



REMOÇÃO DE AROMÁTICOS DE UMA MISTURA COMPLEXA DE HIDROCARBONETOS POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Amanda Diniz Quelha de Sá

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges
Alberto Claudio Habert

Rio de Janeiro
Dezembro de 2019

REMOÇÃO DE AROMÁTICOS DE UMA MISTURA COMPLEXA DE
HIDROCARBONETOS POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Amanda Diniz Quelha de Sá

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges
Alberto Claudio Habert

Aprovada por: Prof. Cristiano Piacsek Borges
Prof. Alberto Claudio Habert
Dr. Valnei Smarçaro da Cunha
Dr. Carlos Alberto de Araujo Monteiro

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2019

Sá, Amanda Diniz Quelha de

Remoção de aromáticos de uma mistura complexa de hidrocarbonetos por processos de separação por membranas/ Amanda Diniz Quelha de Sá. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVIII, 112 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Claudio Habert

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 104-109.

1. Pervaporação. 2. Aromáticos e alifáticos. 3. Nafta de destilação direta. I. Borges, Cristiano Piacsek *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Aos meus pais, por me ensinarem
a batalhar pelo que acredito.*

Agradecimentos

Aos meus pais, por todo apoio e incentivo que me deram ao longo dessa jornada. Obrigada por sempre acreditarem em mim e não me deixarem desistir.

Aos meus orientadores, Cristiano Piacsek e Claudio Habert, por toda compreensão e ajuda durante a realização deste trabalho. Obrigada por me apresentarem a este mundo de possibilidades chamado processos de separação com membranas.

À Christian Garcia, cuja ajuda tornou este trabalho possível.

À Petrobras, pela disponibilização de amostra, de materiais e de normas técnicas necessárias para a realização deste estudo.

A todos da equipe do PAM que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

REMOÇÃO DE AROMÁTICOS DE UMA MISTURA COMPLEXA DE HIDROCARBONETOS POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Amanda Diniz Quelha de Sá

Dezembro/2019

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Claudio Habert

Programa: Engenharia Química

A nafta é uma fração leve do petróleo e, portanto, uma mistura complexa de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Dentre os aromáticos que podem ser encontrados na nafta, destacam-se o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (BTEXs), que causam uma série de problemas à saúde e ao meio ambiente. Assim, o teor de aromáticos frequentemente é limitado nos produtos oriundos da nafta, sendo necessário a remoção dos mesmos, atualmente feita por extração com solventes, por adsorção em peneira molecular ou por hidrodessaromatização, na indústria de petróleo.

Uma alternativa a estes processos é a separação com membranas. Diversos estudos têm sido feitos para a realização da separação entre alifáticos e aromáticos através da pervaporação, porém, a maioria avalia o uso em misturas simples, geralmente binárias, pouco representativas frente à complexidade de uma fração do petróleo.

O presente estudo fez uso de uma nafta real, obtida a partir da destilação do petróleo. Quatro membranas foram testadas (PDMS + ZSM5, PU, PU + 1% carvão ativado e PU + 2% carvão ativado) e todas se mostraram seletivas ao benzeno, mas apenas a membrana de PU foi seletiva a todos os compostos BTEXs. A simulação da produção de gasolina mostrou que a pervaporação é sensível a variações da composição da nafta e a simulação de produção integrada de gasolina, solvente e nafta petroquímica se mostrou vantajosa, pois maximizou a obtenção de produtos.

Segundo os ensaios experimentais e as simulações, a pervaporação é uma alternativa viável tecnicamente para a remoção de aromáticos da nafta.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

REMOVAL OF AROMATICS FROM A COMPLEX MIXTURE OF HYDROCARBONS BY MEMBRANE SEPARATION PROCESSES

Amanda Diniz Quelha de Sá

December/2019

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Claudio Habert

Department: Chemical Engineering

Naphtha is a light fraction of crude oil and, therefore, a complex mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons. Among the aromatics found in naphtha, special attention is given to benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (called BTEXs), since they cause a series of health and environment problems. For this reason, frequently the content of aromatics in the naphtha's products is controlled, especially the benzene content, turning necessary the removal of these hydrocarbons, usually done in the oil industries by solvent extraction, by temperature swing adsorption or by hydrodearomatization.

An option to these processes is the membrane separation. Several studies have been done to separate aliphatics and aromatics by pervaporation, but the majority of them only consider simple mixtures, generally binary, and hence, not representative of the complexity of a crude oil's fraction.

The present work used a real naphtha, obtained from crude oil distillation. Four membranes were tested (PDMS + ZSM5, PU, PU + 1% activated charcoal e PU + 2% activated charcoal) and all of them showed selectiveness to benzene, but only the PU membrane was selective to all BTEXs components. The simulation of gasoline production revealed that the pervaporation process is sensitive to variation of naphtha's composition and the simulation of an integrated production of gasoline, petrochemical naphtha and aromatic solvent seemed to be beneficial, since it maximized obtainment of the naphtha's products. According to experimental tests and simulations, pervaporation is a technically viable alternative for the removal naphtha's aromatics in the oil industries.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
Nomenclatura	xivii
1. Introdução	1
1.1 Objetivos	4
1.2 Organização da dissertação	4
2. Revisão bibliográfica	6
2.1 Hidrocarbonetos	6
2.2 Petróleo	9
2.3 Composição do petróleo e de suas frações	10
2.4 Nafta	13
2.4.1 Solventes	15
2.4.2 Nafta petroquímica	17
2.4.3 Gasolina	19
2.5 Desaromatização da nafta	23
2.6 Processos de separação com membranas	24
2.6.1 Membranas	27
2.7 Pervaporação	37
3. Metodologia	47
3.1 Composição por cromatografia gasosa	47

3.2	Destilação atmosférica	48
3.3	Pervaporação.....	48
3.4	Simulação.....	51
3.4.1	Produção de gasolina	59
3.4.2	Produção de nafta petroquímica.....	60
3.4.3	Produção de solventes aromáticos	61
3.4.4	Produção integrada.....	64
4.	Resultados e Discussão	67
4.1	Composição da Nafta DD	67
4.2	Destilação da Nafta DD	68
4.3	Pervaporação.....	72
4.3.1	Membrana de PMDS + ZSM5	73
4.3.2	Membranas de poli(uretano).....	76
4.4	Simulação.....	88
4.4.1	Produção da gasolina	88
4.4.2	Produção de nafta petroquímica.....	93
4.4.3	Produção de solventes aromáticos	95
4.4.4	Produção integrada.....	97
5.	Conclusão	100
6.	Referências Bibliográficas	104
Anexo	110

Lista de Figuras

Figura 2.1: Famílias de hidrocarbonetos.	6
Figura 2.2: Hidrocarbonetos parafínicos	7
Figura 2.3: Hidrocarbonetos olefínicos	7
Figura 2.4: Hidrocarbonetos naftênicos.....	7
Figura 2.5: Hidrocarbonetos aromáticos	8
Figura 2.6: Evolução do consumo energético mundial ao longo dos anos.....	9
Figura 2.7: Produtos obtíveis a partir do petróleo	10
Figura 2.8: Constituintes do petróleo	11
Figura 2.9: Produção nas refinarias e importação de solventes nos últimos dez anos ...	16
Figura 2.10: Produção de solventes nas refinarias brasileiras	17
Figura 2.11: Exemplos de produtos petroquímicos que podem ser obtidos a partir da nafta.	18
Figura 2.12: Produção e importação de nafta petroquímica nos últimos dez anos	19
Figura 2.13: Matriz veicular nacional.....	20
Figura 2.14: Produção e importação de gasolina A nos últimos dez anos	21
Figura 2.15: Processos envolvidos na produção de gasolina.....	22
Figura 2.16: Esquema de um processo de separação clássico	25
Figura 2.17: Esquema de um processo de separação com membrana.....	26

