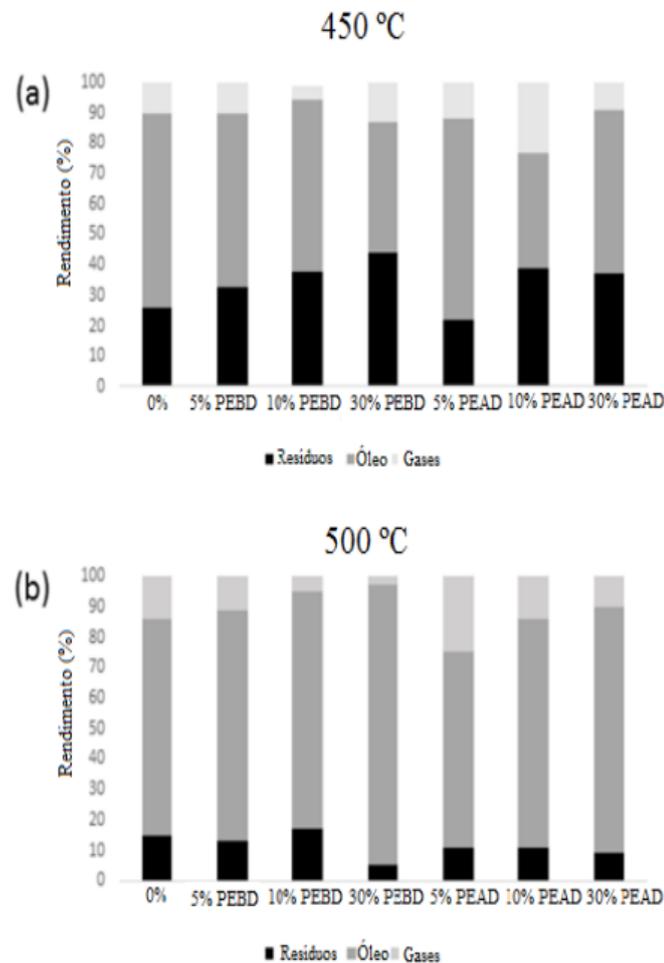
Analisando a figura 8, percebe-se que, quando adicionado o polietileno à borra, notou-se a redução de óleo pirolítico, onde:

- O óleo da pirólise térmica com polietileno de alta densidade (PEAD) na concentração de 5% apresentou um composto de hidrocarbonetos leves
- O óleo da pirólise térmica com polietileno de baixa densidade (PEBD) na mesma concentração, apresentou um composto com concentração de 64% de hidrocarbonetos pesados.

O trabalho conjunto do catalisador ácido com o polietileno gerou alto teor de hidrocarbonetos leves e baixo teor de olefinas e aromáticos. Após análises, notou-se que a pirólise da borra com PEAD trouxe melhores resultados do que a produção da pirólise com o uso do PEBD. A quantidade de resíduos da copirólise foi reduzida de forma acentuada quando a temperatura foi aumentada de 450°C para 500°C.

A figura 9 abaixo apresenta a análise feita com a presença de polietileno sob diferentes temperaturas.

Figura 9 - Efeito da adição de (a) PEBD a 450°C e (b) PEAD a 500°C nas frações: Resíduos, óleo pirolítico e gases da co-pirólise.



Fonte: Silva (2017)

Por fim, assim como no estudo de caso anterior, foi feita uma análise do poder calorífico das amostras. Nestas, constatou-se um valor calórico médio de 44,1 MJ/kg ou, padronizando as unidades com o estudo de (Lima, 2014), 10533,1 kCal/kg, mostrando mais uma vez um poder calorífico próximo ao do diesel.

4.1.3. Simulação da gaseificação de borra oleosa de petróleo em um reator de fluxo de arraste

O estudo levantado por (MENDES, H. C. 2019), analisou o reaproveitamento da BO através do processo de gaseificação em um reator de fluxo de arraste por meio do software CeSFaMB™, desenvolvido em prol a simular processos de gaseificação de diversos produtos. Para tal, a autora utiliza duas composições de borra aliado a diferentes razões estequiométricas assim como estuda a possibilidade de gaseificar mais de um tipo simultaneamente. O ensaio foi identificado em três casos: Caso 1 para a primeira composição de borra; caso 2 para a segunda composição de borra e, por fim, caso 3 para a junção das duas composições. Para os casos 1 e 2, foram utilizadas três concentrações de oxigênio, no estudo identificado como razões estequiométricas, para o gás de arraste do reator. A tabela 8 abaixo apresenta um resumo dos casos analisados

Tabela 8 - Resumo dos casos

CASO	CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO
1	0,35
	0,38
	0,41
2	0,35
	0,38
	0,41
3	0,38

Fonte: Adaptado de MENDES, H. C. (2019)

A borra oriunda do caso 1 trata-se de um óleo extra-pesado oriundo da Venezuela, conhecido como *Orimulsion*®. Esse é um óleo venezuelano desenvolvido para uso industrial a partir de uma mistura de 70% de um petróleo

com 8,5°API e 30% de água fresca (MENDES, H. C. 2019). A borra oriunda do caso 2, trata-se de um estudo sobre coque retardado de petróleo.

A tabela 9 abaixo apresenta, de forma comparativa, as composições de borra utilizadas no trabalho da autora.

Tabela 9 - Composição da borra em base mássica anterior a gaseificação

	CASO 1	CASO 2
	Análise aproximada	
Umidade	28,8%	5,96%
Cinzas	0,18%	1,06%
Carbono fixo	55,37%	84,47%
Enxofre total	2,81%	-
Voláteis	-	8,52%
	Análise imediata (base seca)	
C	84,28%	82,44%
H	10,33%	3,35%
O	0,55%	0,04%
N	0,64%	1,71%
S	3,95%	4,45%
Cinzas	0,25%	7,01%
	Poder calorífico superior (kCal/kg)	
HHV	7108.05	8072.99

Fonte: Adaptado de MENDES, H. C. (2019)

A tabela 10 abaixo mostra os resultados encontrados por (Mendes, 2019) em suas análises após o processo de gaseificação das borras nos casos 1, 2 e 3.

Tabela 10 - Comparação entre os resultados para os diferentes casos de simulação.