Figura 2.18: Morfologia de membranas porosas	29
Figura 2.19: Morfologia de membranas densas.....	30
Figura 2.20: Representação do transporte passivo de espécies através da membrana ...	35
Figura 2.21: Diferentes maneiras de obter-se o gradiente de pressão de vapor parcial .	38
Figura 3.1: Sistema utilizado para a realização do ensaio de pervaporação.....	50
Figura 3.2: Esquema da pervaporação em um estágio.	52
Figura 3.3: Esquema da pervaporação em um estágio, com reciclo de 70% do permeado.	53
Figura 3.4: Esquema da pervaporação em dois estágios	55
Figura 3.5: Esquema representado o balanço global do sistema de pervaporação com dois estágios.....	56
Figura 3.6: Esquema representado o balanço do segundo estágio de pervaporação	56
Figura 3.7: Esquema representado o balanço do primeiro estágio de pervaporação.....	58
Figura 3.8: Esquema de um sistema de pervaporação com três estágios em sequência.	63
Figura 3.9: Esquema de sistema de pervaporação com um estágio com reciclo de permeado, seguido por um estágio simples	63
Figura 3.10: Esquema de um sistema de pervaporação composto por um estágio simples seguido por um estágio com reciclo de permeado.....	63
Figura 3.11: Sistema proposto para produção integrada de gasolina, nafta petroquímica e solventes aromáticos.....	64
Figura 4.1: Varredura das correspondentes temperaturas de ebulição para os compostos BTExs em função da pressão.....	71
Figura 4.2: Relação entre a permeabilidade obtida pela membrana de PDMS + ZSM5 e a temperatura de operação.	73

Figura 4.3: Relação entre o enriquecimento de cada família de hidrocarboneto e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de PDMS + ZSM5	74
Figura 4.4: Relação entre o enriquecimento dos aromáticos e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de PDMS + ZSM5	75
Figura 4.5: Relação entre as permeabilidades obtidas pelas diferentes membranas de poli(uretano), com e sem carvão ativado, e a temperatura de operação.....	76
Figura 4.6: Relação entre o enriquecimento de cada família de hidrocarboneto e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano)	78
Figura 4.7: Relação o enriquecimento dos aromáticos e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano)	79
Figura 4.8: Diagrama δ - δ_d dos polímeros e solventes estudados	81
Figura 4.9: Parâmetros de Flory-Huggins obtidos com diferentes solventes para as membranas de PDMS e poli(uretano)	82
Figura 4.10: Relação entre o enriquecimento das famílias de hidrocarboneto e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano) + 1% de carvão ativado	83
Figura 4.11: Relação entre o enriquecimento dos aromáticos e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano) + 1% de carvão ativado	84
Figura 4.12: Relação entre o o enriquecimento das famílias de hidrocarboneto e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano) + 2% de carvão ativado	85
Figura 4.13: Relação entre o enriquecimento dos aromáticos e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano) + 2% de carvão ativado	86
Figura 4.14: Razão entre a vazão de retido e a área necessária de membrana, ambos obtidos na simulação de produção de gasolina em 1 estágio, a diferentes temperaturas de operação.....	89

Figura 4.15: Vazão de retido calculada para cada sistema de pervaporação proposto, em função da concentração de benzeno na corrente de entrada.	90
Figura 4.16: Área de membrana calculada para cada sistema de pervaporação proposto, em função da concentração de benzeno na corrente de entrada.	91
Figura 4.17: Razão entre vazão de gasolina produzida e área de membrana necessária, em função da concentração de benzeno na entrada, para cada sistema de pervaporação proposto.	92

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Valores médios de ocorrência de hidrocarbonetos em determinadas faixas de ebulição do petróleo.....	12
Tabela 2.2: Valores médios de ocorrências de hidrocarbonetos mono, di, tri e poliaromáticos em determinadas faixas de destilação do petróleo.....	13
Tabela 2.3: Forças motrizes atuantes em diferentes processos de separação com membranas.....	34
Tabela 2.4: Trabalhos realizados no campo da separação de aromáticos e alifáticos por pervaporação.....	43
Tabela 3.1: Membranas utilizadas para a realização dos ensaios de pervaporação	48
Tabela 3.2: Temperaturas de operação	49
Tabela 3.3: Valores dos parâmetros utilizados nas simulações de produção de gasolina, nos sistemas com 1 estágio, 1 estágio com reciclo e 2 estágios.	60
Tabela 3.4: Valores dos parâmetros utilizados nas simulações de produção de nafta petroquímica, nos sistemas com 1 estágio, 1 estágio com reciclo e 2 estágios.	61
Tabela 3.5: Valores dos parâmetros utilizados nas simulações de produção de solventes aromáticos, em todos os sistemas propostos..	62
Tabela 3.6: Composição dos componentes da Nafta DD utilizada na simulação de produção integrada.	65
Tabela 3.7: Enriquecimentos das espécies de interesse, obtidos com a membrana de poli(uretano), a 60°C.	65

Tabela 3.8: Vazões e concentrações das correntes de entrada e retido de cada unidade de pervaporação utilizadas na simulação da produção integrada.....	66
Tabela 4.1: Resultado da análise cromatográfica da Nafta DD.....	88
Tabela 4.2: Resultado da análise detalhada de aromáticos presentes na Nafta DD.	88
Tabela 4.3: Resultado da destilação atmosférica (ASTM D86) da Nafta DD.....	69
Tabela 4.4: Temperaturas atmosféricas equivalentes calculadas para diferentes temperaturas de operação e pressões.....	70
Tabela 4.5: Temperaturas de ebulição dos BTEXs a pressão atmosférica e a 5 mmHg. 71	
Tabela 4.6: Parâmetros e variáveis de saída da simulação da produção de gasolina em 1 estágio de pervaporação, a diferentes temperaturas de operação.	88
Tabela 4.7: Concentração de benzeno nas correntes de permeado e retido, em função da concentração desse composto na entrada, para sistemas de 1 e 2 estágios com áreas fixas pré-determinadas.	93
Tabela 4.8: Valores das variáveis de saída obtidos nas diferentes simulações de produção de nafta petroquímica.	94
Tabela 4.9: Valores das variáveis de saída obtidos nas simulações de produção de 330 kg/h de solvente aromáticos com os sistemas de 1 estágio de pervaporação, com e sem reciclo de permeado.....	96
Tabela 4.10: Simulação da produção de solventes aromáticos através de unidades de pervaporação em sequência, com e sem reciclo de permeado	97
Tabela 4.11: Vazões e áreas calculadas para cada unidade de pervaporação durante a simulação da produção integrada	98
Tabela 4.12: Produção de derivados do petróleo obtidos a partir da pervaporação da Nafta DD.....	98
Tabela 4.13: Concentrações mássicas dos permeados de cada unidade integrante do sistema de produção de gasolina, nafta petroquímica e solventes aromáticos	99
Tabela 4.14: Composição mássica da corrente de solvente produzida.....	99