CASO	RE	COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE (% vol.)					PERCENTUAL DE CONVERGÊNCIA
		H2	CO	CO2	CH4	H2O	
1	0,35	42,2	30,5	10,4	4,3	11,2	92,2
	0,38	42,2	31,1	10,4	3,7	11,3	94,9
	0,41	42,2	31,7	10,3	3,6	11,1	98,9
2	0,35	17,8	69,9	3,9	3,9	1,9	28,9
	0,38	18,3	68,8	4,2	4,0	2,0	31,7
	0,41	18,4	68,8	4,8	2,7	2,6	32,6
3	0,38	29,9	48,9	6,5	4,5	8,2	51

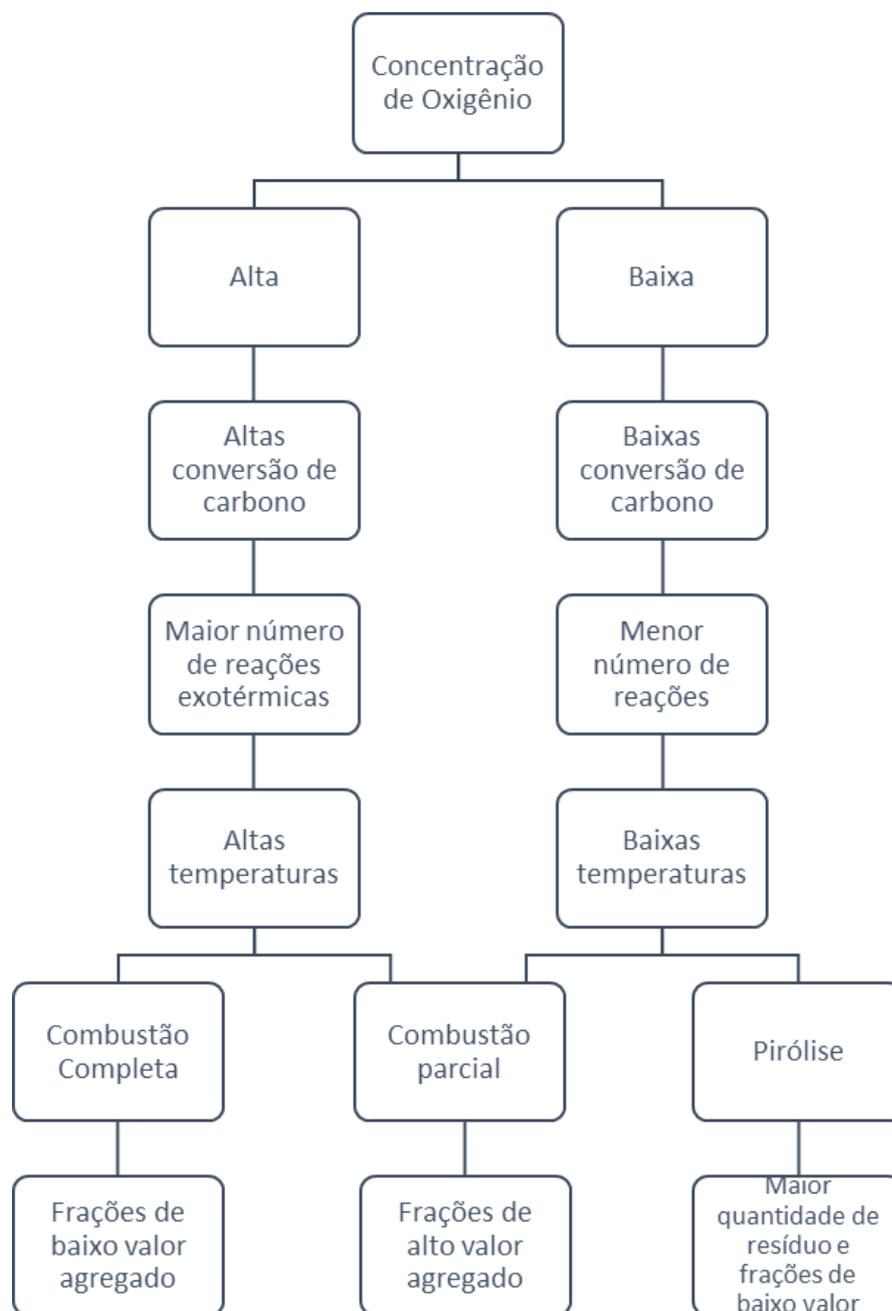
Fonte: Adaptado de MENDES, H. C. (2019)

Com base nos estudos de (MENDES, H. C. 2019) e nos dados das tabelas 8; 9 e 10 acima, pode-se reparar que a razão estequiométrica (RE), aqui renomeada como concentração de oxigênio, é um elemento determinante para a temperatura final do processo, podendo essa ultrapassar os 1300°C. Isso se dá devido à alta convergência de carbono, que favorece o acontecimento de reações exotérmicas que provocam aumento da energia no interior do reator, gerando mais frações de alto valor agregado como o H2 e CH4. No entanto, uma concentração elevada de oxigênio pode levar a combustão completa da borra - o que gera gás de síntese de menor valor agregado, como o CO2 e H2O.

Por outro lado, valores de baixas concentrações, geram o processo inverso. A tabela 10 comprova que, para baixas razões, a conversão de carbono é menor, o que causa menor número de reações e, por consequência, a temperatura no interior do equipamento se torna menor. Contudo, percebe-

se que há produção de gás de síntese, porém, em menor quantidade. A fração restante se torna resíduo. A figura 10 abaixo resume o exposto.

Figura 10 - Resumo do processo de gaseificação de acordo com a concentração de oxigênio



Fonte: autor (2023)

É possível notar também, através da tabela 10, que o percentual de formação de hidrogênio caiu de forma brusca quando comparado o caso 2 com o caso 1, isso, a autora justifica, se dá devido o percentual de umidade da borra - apresentado na tabela 9 - que na segunda composição foi bastante inferior a primeira. A autora apresenta que, com a redução do número de moléculas de

água, há uma redução no índice de reação de formação de hidrogênio. Do mesmo modo, o carbono dissociado, reage com o dióxido de carbono, aumentando dessa vez, a presença de monóxido de Carbono. A equação 1 abaixo representa a reação.



A autora aborda outro fator determinante para o comportamento da composição 2 nessa etapa do estudo. Diante do não dimensionamento do reator para a nova composição de borra, o tempo de residência do combustível no interior do equipamento tornou-se ineficiente, o que comprometeu as reações de gaseificação, corroborando com a afirmativa de (VALDERRAMA, M. L. 2018) citada anteriormente. A tabela 10 mostra a redução da convergência de carbono, sendo esse outro fator que confirma com a afirmação dada pela autora.

A tabela 10 apontou também que, também devido a esse não dimensionamento, elementos que sofreram influência do aumento da concentração de oxigênio no caso 2 foram os que sofreram pouca ou nenhuma alteração quando comparado com o caso 1. Visto que a vazão de gás de entranhamento manteve-se a mesma, essa se mostrou insuficiente para a gaseificação da composição 2.

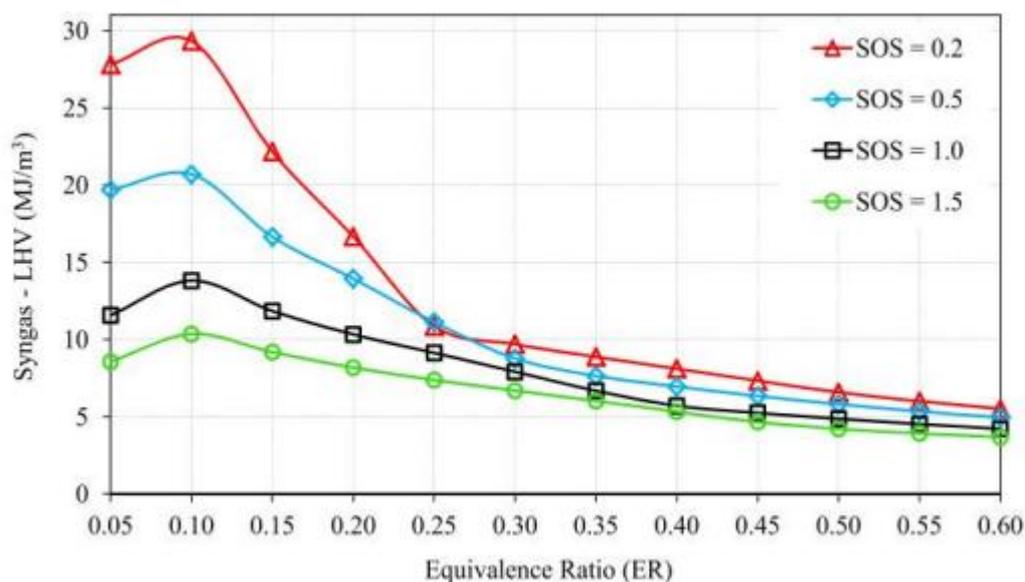
Por outro lado, o caso 3 se mostrou promissor na produção de gás de síntese, visto que esse é o que mais se aproxima do dia a dia da indústria. O estudo de (MENDES, H. C. 2019) mostrou através da tabela 10 que é possível utilizar mais de um tipo de borra no gaseificador sem comprometimento do desempenho.

4.1.4. Produção de gás de síntese a partir da gaseificação de borra oleosa e seu uso potencial em sistemas de geração de energia: uma análise energética e exergética

O trabalho desenvolvido por (MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. 2019), diferente do estudo realizado por (MENDES, H. C. 2019) que fez uso de oxigênio como agente gaseificante, avaliou os efeitos de uma mistura de vapor/ar nos parâmetros de gaseificação em temperaturas variantes entre 800 e 1000°C. Aliado a isso, o trabalho realizou uma análise energética e exergética do produto dessa gaseificação tendo como base a destruição de exergia e seu potencial para geração de energia elétrica. Assim, os autores buscaram com a realização do trabalho, uma razão ótima de vapor/ar para uma produção eficiente de gás de síntese.

Nos primeiros resultados, foi observado que o poder calorífico superior (PCS) é um parâmetro afetado negativamente em razão aumento da razão de equivalência (RE) e da razão de vapor/Lodo (SOS). A figura 11 denota a tendência de queda do PCS à medida que as razões RE e SOS crescem.

Figura 11 – Poder calorífico do gás de síntese considerando diferentes razões RE e SOS

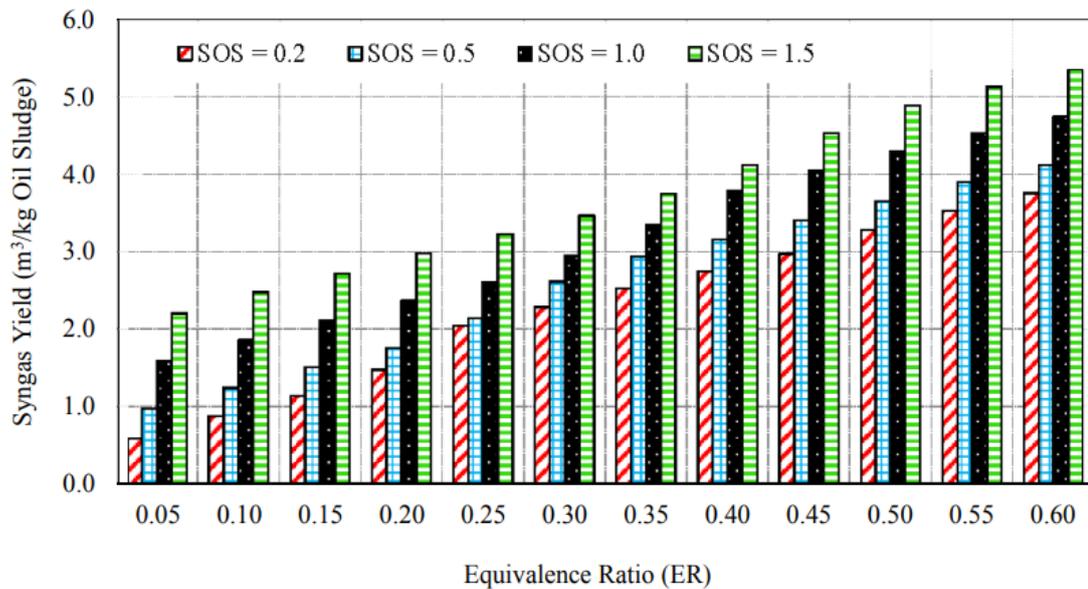


Fonte: MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. (2019)

Do mesmo modo, à medida que se aumentam as razões RE e SOS na composição, repara-se também um aumento no rendimento de produção do gás de síntese na ordem de 51%. Contudo, razões de RE superiores a 0,4 levam, segundo os autores, a maiores taxas de nitrogênio, sendo esse o principal causador da diminuição indesejada no poder calorífico da substância,

como mostrado na figura 11 acima. A figura 12 abaixo mostra a variação do rendimento do gás de síntese à medida que se incrementa os valores das razões RE e SOS.

Figura 12 - Produção de gás de síntese em diferentes razões ER e SOS

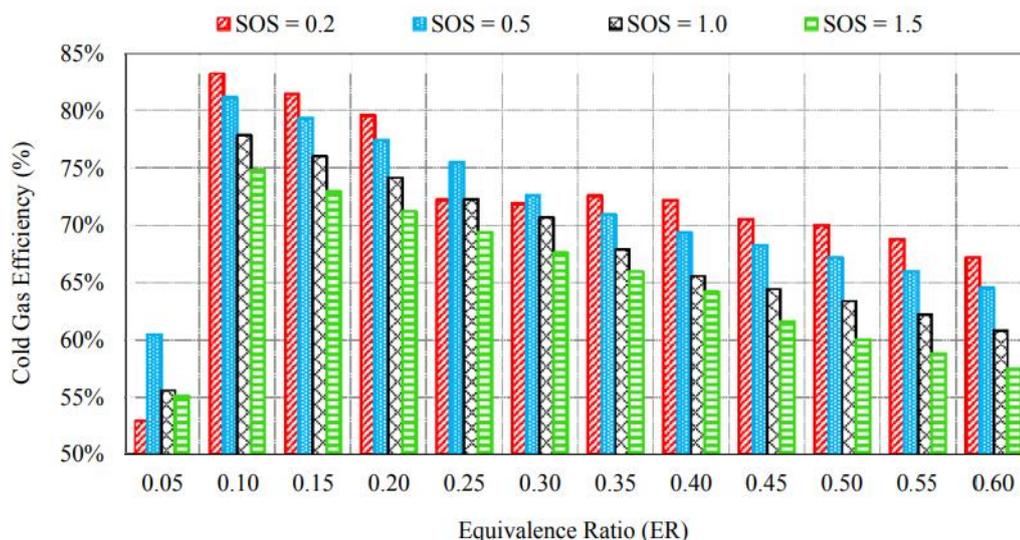


Fonte: MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. (2019),

Visto que o aumento das razões RE e SOS causam aumento na produção de gás de síntese (o que é desejado ao processo), mas que, do mesmo modo, causa diminuição do poder calorífico (o que é indesejado ao processo), os autores do trabalho estudaram como parâmetro de desempenho, a eficiência do gás quente e frio, empregados de modo a indicar quão bem o combustível sólido foi gaseificado diante aspectos de recuperação de energia e eficiência energética total. (MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. 2019)

A figura 13 mostra a taxa de eficiência do gás frio para diferentes razões RE e SOS. Segundo os autores, o parâmetro permite medir a atuação do método de gaseificação ao considerar a energia química do gás de síntese. Ao observar, pode-se perceber a tendência de redução na eficiência do gás frio ao passo que a razão RE foi aumentada e em diferentes razões SOS.