Tabela A.1: Permeabilidades obtidas nos ensaios de pervaporação.....	110
Tabela A.2: Enriquecimentos obtidos com a membrana de PDMS + ZSM5.....	110
Tabela A.3: Enriquecimentos das espécies aromáticas obtidos com a membrana de PDMS + ZSM5.....	110
Tabela A.4: Enriquecimentos obtidos com a membrana de poli(uretano).....	111
Tabela A.5: Enriquecimentos das espécies aromáticas obtidos com a membrana de poli(uretano).....	111
Tabela A.6: Enriquecimentos obtidos com a membrana de poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado.....	111
Tabela A.7: Enriquecimentos das espécies aromáticas obtidos com a membrana de poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado.....	111
Tabela A.8: Enriquecimentos obtidos com a membrana de poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado.....	112
Tabela A.9: Enriquecimentos das espécies aromáticas obtidos com a membrana de poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado.....	112

Nomenclatura

Abreviações

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

C.A. – carvão ativado

CENPES – Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello

Nafta DD – nafta de destilação direta

PAM – Laboratório de Processos de Separação por Membranas e Polímeros

PDMS – poli(dimetilsiloxano)

PDMS + ZSM5 – poli(dimetilsiloxano) com zeólitas

PU – poli(uretano)

Símbolos

A – área de membrana

C – concentração

E – potencial elétrico

E_{coh} – energia coesiva

J – fluxo de permeado

$J \cdot l$ – permeabilidade

l – espessura da membrana

P – pressão

p – pressão parcial

Q – vazão mássica

R – constante universal dos gases

T – temperatura

V – volume molar
 V_s – volume molar do solvente
 X – fração mássica
 ΔG – energia livre de Gibbs
 ΔH – entalpia
 ΔH_{vap} – calor molar de vaporização
 ΔS – entropia
 α – seletividade
 β – enriquecimento
 δ – parâmetro de solubilidade
 μ – potencial químico
 φ – fração volumétrica
 χ – parâmetro de Flory-Huggins

Subscritos

m – mistura
 E – entrada
 R – retido
 P – permeado

Capítulo 1

Introdução

O petróleo é uma das principais commodities da atualidade e, sozinho, representa cerca de um terço do consumo energético mundial, conforme dados apresentados, em junho de 2019, pela BP em seu relatório anual de energia.

Além de ser matéria-prima para a produção de combustíveis, como gasolina e diesel, por exemplo, o petróleo também é utilizado para a produção de produtos não energéticos, tais como óleos lubrificantes, parafinas, asfalto, polímeros e solventes (FARAH, 2013). De acordo com dados disponibilizados pela Agência Nacional de Petróleo, somente no Brasil, em 2018, foram processados mais de 96 milhões de metros cúbicos de petróleo nas refinarias nacionais para a produção tanto de produtos energéticos, quanto de produtos não energéticos.

O petróleo trata-se de uma mistura complexa de hidrocarbonetos e pode conter também outras substâncias consideradas contaminantes, tais como compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, halogenados, entre outros. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem ser classificados em três famílias: parafínicos, naftênicos e aromáticos. A quantidade e a variedade desses hidrocarbonetos podem mudar de acordo com a origem do óleo cru e o processo geológico que levou a sua formação, mas os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos estão sempre presentes no óleo e, após o refino, são distribuídos pelas frações de petróleo (FARAH, 2013).

O refino do petróleo é baseado em diversos processos de separação, de conversão e de tratamento, sendo a destilação o principal processo do refino. Neste processo, os hidrocarbonetos originais do óleo são separados em frações de acordo com suas temperaturas de ebulição. A tendência é que os hidrocarbonetos menores, de cadeias menos complexas, se concentrem em frações de faixas de temperaturas de ebulição mais

baixas e que, conforme se aumenta a temperatura de ebulição da fração, passe a haver a ocorrência de hidrocarbonetos de maior complexidade (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012; FARAH, 2013).

Dentre as diversas frações obtidas a partir do refino do óleo cru, destaca-se a nafta, que é definida como uma fração leve do petróleo, cuja faixa de temperatura de ebulição geralmente se estende de 30°C a 200°C, e na qual encontram-se hidrocarbonetos leves das famílias de parafínicos, de naftênicos e de aromáticos. Esta fração é utilizada principalmente para a produção de gasolina, mas também para a produção de solventes e de nafta petroquímica, que poderá originar os mais diversos produtos (SPEIGHT, 2002; FARAH, 2013).

Dentre os diversos hidrocarbonetos que são comumente encontrados na nafta, destacam-se o benzeno, o tolueno e os xilenos. Esses hidrocarbonetos aromáticos são tóxicos e representam sérios riscos à saúde e ao meio ambiente. Por este motivo, o teor de aromáticos nos produtos oriundos da nafta, principalmente o teor de benzeno, geralmente é restrito por especificações e legislações ambientais, e frequentemente se faz necessário o emprego de processos de tratamento para a remoção de parte dos aromáticos, de modo a diminuir o teor desses hidrocarbonetos nos produtos finais da nafta (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012; FARAH, 2013).

Atualmente, na indústria de petróleo, são utilizados três processos para a remoção de aromáticos da nafta. O primeiro deles é a extração por solventes, um dos processos mais antigos do refino do petróleo, no qual faz-se uso de solventes como tetraetilenoglicol e a N-metilpirrolidona para realizar a remoção dos aromáticos. O segundo processo é a hidrodesaromatização, um processo que envolve a saturação parcial ou completa das insaturações dos anéis aromáticos, e que requer, além de catalisadores, altas pressões e temperatura para seu funcionamento (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012). O terceiro processo utilizado atualmente é a adsorção em peneiras moleculares, sendo necessário a existência da etapa de dessorção dos aromáticos, para a regeneração do leito de peneiras moleculares (SANTIAGO *et al*, 2009). Uma possível alternativa para a remoção dos aromáticos da nafta é a utilização de processos de separação por membranas.

Nos processos de separação por membranas, a membrana age como uma barreira seletiva entre duas fases, pela qual apenas parte da mistura é capaz de atravessar, ocasionando, assim, em uma separação entre os compostos que são capazes de permear a membrana e os que não o são.

As membranas podem ser produzidas a partir diferentes materiais, incluindo cerâmicos, metais e polímeros. Quanto à estrutura das membranas, elas podem apresentar poros ou não e, de acordo com a morfologia da mesma, diferentes tipos de separação podem ser realizadas: por exemplo, processos como microfiltração e ultrafiltração fazem uso de membranas porosas e a separação se dá pela diferença de tamanho entre os constituintes da mistura que se deseja separar; já os processos de pervaporação e permeação de gases fazem usos de membranas densas e, nestes casos, a separação ocorre em função da afinidade entre os compostos da mistura e o material da membrana (MULDER, 1996; BAKER, 2004; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Para misturas de parafínicos, naftênicos e aromáticos, como a nafta, na qual os constituintes da mistura são compostos de tamanhos muito similares, o uso de membranas porosas para a separação entre dois ou mais compostos torna-se ineficiente e, portanto, faz-se necessário o uso de um processo de separação com membranas densas, mais especificamente, a pervaporação.

A pervaporação é muito utilizada na desidratação de solventes, principalmente aqueles que formam azeótropos com água, fato que torna difícil a separação por processos clássicos de separação, como a destilação. Ela também é utilizada para a remoção ou recuperação de compostos orgânicos de efluentes aquosos. E, por fim, a pervaporação também tem aplicações na área de separações orgânico-orgânico, como remoção de metanol de solventes e separação de isômeros (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Na área de separação de aromáticos e alifáticos por pervaporação, diversos estudos têm sido feitos nos últimos anos utilizando-se membranas de diferentes composições (CUNHA *et al*, 2002; SCHWARZ e MALSCH, 2005; ROLLING, LAMERS e STAUDT, 2010; AMARAL, 2014). No entanto, a grande maioria desses estudos avalia apenas misturas simples, com dois ou três compostos. Alguns chegam a usar uma variedade maior de aromáticos e alifáticos, porém, não foi realizado um estudo com uma mistura tão complexa como uma fração real de petróleo, com toda a diversidade de constituintes que existem nela. Portanto, faz-se necessário a realização de um estudo sobre uso de pervaporação para separação de aromáticos e alifáticos utilizando uma nafta real, obtida a partir do refino do petróleo.

O Programa de Engenharia Química, do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), possui um longo histórico de estudos sobre o uso de membranas nas mais diversas áreas. Seu laboratório de Processos de

Separação com Membranas e Polímeros (PAM), criado em 1968, tem sido um berço para o desenvolvimento no campo das membranas e originou diversos artigos, dissertações e teses nas últimas décadas. Os estudos sobre o uso de pervaporação para a separação entre compostos orgânicos se iniciaram, no PEQ, ainda na década de 70, e desde então este tem sido um ramo de processos de separação muito desenvolvido pelo Programa. Como exemplos de trabalhos que foram desenvolvidos no PAM recentemente estão a separação entre xilenos, entre água e álcool, a remoção de composto organosulfurados de misturas orgânicas e de poluentes orgânicos de misturas aquosas, entre tantos outros. A realização do presente estudo foi possível graças à vasta experiência adquirida pelo Programa e a estudos realizados pelo mesmo ao longo dos anos.

1.1 Objetivos

O presente estudo tem como objetivo avaliar o uso de um processo de separação com membrana, especificamente a pervaporação, para a remoção de aromáticos presentes em uma nafta real, obtida a partir da destilação do petróleo. Os objetivos específicos deste estudo são apresentados a seguir.

- Avaliar o uso de membranas de diferentes composições para a remoção de aromáticos através da pervaporação.
- Observar a influência da variação da temperatura da nafta sobre os parâmetros de qualidade da pervaporação, isto é, sobre a seletividade e o fluxo de permeado.
- Simular o uso da pervaporação em escala industrial, utilizando diferentes arranjos operacionais para a remoção de aromáticos.

1.2 Organização da dissertação

O presente trabalho é dividido em seis capítulos, incluindo esta introdução. No capítulo 2, primeiramente é feita uma revisão bibliográfica sobre a nafta, apresentando suas características e os processos envolvidos na produção e no tratamento da mesma.

Em seguida, ainda no capítulo 2, realiza-se uma revisão bibliográfica sobre os processos de separação com membranas, com ênfase na pervaporação.

A metodologia utilizada para a realização dos ensaios experimentais e para a simulação do processo é descrita no capítulo 3. Já os resultados no obtidos durante a realização deste trabalho, bem como a discussão envolvendo os mesmos, são apresentados no capítulo 4.

No capítulo 5, são expostas as conclusões obtidas no estudo e também as sugestões para trabalhos futuros. Por fim, no capítulo 6, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para a realização desta dissertação.

Este estudo foi realizado no Laboratório de Processos de Separação por Membranas e Polímeros (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ), pertencente à Universidade Federal do Rio de Janeiro, e no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), pertencente à Petrobras.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são moléculas formadas exclusivamente por átomos de carbono e de hidrogênio e constituem o maior grupo dentre os compostos orgânicos (RIAZI, 2005). Comumente, eles são divididos em quatro categorias: parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos; porém, também é comum agrupar os parafínicos, olefínicos e naftênicos em uma única categoria de hidrocarbonetos, chamados de alifáticos (RIAZI, 2005). As famílias de hidrocarbonetos podem ser observadas na figura 2.1.

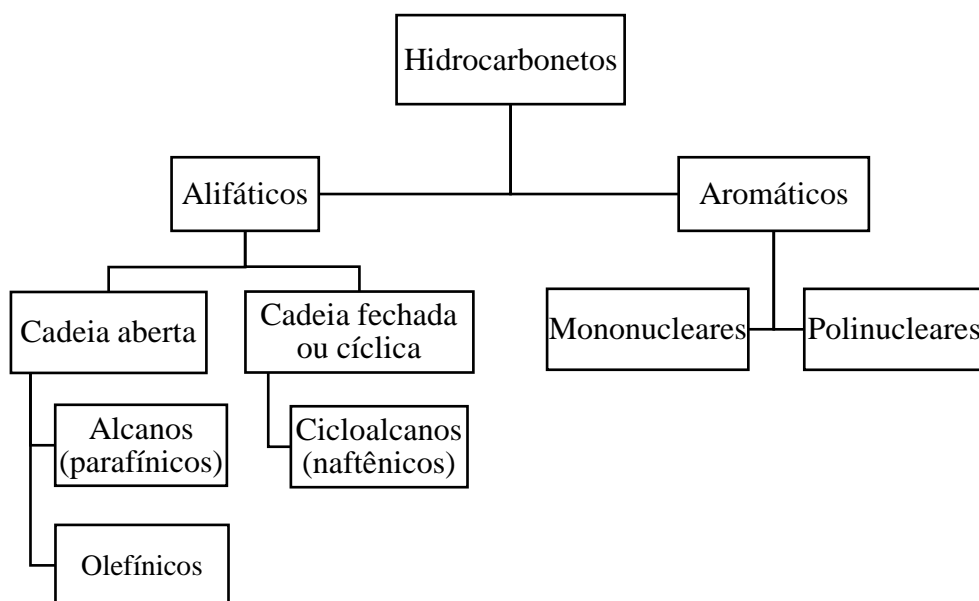


Figura 2.1: Famílias de hidrocarbonetos.

As parafinas, ou alcanos, são hidrocarbonetos saturados, isto é, todos os átomos de carbono apresentam ligações simples (FARAH, 2013). Eles apresentam cadeia aberta e, de acordo com a ausência ou presença ramificações, podem ser subdivididos em normal-parafinas ou isoparafinas, respectivamente (RIAZI, 2005). Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos são apresentados na figura 2.2.



Figura 2.2: Hidrocarbonetos parafínicos

As olefinas são hidrocarbonetos insaturados com cadeia aberta, normal ou ramificada, e apresentam pelo menos uma ligação dupla, ou tripla, entre átomos de carbono, (SPEIGHT, 2002). A figura 2.3 apresenta exemplos de hidrocarbonetos olefínicos.

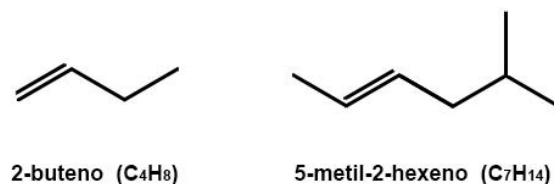


Figura 2.3: Hidrocarbonetos olefínicos

Os naftênicos, também chamados de cicloalcanos, são hidrocarbonetos saturados contendo uma ou mais cadeias cíclicas, podendo haver ramificações saturadas na estrutura naftênica (FARAH, 2013). Exemplos de hidrocarbonetos naftênicos são apresentados na figura 2.4.