Figura 13 - Eficiência do gás frio em diferentes razões ER e SOS

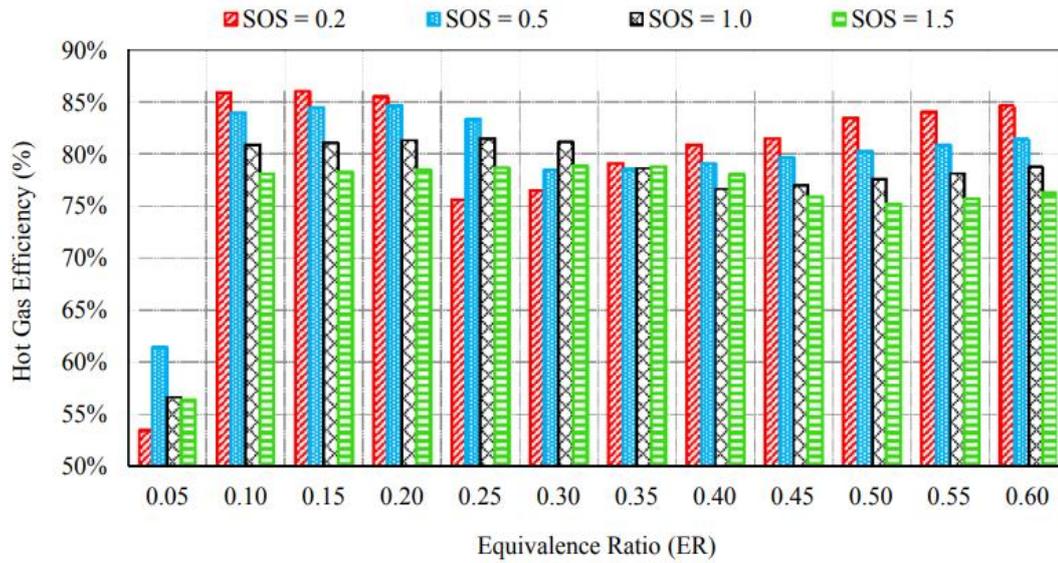


Fonte: MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. (2019),

Isso pode ser explicado, segundo os autores, devido ao estímulo à oxidação parcial de hidrocarbonetos e a reações de reforma ao passo que as misturas de vapor/ar são fornecidas, ocasionando à produção de gases combustíveis com menor conteúdo de energia química do que os compostos orgânicos voláteis da borra.

A figura 14 mostra a taxa de eficiência do gás quente para diferentes razões RE e SOS. Ao se analisar as razões, percebe-se comportamento mais estável à medida que a relação vapor/ar foi aumentada. De modo específico, para RE baixas, são consideradas reações de oxidação e craqueamento térmico, acarretando numa produção aceitável de compostos voláteis orgânicos e hidrocarbonetos leves gerados sob temperaturas médias, resultando em um aumento de energia química do gás de síntese, o que leva a sua maior eficiência. Quando analisada as taxas para uma razão RE alta, de acordo com os autores, as oxidações parciais de hidrocarbonetos e reações exotérmicas são promovidas antes que ocorra a reação de reforma a vapor o que promove o aumento da temperatura no interior do gaseificador. O calor sensível do gás de síntese torna-se benéfico para a eficiência do gás quente, mesmo com a redução do poder calorífico do gás de síntese.

Figura 14 - Eficiência de gás quente em diferentes razões ER e SOS



Fonte: MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. (2019),

Visto os parâmetros de eficiência acima, os autores se utilizaram de uma análise integrada entre energia e exergia como uma ferramenta termodinâmica para avaliar a eficiência potencial do processo como um todo. (MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. 2019).

Por definição, exergia é definida como sendo o maior trabalho teórico possível de ser obtido conforme o ambiente de referência interaja até o equilíbrio com o sistema de interesse (SILVA, S. C *et. al.* 2012), em outras palavras, ela mede a qualidade ou utilidade da energia, representando assim, a capacidade de uma forma de energia realizar trabalho. A análise exergética é um método de análise particularmente apropriado para a busca de condições operacionais mais eficientes - principalmente no ramo industrial.

Tal técnica permite a determinação de rejeitos e perdas energéticas em termos de sua localização, tipo e valores reais e permite avaliar a eficiência energética de sistemas termodinâmicos. Quanto maior a exergia de um sistema, mais eficiente é o uso da energia, porque mais energia pode ser convertida em trabalho. Por outro lado, se uma parte significativa da energia do sistema não puder ser convertida em trabalho, a exergia será menor e a eficiência energética será reduzida. (SILVA, S. C *et. al.* 2012)

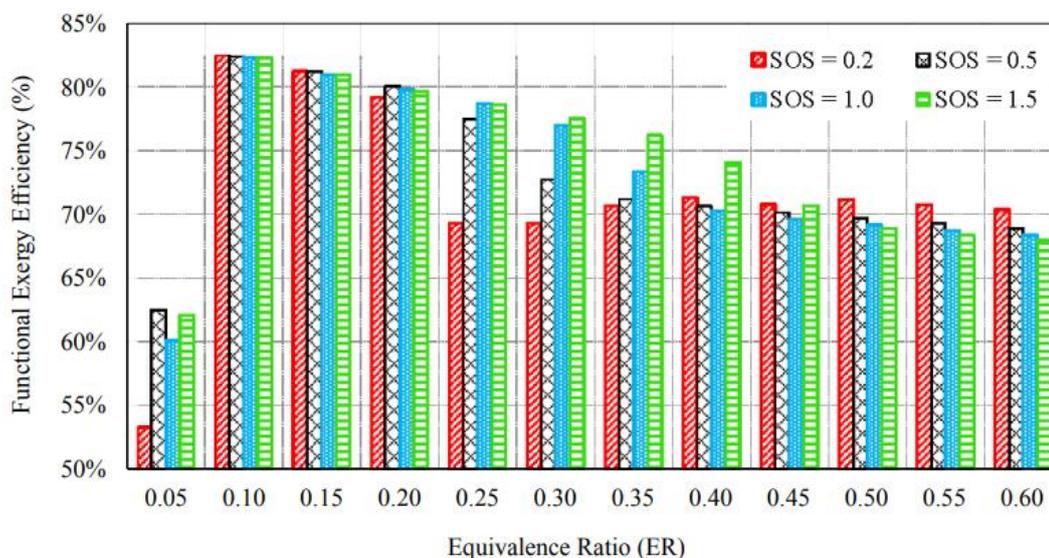
A exergia é frequentemente usada em projetos de engenharia e em análises de sistemas de energia para avaliar a qualidade da energia utilizada ou produzida. Ela pode ser usada para determinar a eficiência energética de sistemas, identificar oportunidades de melhoria e comparar diferentes tecnologias.