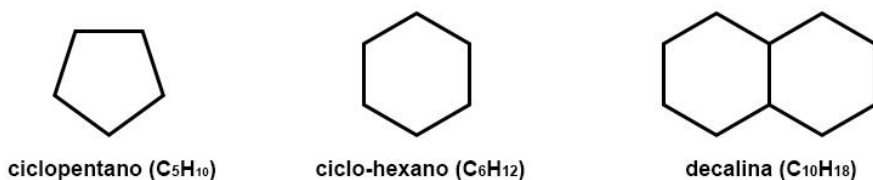


Figura 2.4: Hidrocarbonetos naftênicos

Por fim, os aromáticos são hidrocarbonetos cíclicos e insaturados, que contém um ou mais anéis benzênicos, com ou sem ramificações laterais. Eles recebem as denominações de mono, di, tri ou poliaromáticos de acordo com a quantidade de anéis

benzênicos em sua estrutura (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012). Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos são apresentados na figura 2.5.

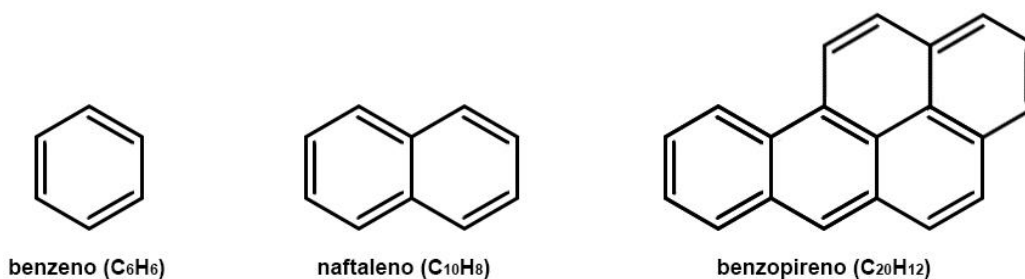


Figura 2.5: Hidrocarbonetos aromáticos

Dentre os aromáticos, podemos destacar o benzeno, o tolueno, o etil-benzeno e os xilenos, que são frequentemente agrupados e denominados pela sigla BTEX.

Os hidrocarbonetos BTEX, compostos orgânicos voláteis (VOC, em inglês), são considerados poluentes atmosféricos e favorecem a formação de ozônio na troposfera, o que traz uma série de problemas à saúde e ao meio ambiente (CARTER, 1994; NA, MOON e KIM, 2005; HOQUE *et al.*, 2008).

Além dos problemas causados indiretamente, através do aumento da concentração de ozônio troposférico, os hidrocarbonetos BTEX também são responsáveis diretos por uma série de problemas de saúde. Por isso, ao longo dos últimos anos, tem-se realizado diversos estudos sobre os efeitos da exposição, ocupacional e ambiental, aos BTEX. Uma revisão publicada em 2015, reunindo informações de diversas pesquisas anteriores, observou que a exposição ambiental aos BTEX pode ser relacionada à problemas de saúde como a produção de espermatozoides anormais, a restrição de crescimento intrauterino, as doenças cardiovasculares, as disfunções respiratórias e até mesmo a desregulação hormonal (BOLDEN, KWIATKOWSKI E COLBORN, 2015).

Em adição a todos os problemas de saúde mencionados, o benzeno também pode causar câncer e anemia aplástica, sendo, portanto, o composto mais perigoso dentre os hidrocarbonetos BTEX. Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, em inglês), não há um nível seguro de exposição ao benzeno e a mesma deve ser evitada ao máximo (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019).

Portanto, em diversos produtos manufaturados, é necessário controlar e limitar a concentração dos compostos BTEX, principalmente do benzeno, de modo a preservar a saúde humana e o meio ambiente.

Tanto os BTEX, quanto os outros hidrocarbonetos, sejam eles aromáticos ou alifáticos, podem ser produzidos naturalmente a partir da degradação de material orgânico, em um processo que pode durar até milhares de anos. Se o ambiente onde esses hidrocarbonetos são formados for propício para tal, eles podem se acumular em tais volumes que os tornam comerciáveis, nas formas de gás natural, de petróleo, de carvão, entre outros.

2.2 Petróleo

Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM), o petróleo, também chamado de óleo cru, é definido como “uma mistura de hidrocarbonetos, de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros componentes” (ASTM D 4175, 2008).

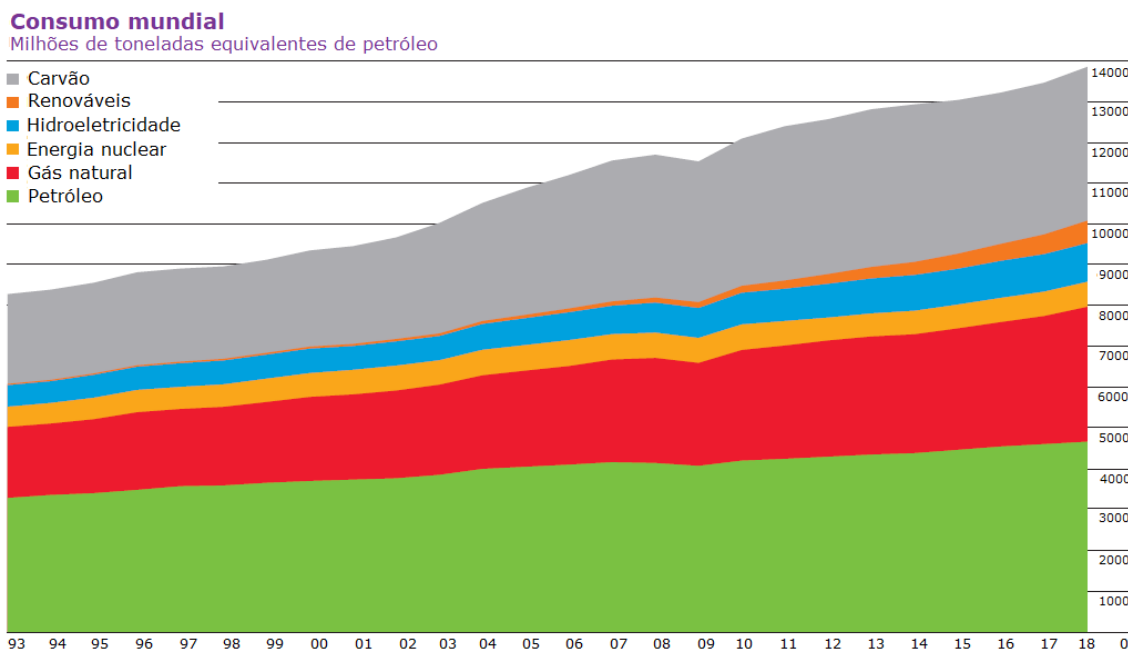


Figura 2.6: Evolução do consumo energético mundial ao longo dos anos. Adaptado de BP, 2019.