Para processos abertos, usualmente indústrias, aplica-se o cálculo de exergia total nas correntes de entrada e saída de um determinado volume de controle. Dessa maneira, objetiva-se quantificar e avaliar valores de eficiência exergética para cada sistema abordado. A eficiência exergética pode ser avaliada como a razão do trabalho real desenvolvido pelo trabalho máximo teórico. (SILVA, S. C *et. al.* 2012)

Desse modo, o componente exergético, baseado na segunda lei da termodinâmica, poderia fornecer uma descrição melhor, onde o desempenho do processo de conversão termoquímica é degradado pela presença de irreversibilidades.

Tendo como referencial a base teórica apresentada, a figura 15 abaixo mostra o que os autores chamaram de comportamento da eficiência exergética funcional do gás de síntese. Na figura, são apresentados os resultados pra diferentes razões RE e SOS onde se pode observar a tendência de queda com o aumento da razão vapor/ar obedecendo o comportamento do PCS apresentado na figura 7.

Figura 15 -. Eficiência exergetica funcional do processo de gaseificação em diferentes razões RE e SOS

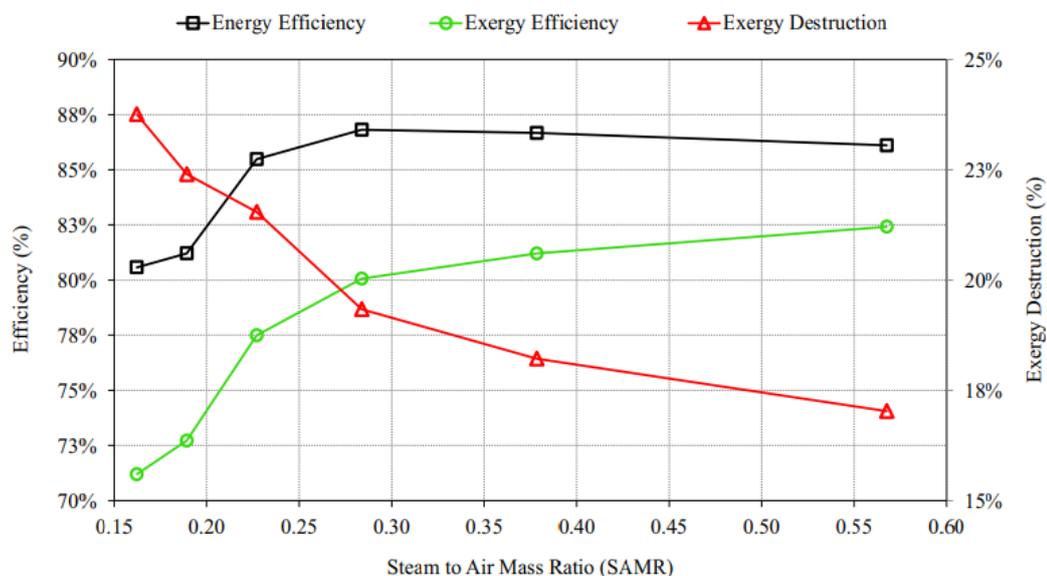


Fonte: MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. (2019)

Observando do ponto de vista da eficiência operacional, repara-se que misturas moderadas de vapor/ar favorecem reações exotérmicas como a oxidação parcial ou reação de deslocamento de gás água, fator que aumenta a temperatura de gaseificação. Em consequência dessas primeiras reações, reações, desta vez endotérmicas, ocorrem, tais como o craqueamento térmico e a reforma a vapor, provocando uma produção significativa de hidrocarbonetos leves e gases combustíveis, proporcionando assim um desempenho exergetico atrativo. Visto isso, observando a figura 15, nota-se que para razões RE localizadas entre 0,25 e 0,40 o grau de eficiência exergetica é reduzido, contudo as maiores quedas de rendimento estão presentes quando a razão SOS se situa na faixa entre 0,10 e 0,20. Isso se dá, segundo os autores, ao fornecimento de vapor superaquecido que promove a predominância do craqueamento térmico e da reforma a vapor em relação às reações de oxidação parcial – produzindo gases combustíveis leves com irreversibilidades inferiores. Outro ponto a ser destacado é que uma tendência de estabilização é notada quando a razão RE foi aumentada de 0,40 para 0,60 independente da razão SOS.

A figura 16 traz um comparativo realizado pelos autores do estudo das variações de eficiência energética do gás quente; da eficiência exérgica e da destruição exérgica da produção de gás de síntese em relação ao vapor/massa de ar (RVMA). Na figura, observa-se diminuição da eficiência energética ao passo que a RVMA aumenta. No estudo, os autores explicam que isso se dá diante a sinergia entre reações exo e endotérmicas, onde a energia térmica liberada pela oxidação parcial (exotérmica) é aproveitada para as reações de craqueamento térmico (endotérmica) diminuindo a temperatura de gaseificação e aumentando a presença de hidrocarbonetos pesados na fase gasosa, causando, por consequência, perda na eficiência energética.

Figura 16 - Eficiência de gás quente e exergia e irreversibilidades em diferentes razões SAMR.



Fonte: MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. (2019)

Por outro lado, repara-se que houve aumento da eficiência exérgica ao passo que se aumentava a razão RVMA. Conforme cita os autores, isso foi possível devido a presença de vapor como agente gaseificante. Esse, no interior do equipamento, promove a reforma de hidrocarbonetos pesados e a reações de gaseificação do carbono. Em conjunto, esses elementos promovem o aumento da energia química do gás de síntese e consequente aumento da eficiência energética desse. Desta forma, uma conversão razoável de borra

oleosa por meio da gaseificação pode ser alcançada na razão RVMA em torno de 0,30. Para razões superiores a citada (próximas a 0,60), percebe-se comportamento oposto, onde há uma redução de quase 40% na destruição de exergia. No intervalo entre 0,30 e 0,60, notou-se a tendência de estabilização dos parâmetros envolvidos: eficiências: energética (86%) e exérgica (82%) e destruição de exergia (17%)

A tabela 11 abaixo reúne os resultados das análises termodinâmicas estudadas pelos autores.

Tabela 11 - Resultados comparativos das análises termodinâmicas

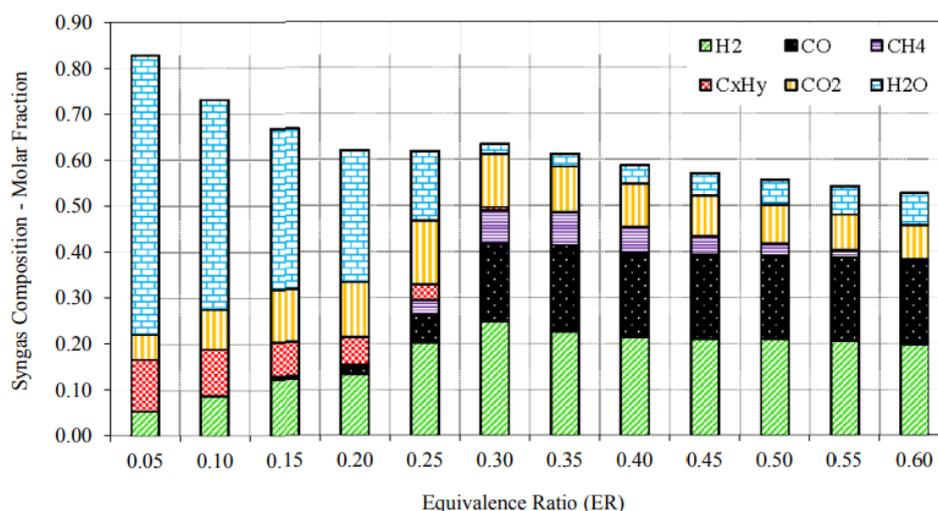
Componente	RE	SOS	RVMA	Resultado
Poder calorífico	Altos (>0,30)	Altos (Entre 0,5 e 1,5)	-	Baixo
Rendimento do Gás de síntese	Altos	Altos	-	Alto
Hidrogênio	>0,25	Altos	-	20-25% (mol)
Eficiência Gás frio	>0,10	>0,20	-	57-75%
Eficiência Gás quente	>0,10	>0,20	-	84-87%
Eficiência Exérgica	Altos	-	-	82-68% (queda)
Destruição Exérgica	Altos	-	<0,16	24%
	Altos	-	Altos (0,40)	18%

Fonte: autor (2023)

Do ponto de vista da destruição exérgica, repara-se que para SOS baixos e RE altos não são recomendados para a conversão da borra oleosa, pois promovem a maior destruição de exergia – o que é maléfico ao processo. Por outro lado, a menor destruição se mostra quando o RVMA é superior a 0,40 alcançando um valor percentual inferior a 18% indicando, por sua vez, que o vapor superaquecido que é fornecido ao gaseificador aumenta a produção de gás de síntese.

A figura 17 traz a composição química do gás de síntese à medida que se aumenta a razão RE e mantém estática a razão SOS em 0,5. Percebe-se que valores de RE superiores a 0,30 mal surtem efeito na composição do gás de síntese e, além disso, trazem como componentes, frações de maior valor agregado.

Figura 17 - Composição química do gás de síntese produzido em diferentes razões ER e SOS de 0,5



Fonte: MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. (2019)

Nota-se também que o teor de hidrogênio no gás de síntese produzido a partir da gaseificação da borra atingiu seu ponto máximo de produção quando a razão RE foi superior a 0,30 alcançando uma concentração molar entre 20-25% (mol. %)

Por fim, pôde-se concluir do estudo que a análise termodinâmica para a produção de gás de síntese a partir da gaseificação da borra oleosa com agente gaseificante vapor/ar mostrou o quão bem o processo foi realizado, uma vez considerada a destruição de exergia associada às irreversibilidades da conversão termoquímica.

4.2. Discussão

Diante dos resultados dos estudos de caso inseridos na tabela 12 abaixo, propõe-se uma discussão sobre a fixação da temperatura de ambos os processos e suas consequências em termos de eficiência na produção do gás de síntese.

Tabela 12 - Quadro comparativo dos estudos de caso

Estudo de Caso	Técnica	Aditivo	Produto	Análise
4.1.1	Pirólise (térmica e catalítica)	Nanomateriais	Querosene; Gasóleo leve	<ul style="list-style-type: none">• Técnica empregada para a produção de combustíveis de maior valor agregado.• Uso de nanomateriais.• Temperatura de trabalho: entre 200 e 500°C• Necessidade de pré-tratamento da borra para melhores resultados
4.1.2	Pirólise (térmica e catalítica)	Polietileno	Hidrocarbonetos leves; Gasóleo leve	<ul style="list-style-type: none">• Uso de catalisador ácido• Uso de polietileno• Temperatura de trabalho: entre 450 e 500°C• Bom desempenho para diversos tipos de borra
4.1.3	Gaseificação	Oxigênio	Gás de síntese	<ul style="list-style-type: none">• Uso de reator de fluxo de arraste• Temperatura de trabalho: acima de 1300°C• Maior rendimento
4.1.4	Gaseificação	Vapor/Ar	Gás de síntese; Hidrocarbonetos leves	<ul style="list-style-type: none">• Uso de reator tubular isotérmico de fluxo de pistão• Temperatura de trabalho: entre 800 e 1000°C

Fonte: autor (2023)

Analisando a tabela acima, conclui-se que: Se o projeto de implantação visa a produção de combustíveis, a melhor técnica a ser empregada seria a pirólise uma vez que seus principais produtos, evidenciados nos estudos 4.1.1

e 4.1.2, são combustíveis líquidos em sua maioria. Notando que a temperatura de trabalho se assemelha nos dois estudos de caso, os principais parâmetros de escolha da melhor técnicas entre as duas abordadas são: o tipo de borra e o catalisador utilizado. Na literatura, pesquisas mostram que a taxa de conversão da reação da pirólise pode depender da composição química do resíduo de petróleo e de cada catalisador utilizado de forma particular (CHEN, K. *et al.* 2013, SEDDIQUI, M.N. 2010). Desse modo, cabe uma análise econômico sobre o uso de cada catalisador e borra a serem utilizados, pois, vale notar que, no estudo 4.1.1, para um melhor resultado, as borras oleosas passaram por um pré-tratamento antes do início do processo de pirólise, onde foram removidas as frações inorgânicas do conteúdo o que levanta a questão do potencial de cada planta pré tratar seu resíduo oleoso. Do mesmo modo, no estudo 4.1.2, houve a adição de um terceiro fator na reação: o polietileno, o que levanta a questão sobre os custos finais desse e sua viabilidade financeira.

Por outro lado, se o projeto da planta industrial visa a produção de gás hidrogênio para exportação ou uso interno, então o método de gaseificação seria mais bem empregado para o caso, tendo em vista que seu principal produto é o gás de síntese. Para o método, as temperaturas de trabalho são sempre elevadas, sendo esse um fator importante para sua a implantação visto a grande demanda operacional (energia) que será necessária para manter o processo contínuo. Vencendo essa barreira, o principal critério a ser levado em consideração para a implantação desse é o agente gaseificante onde a planta precisa dispor de um fluxo ininterrupto para alimentação do reator o que pode prejudicar a escolha do estudo de caso 4.1.3 que faz uso do oxigênio como meio de arraste – sendo esse bastante oneroso. Seguindo o mesmo raciocínio, para a escolha da técnica aplicada no estudo 4.1.4, um outro tipo de reator é colocado em prática pois esse deve garantir reações de craqueamento térmico e reforma a vapor de compostos orgânicos pesados, segundo (MENDES, H. C. 2019) levantando questões sobre os aspectos econômicos da implantação desse. Outro ponto a ser levado em consideração é que o rendimento na produção de gás de síntese, em relação ao estudo 4.1.3 é inferior.

4.2.1. Proposta de estudo

Embora a pirólise e a gaseificação sejam processos distintos, elas têm em comum o fato de serem processos termoquímicos de conversão química que ocorrem sob altas temperaturas. Com base nos resultados dos estudos de caso e na base teórica reunida nesse trabalho, formulou-se um cenário hipotético onde as temperaturas de pirólise e gaseificação são as mesmas.