Atualmente, o petróleo é uma das misturas mais importantes empregadas pelo homem e é utilizado como a principal fonte de energia para a indústria e para o transporte, além de ser uma fonte de matéria-prima da indústria petroquímica, para a produção de polímeros, plásticos, entre outros (RIAZI, 2005). De acordo com dados apresentados no

relatório anual de energia elaborado pela BP, o petróleo continua sendo o combustível mais utilizado no mundo e, somente em 2018, foram consumidos 4662,1 milhões de toneladas equivalentes de petróleo para a geração de energia, o que representa 33,6% do consumo energético mundial, como pode ser observado na figura 2.6 (BP, 2019).

O grande valor agregado do petróleo não está no óleo cru em si, mas nos produtos que são obtidos a partir do refino do mesmo (PURDY, 1957, apud SPEIGHT, 2002). Esses produtos apresentam diversas aplicações, e são produzidos através de processos de separação, conversão e tratamento (FARAH, 2013). A figura 2.7 exhibe os diversos produtos que podem ser obtidos a partir do refino do petróleo e as frações básicas que dão origem a eles.

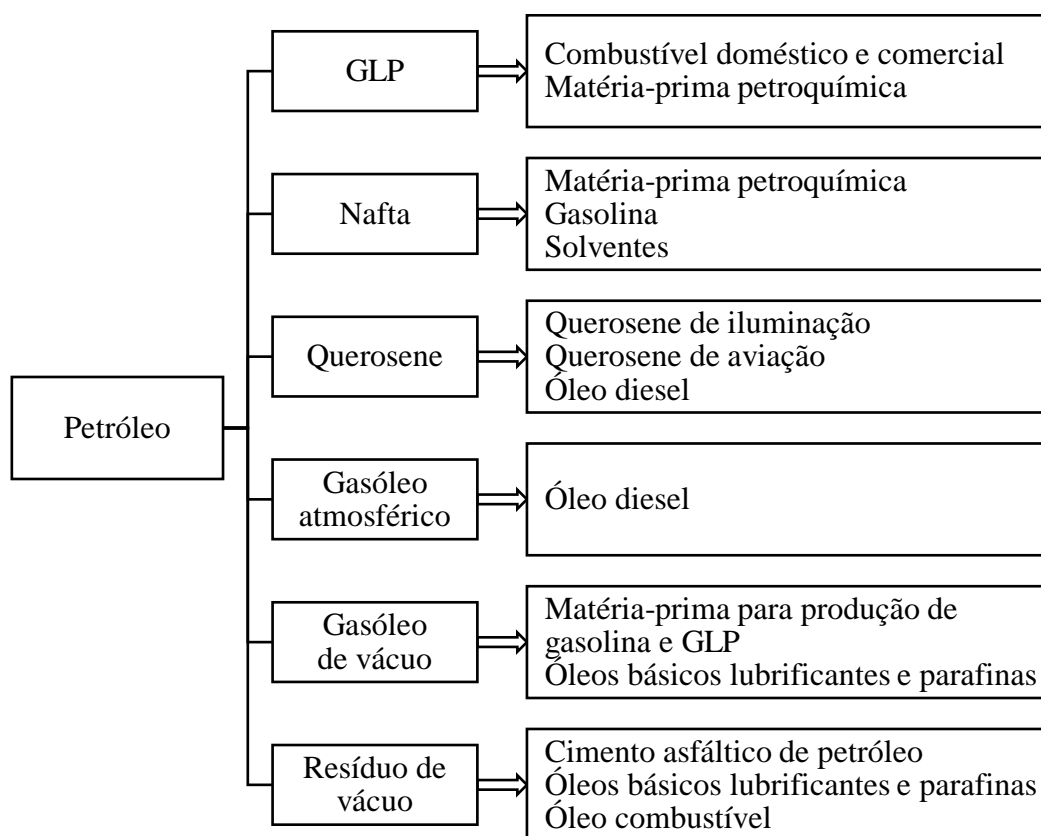


Figura 2.7: Produtos obtíveis a partir do petróleo. Adaptado de Farah, 2013.

2.3 Composição do petróleo e de suas frações

A composição elementar do petróleo apresenta uma elevada proporção de carbono e hidrogênio em relação aos demais constituintes, alcançando mais de 90% da

composição do óleo, indicando que os hidrocarbonetos são os seus principais constituintes (FARAH, 2013).

Podem haver até milhares de hidrocarbonetos diferentes no petróleo (RIAZI, 2005). Enquanto parafinas, naftênicos e aromáticos são encontrados em praticamente todos os tipos de petróleo, os compostos olefínicos são incomuns no óleo cru, sendo encontrados apenas traços dos mesmos (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012). Isso ocorre devido à instabilidade associada à insaturação das olefinas e sua consequente reatividade com o hidrogênio, o que faz com que as olefinas se tornem compostos saturados (RIAZI, 2005).

Além dos hidrocarbonetos, o petróleo contém os chamados não hidrocarbonetos, como asfaltenos, resinas e contaminantes (FARAH, 2013). Asfaltenos e resinas são termos utilizados para denominar agregados moleculares de elevada massa molar, alta complexidade estrutural e elevados teores de heteroátomos, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012). Os chamados contaminantes, apesar de também serem compostos orgânicos constituídos por carbono, hidrogênio e heteroátomos, são assim denominados em função dos efeitos indesejáveis que podem causar, como a emissão de poluentes após a queima e a corrosão nas unidades de refino (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012). Um esquema representando a constituição do petróleo pode ser observado na figura 2.8.

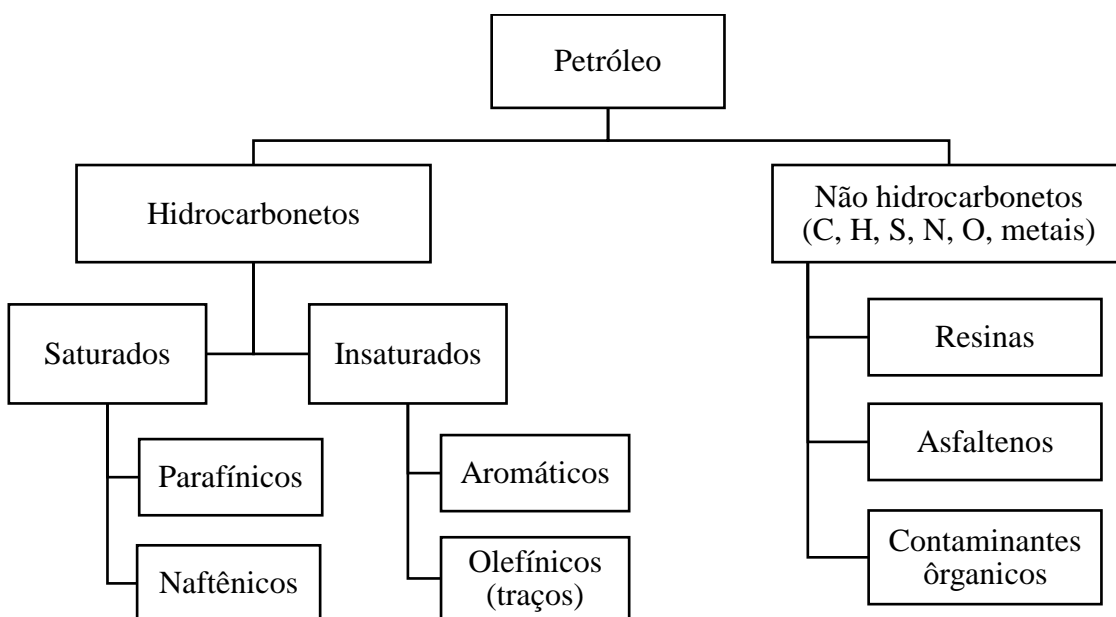


Figura 2.8: Constituintes do petróleo. Adaptado de Farah, 2013.