Encontrar uma temperatura que atenda aos dois casos sem que haja prejuízos ao processo, se torna um desafio visto que, caso se escolha uma temperatura baixa, o processo de gaseificação pode sofrer perdas de eficiência, e, do contrário, se uma temperatura alta for empregada pode gerar problemas para o processo de pirólise. Desse modo, uma temperatura intermediária foi proposta para ambos no valor de 700°C. Para tanto, de acordo com o estudo de caso de (MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. 2019), o tempo de residência no interior do gaseificador assim como o gás de arraste utilizado devem ser redimensionados a fim de manter alta a eficiência do processo.

Para o caso da temperatura comum entre métodos, de acordo com (SEDDIQUI, M.N. 2010), a eficiência de cada técnica dependeria principalmente de: 1) das características da biomassa utilizada; 2) da presença do agente gaseificante; 3) dos reatores e sistemas de controle e 4) do tempo de residência da biomassa.

- 1) A eficiência da produção de gás de síntese depende da composição química da biomassa utilizada. Biomassas com alto teor de carbono, como carvão vegetal, têm potencial para produzir um gás de síntese de alta qualidade. Por outro lado, biomassas com alto teor de umidade ou alto teor de impurezas podem reduzir a eficiência do processo de gaseificação. (VALDERRAMA, M. L. *et al.* 2018).
- 2) Os agentes gaseificantes, como vapor de água, dióxido de carbono e oxigênio, podem ser adicionados durante o processo de gaseificação para otimizar a produção de gás de síntese. A presença desses agentes pode aumentar a eficiência da gaseificação, facilitando as reações químicas necessárias para a produção de um gás de síntese rico em hidrogênio e monóxido de carbono.

(MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. 2019)

- 3) A escolha do tipo de reator e o controle adequado das condições operacionais são fundamentais para a eficiência da produção de gás de síntese. Reactores de leito fixo, leito fluidizado e plasma são comumente usados na gaseificação. Cada tipo de reator possui vantagens e desvantagens em termos de eficiência, transferência de calor e capacidade de lidar com diferentes tipos de biomassa. (MENDES, H. C. 2019).
- 4) O trabalho conjunto entre temperatura de operação e o tempo de residência da biomassa no reator promove um fator importante para a eficiência da produção de gás de síntese. A combinação adequada desses parâmetros pode promover reações eficientes e completas de gaseificação, resultando em um gás de síntese com alto teor de combustíveis e baixos teores de subprodutos indesejados, como o alcatrão. (VALDERRAMA, M. L. *et al.* 2018).

Como apresenta (LIN, F. *et al.* 2022), a pirólise é um processo térmico que ocorre na ausência de oxigênio. Nele, há a quebra da biomassa em gases, líquidos e sólidos sob temperaturas entre 400°C e 800°C. A eficiência do método depende diretamente da temperatura utilizada no processo. Onde o aumento desta pode gerar ganhos na velocidade da reação e a produção de gases e líquidos, no entanto, temperaturas muito altas podem levar a uma degradação excessiva da biomassa e formação de cinzas, diminuindo a eficiência do processo.

Do mesmo modo, a gaseificação é um processo termoquímico que ocorre na presença de oxigênio, onde há a conversão da biomassa em gás de síntese, com temperaturas superiores às de pirólise: Geralmente entre 700°C e 1300°C. Assim como na pirólise, a eficiência da gaseificação também depende diretamente da temperatura utilizada. Aumentar a temperatura pode aumentar a produção de gás de síntese. Por outro lado, temperaturas muito altas podem levar à formação de coque e reduzir a eficiência da reação. (VALDERRAMA, M. L. *et al.* 2018).

No geral, um tempo de residência curto pode favorecer a produção de gases combustíveis, enquanto um tempo de residência mais longo pode levar

à formação de sólidos carbonosos. Para determiná-lo, seria necessário realizar experimentos em escala piloto ou laboratorial, variando o tempo de residência e medindo a eficiência do processo em termos de conversão da borra oleosa em produtos úteis e minimização de perdas.

Como esse trabalho é apenas uma revisão bibliográfica, nenhuma simulação computacional ou laboratorial sobre a proposta apresentada foi realizada, cabendo, portanto, um estudo para projeções futuras em que a ideia é otimizar ao máximo a técnica com o mínimo de energia (calor).

5. CONCLUSÕES

Seguindo o proposto nos objetivos deste trabalho, foram levantadas pesquisas voltadas ao estudo da borra oleosa e, assim, foi avaliado o seu potencial energético para a produção de frações de maior valor agregado para a indústria através de métodos tradicionais de conversão química: Pirólise e gaseificação.

Dessa forma, foram separados quatro estudos de caso, dois para pirólise e dois para gaseificação, após um longo período de triagem e análise crítica de seus conteúdos, onde puderam ser feitas comparações das técnicas empregadas e seus resultados. Assim, diante as implicações dos estudos de caso, concluiu-se que a escolha do método ótimo está atrelada a três condicionantes: 1) O objetivo do tratamento: qual o produto final deseja obter; 2) O tipo de borra a ser tratada: origem, composição e propriedades físico-químicas; 3) O potencial de processamento da planta industrial no qual será inserido.

Diante disso, foi levantada uma proposta de estudo inédito sobre uma temperatura comum e os impactos dessa escolha na produção do gás de síntese. Foram levantadas possibilidades de rearranjos operacionais em termos de dimensionamento; materiais, componentes e tempo de residência que impossibilitassem a perda de eficiência, visto que a redução da temperatura minimiza os ganhos de gaseificação e o contrário dessa, pode causar perdas para a pirólise. No entanto, como esse redimensionamento exige um caso de simulação, sendo que esse foge do escopo desse trabalho, a ideia ficou como projeção para trabalhos futuros, visto a possibilidade de desenvolvimento da pesquisa.

Para trabalhos futuros, além da já abordada simulação computacional, fica como sugestão um estudo sobre a viabilidade técnico-econômica dos métodos empregados aplicados em cenários alheios aos que foram inseridos em seus respectivos estudos. Assim como ampliar o número de estudos de caso a fim de se obter uma comparação generalizada sobre diferentes pontos de vista.

Outra sugestão é estudar outras técnicas de conversão químicas que fujam do modelo tradicional, a exemplo do modelo hidrotérmico de tratamento de borras oleosas, a fim de se comparar as eficiências operacionais envolvidas

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 2004.

AZIZ, M. *et al.* Advanced power generation using biomass wastes from palm oil mills. **Applied Thermal Engineering**, v. 114, p. 1378–1386, 5 mar. 2017.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis - Practical Design. Ed. **Academic Press**. Burlington. 2010.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF. 02 ago. 2010. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 30. nov. 2022.

CARDOSO, C. R.; **Efeito da Temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. P. 216. 2012

CHEN, K. *et al.* **Co-carbonization of petroleum residue asphaltenes with maltene fractions: Influence on the structure and reactivity of resultant cokes**. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 131 – 136, 2013.