Os diferentes constituintes do petróleo podem ser encontrados em quase toda sua faixa de ponto de ebulição, sendo possível observar a seguinte tendência na distribuição de hidrocarbonetos: os teores de parafínicos diminuem conforme se aumenta a temperatura de ebulição, enquanto os teores de aromáticos e naftênicos tendem a aumentar das frações leves para as mais pesadas (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012). Além disso, conforme se aumenta o ponto de ebulição, aumenta-se também a ocorrência de compostos com estruturas mais complexas, como resinas, asfaltenos e contaminantes (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012).

Um estudo, realizado em 2006, analisou dados de várias avaliações de petróleos, de diversas naturezas, realizadas pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, da Petrobras, e levantou os valores médios de ocorrência de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, em faixas de ebulição específicas (FARAH, 2013). Os resultados desse estudo são apresentados na tabela 2.1 e corroboram com a tendência descrita por DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA (2012).

Tabela 2.1: Valores médios de ocorrência de hidrocarbonetos em determinadas faixas de ebulição do petróleo. Adaptado de Farah, 2013.

Faixa de ebulição	Parafínicos (% m/m)	Naftênicos (% m/m)	Aromáticos (% m/m)
30°C – 150°C	59,1	29,6	10,1
150°C – 250°C	21,6	42,9	33,3
250°C – 400°C	25,9	44,8	25,9
400°C – 550°C	15,1	48,1	31,9

Nas frações leves, de maneira geral, os parafínicos majoritários são os normais; em pontos de ebulição entre 120°C e 150°C, começa a ocorrer o equilíbrio entre parafínicos normais e ramificados, até que, a partir de 150°C, passa a ocorrer o predomínio dos ramificados (FARAH, 2013). Em relação aos naftênicos, eles começam a ocorrer a partir da fração do petróleo chamada nafta, sendo os naftênicos com uma, duas ou três ramificações parafínicas os principais constituintes das frações leves e médias do óleo cru (FARAH, 2013). Os naftênicos dicíclicos ocorrem nas frações médias do petróleo, enquanto os naftênicos conjugados ou condensados, de três, quatro e cinco anéis, são constituintes das frações pesadas (TISSOT e WELTE, 1984, *apud* FARAH, 2013). Por fim, os aromáticos são minoritários nas frações leves e, em geral, também nas frações

médias, ocorrendo em maiores teores nas frações pesadas e residuais, nas formas de poliaromáticos e nafteno-aromáticos (FARAH, 2013).

Um estudo realizado por Farah, em 2006, obteve os valores médios de ocorrência de mono, di, tri e poliaromáticos em frações de petróleos de diversas naturezas. Os resultados desse estudo são expostos na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Valores médios de ocorrências de hidrocarbonetos mono, di, tri e poliaromáticos em determinadas faixas de destilação do petróleo. Adaptado de Farah, 2013.

Faixa de ebulição	Aromáticos (% m/m)			
	Monocíclicos	Dicíclicos	Tricíclicos	Policíclicos
30°C – 150°C	10,1	----	----	-----
150°C – 250°C	17,4	4,2	----	----
250°C – 400°C	10,2	12,0	3,5	3,4
400°C – 550°C	12,3	10,1	6,4	5,0

Pode-se observar que em frações leves, com pontos de ebulição entre 30°C e 250°C, encontram-se mono e diaromáticos e que, em frações médias e pesadas, já começa a ocorrer a presença de compostos tri e poliaromáticos.

Para a realização do presente estudo sobre a separação de aromáticos e alifáticos por um processo de separação por membranas, se fará uso da nafta, uma fração leve do petróleo.

2.4 Nafta

A nafta é um produto líquido obtido a partir do refino do petróleo, e geralmente apresenta uma faixa de pontos de ebulição de 30°C a 200°C, podendo haver variações em relação ao tipo e ao percentual de hidrocarbonetos que a constituem, em função de como se produziu a fração (SPEIGHT, 2002).

Os processos de refino que dão origem à nafta incluem a destilação do petróleo, o craqueamento, térmico ou catalítico, e hidrogenação de frações, a reforma catalítica de destilados, a extração por solventes, a polimerização de olefinas e a alquilação (SPEIGHT, 2002).

São descritas a seguir sete diferentes tipos de nafta, sendo denominadas de acordo com o processo de refino que originou a fração (FARAH, 2013).

- Naftas de destilação direta: são obtidas a partir de processo de destilação do petróleo e podem ser produzidas dois ou mais tipos de nafta destilada – leve, pesada e intermediária. Sua composição depende do tipo de petróleo refinado, mas, geralmente apresentam baixo teor de enxofre, não contêm hidrocarbonetos olefínicos, são ricos em saturados, principalmente parafínicos, e têm baixo teor de aromáticos. Em muitos casos, a nafta pesada é encaminhada para a unidade de reforma catalítica, para então ser enviada ao *pool* de gasolina, e a nafta leve é enviada para a indústria petroquímica.

- Nafta de craqueamento catalítico: é obtida na unidade de craqueamento catalítico fluído (FCC), processo que faz com que essa nafta apresente altos teores de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos. Possui também alto teor de enxofre, decorrente das frações pesadas que são utilizadas como carga na unidade de FCC. Antes de ser encaminhada ao *pool* de gasolina, é necessário hidrotratá-la, a fim de atender às especificações de teor de enxofre na gasolina.

- Nafta de reforma catalítica: em função da presença de hidrogênio com catalisador, a produção de aromáticos é favorecida no processo de reforma catalítica. Além disso, a nafta reformada não contém hidrocarbonetos olefínicos e apresenta baixo teor de enxofre, visto que, para proteger o catalisador utilizado no processo, é preciso hidrotratar a carga da unidade, removendo assim os contaminantes que poderiam envenenar o catalisador, incluindo os compostos sulfurados.

- Nafta de coqueamento retardado: obtida através de um craqueamento térmico, apresenta alto teor de olefínicos e diolefínicos e, devido à carga utilizada na unidade de coqueamento, esta nafta também apresenta um alto teor de enxofre, sendo necessário a realização de hidrotratamento. Após o hidrotratamento, a nafta de coqueamento apresenta composição e características semelhantes às da nafta de destilação direta.

- Nafta de hidrocraqueamento catalítico: apresenta principalmente hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos e é obtida através de um processo que combina o craqueamento e a hidrogenação. O teor de enxofre desta nafta é bastante reduzido, em função do hidrocraqueamento dos compostos sulfurados, transformando-os em H₂S, que é removido posteriormente.

- Nafta de alquilação: através da combinação de isobutano com olefinas, é obtida uma corrente rica em isoparafínicos e com baixo teor de enxofre.

- Nafta de isomerização: obtida através de um processo de rearranjo molecular de compostos normais parafínicos, trata-se de uma nafta rica em parafínicos ramificados.

Os diferentes tipos de nafta podem ser utilizados para a produção de solventes e de gasolina e também como matéria-prima para a indústria petroquímica (FARAH, 2013). Esses produtos serão apresentados mais detalhadamente a seguir.