Cheng, S., Wang Y.H., Fumitake T., Kouji T., Li A., Kunio Y.. Effect of steam and oil sludge ash additive on the products of oil sludge pyrolysis. **Applied Energy**, 185, 146-57. 2017

ELSNER, W. *et al.* Experimental and economic study of small-scale CHP installation equipped with downdraft gasifier and internal combustion engine. **Applied Energy**, v. 202, p. 213–227, 15 set. 2017.

FURIMSKY, E.; Gasification in Petroleum Refinery of 21st Century. **Oil & Gas Science and Technology** – Rev. IFP, Vol. 54. No. 5, p. 597-618. 1999

GIL, A. C. **Como Elaborar Projeto de Pesquisa**. 4ª ed. São Paulo: Editora Atlas S.A. 2002.

GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**. 36. p. 444–509. 2010.

GONZÁLEZ, A. M.; LORA, E. E. S.; PALACIO, J. C. E. Syngas production from oil sludge gasification and its potential use in power generation systems: An energy and exergy analysis. **Energy**, v. 169, p. 1175–1190, 15 fev. 2019.

GROSS, M. et al. Gasification of residue as a source of hydrogen for the refining industry in India. In: **2000 Gasification technologies conference, San Francisco**. 2000.

HAUSCHILD, T., BASEGIO, T. M., KAPPLER, G., LUIZ BENDER, F., & BERGMANN, C. P. **Produção De Óleo Por Meio De Pirólise Catalítica**. In: CONEPETRO – Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 6., 2021. Edição Digital. **Anais [...]** online. 2021. 16p. v.1

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 470–490, 15 out. 2013.

HUANG, Q. *et al.* Catalytic pyrolysis of petroleum sludge for production of hydrogen-enriched syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 46, p. 16077–16085, 14 dez. 2015.

IEA – Energy Statistics Data Browser. Disponível em <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource> Acesso em abr. 2023.

JAFARINEJAD, S. Solid Waste Management in the Petroleum Industry. *Petroleum Waste Treatment and pollution*. p, 269-345. Rio de Janeiro, 2017.

JIN, H. Industry-University-Government Collaboration And The Development Of High-Tech Industries In China: The Cases Of Founder And Neusoft. **Hitotsubashi Journal of Commerce and Management**. China. v. 48, n. 1. p. 119–31. Oct. 2014.

KALISZ, S.; PRONOBIS, M.; BAXTER, D. Co-firing of biomass waste-derived syngas in coal power boiler. **Energy**, v. 33, n. 12, p. 1770–1778, 1 dez. 2008.

LIMA, C. S. **Pirólise da borra oleosa de petróleo utilizando nanomateriais**. 2014. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal. 2014

LIMA, R. O.: **Pirólise térmica e catalítica de resíduos de vácuo gerado no refino de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

LIN, F. *et al.* Catalytic pyrolysis of oily sludge with iron-containing waste for production of high-quality oil and H₂-rich gas. **Fuel**, v. 326, 2022.

LIU, J. *et al.* Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1208–1215, 30 jan. 2009.

MANEERUNG, T. *et al.* Integrated downdraft gasification with power generation system and gasification bottom ash reutilization for clean waste-to-energy and resource recovery system. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, p. 69–79, 1 jul. 2018.

MARIANO, F. A; COUCEIRO, P. R. **Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso**. Revista Virtual de Química, v. 7, n. 6, p. 2202–2220, 2015.

MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A. *et al.* Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 16, p. 7808–7822, 19 abr. 2018.

MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. Syngas production from oil sludge gasification and its potential use in power generation systems: An energy and exergy analysis. **Energy**, v. 169, p. 1175–1190, 15 fev. 2019.

MENDES, A *et al.* **Mercado de Refino do Petróleo no Brasil**. BNDES Set., Rio de Janeiro, v. 24, n. 48, p. 7-44, set. 2018

MENDES, H. C. **Simulação da gaseificação de borra oleosa de petróleo em um reator de fluxo de arraste**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de pós-graduação e pesquisa de engenharia (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. p. 125. 2019

O que é Petróleo? **UNICAMP - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**. 2018. Disponível em [PEDROZA, M. M. *et al.* Características químicas e pirólise de borra de petróleo: Uma revisão. **EDUCTE Revista Científica do IFAL**, n. 2, v. 1, 2011.](http://https://www.fem.unicamp.br/index.php/pt-br/o-que-e-petroleo-dep/itemlist/category/62-divis%C3%A3o-de-engenharia-de-petr%C3%B3leo#:~:text=O%20petr%C3%B3leo%20%C3%A9%20uma%20subst%C3%A2ncia,mol%C3%A9culas%20de%20carbono%20e%20hidrog%C3%AAnio.Acesso em mar. 2023.</p></div><div data-bbox=)

PRABOWO, B. *et al.* CO₂-recycling biomass gasification system for highly efficient and carbon-negative power generation. **Applied Energy**, v. 158, p. 97–106, 15 nov. 2015.

QUAN, C. *et al.* Improvement of the pyrolysis products of oily sludge: Catalysts and catalytic process. **Journal of the Energy Institute**, v. 104, p. 67–79, 2022.

RAMASWAMY, B.; KAR, D. D.; DE, S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 1, p. 150–154, 1 out. 2007.

RONDÓN, M. *et al.* Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1600–1604, 18 maio 2006.

SEDDIQUI, M.N. *Catalytic pyrolysis of Arab Heavy residue and effects on the chemistry of asphaltene.* **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.89, p. 278-285. 2010.

SILVA, D. C. **Co-pirólise de borra oleosa com mistura de resíduos de polietileno para produção de óleo combustível.** 2017. 106f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017

SILVA, S. C. *et al.* **Conceitos Fundamentais Da Propriedade Termodinâmica Exergia E Exemplos De Aplicação Para Análise De Processos Reais.** Enciclopédia Biosfera. Goiânia. v.8, n.15; p. 2026. Nov. 2012. Disponível em: <
<https://www.conhecer.org.br/enciclop/2012b/ciencias%20exatas%20e%20da%20terra/conceitos%20fundamentais.pdf> > Acesso em: abr. 2023.

SOUZA-SANTOS, M. L. **Solid Fuels Combustion and Gasification. Modeling, Simulation, and Equipment Operation.** 2 Ed. Marcel Dekker, Inc. 2004.

TAHHAN, R. A. *et al.* Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 1, p. 130–134, 1 jan. 2011.

VALDERRAMA, M. L. *et al.* Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 108, p. 345–370, 1 jan. 2018.

WANG, Y. *et al.* Analysis of oil content in drying petroleum sludge of tank bottom. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 29, p. 18681–18684, 20 jul. 2017.

WANG, Y. *et al.* Characteristics and prediction model of hydrogen production of oily sludge by supercritical water gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 30, p. 11191–11204, 2023.

XU, N. *et al.* Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 914–917, 15 nov. 2009.

YERGIN, D. O petróleo: Uma história mundial de conquistas, poder e dinheiro. São Paulo: **Paz e Terra**, 2010.

ZHANG, X. *et al.* Experimental study on catalytic pyrolysis of oily sludge for H₂ production under new nickel-ore-based catalysts. **Energy**, v. 249, 2022.