2.4.1 Solventes

A nafta produzida a partir do refino do petróleo pode dar origem a solventes que podem ser empregados na produção de tinta, tinta de impressão, verniz, borracha e adesivo, e também no preparo de óleos comestíveis, perfumes, colas e gorduras. Eles ainda são utilizados na limpeza à seco, na indústria de couro e de peles e no campo de pesticidas (SPEIGHT, 2002).

Os solventes podem ser obtidos pelo fracionamento de naftas obtidas por destilação atmosférica do petróleo e também pela reforma catalítica, e podem ser classificados de acordo com o tipo de hidrocarboneto predominante, conforme apresentado a seguir (FARAH, 2013).

- Parafínicos: possuem o menor poder de solvência, odor mais suave e o menor impacto ambiental dentre os solventes derivados do petróleo. Hexano e a aguarrás mineral são exemplos de solventes parafínicos e, ainda que não haja uma limitação legal para tal, segundo a especificação de produção da Petrobras, ambos devem conter, no máximo, 0,1% em volume de benzeno.

- Naftênicos: possuem maior solvência, odor mais intenso e menor volatilidade que os solventes parafínicos de mesmo tamanho de cadeia carbônica.

- Aromáticos: como o benzeno, o tolueno e os xilenos, possuem o maior poder de solvência, e também o odor mais intenso e causam um maior impacto ambiental que os

outros dois tipos de solventes derivados do petróleo. Devido à toxicidade destes solventes, o uso dos mesmos é vedado para utilizações domésticas.

Em comparação aos outros dois produtos obtidos a partir da nafta, a gasolina e a nafta petroquímica, a demanda por solventes derivados de petróleo é relativamente baixa e apenas algumas refinarias do país produzem os mesmos. Na figura 2.9 é apresentada a quantidade de solventes produzida em refinarias nacionais e importada nos últimos dez anos.

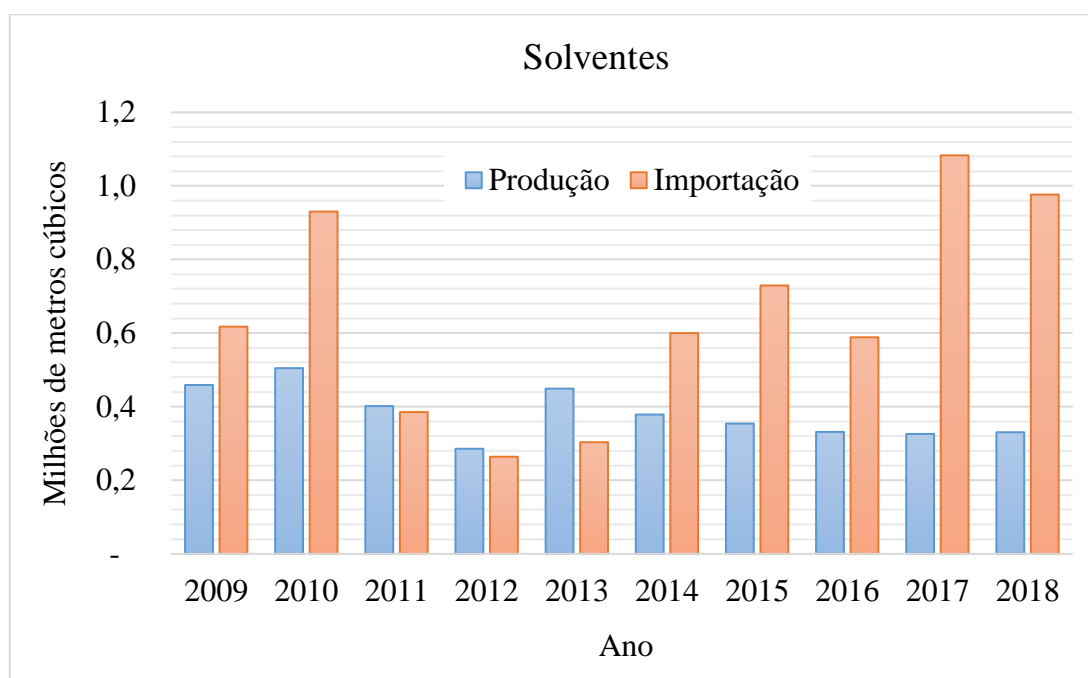


Figura 2.9: Produção nas refinarias e importação de solventes nos últimos dez anos. Gráfico elaborado a partir de dados disponibilizados pela ANP.

É possível observar que, nos últimos 5 anos, a importação de solventes tem sido superior à quantidade produzida nas refinarias de petróleo. Em 2018, foram importados aproximadamente 976 mil metros cúbicos de solventes e produzidos apenas 330 mil metros cúbicos em refinarias. A figura 2.10 especifica o percentual de cada solvente produzido em 2018.

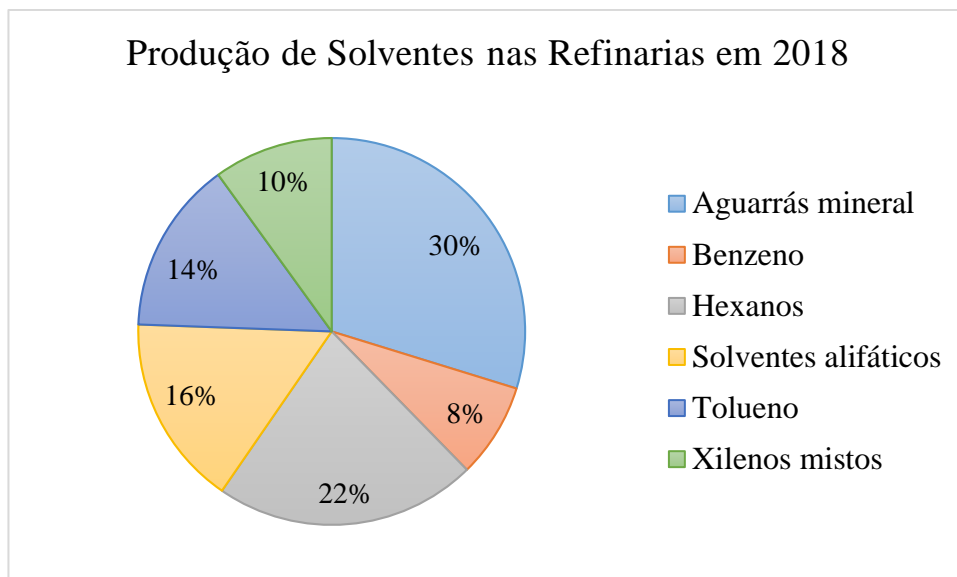


Figura 2.10: Produção de solventes nas refinarias brasileiras. Gráfico laborado a partir de dados disponibilizados pela ANP.

Observando a figura 2.10, nota-se que os solventes parafínicos, hexano e aguarrás mineral, constituem em metade da produção de solventes nas refinarias nacionais e que os aromáticos, benzeno, tolueno e xilenos, representam um terço da produção.

2.4.2 Nafta petroquímica

A nafta para a indústria petroquímica é obtida a partir do fracionamento da nafta de destilação direta e é utilizada para a produção dos chamados petroquímicos de primeira geração, como eteno, propeno e benzeno, que darão origem aos polímeros e então, aos produtos finais, como embalagens, tubos, filmes, entre outros (FARAH, 2013). A figura 2.11 apresenta alguns exemplos de produtos petroquímicos que podem ser obtidos a partir da nafta.

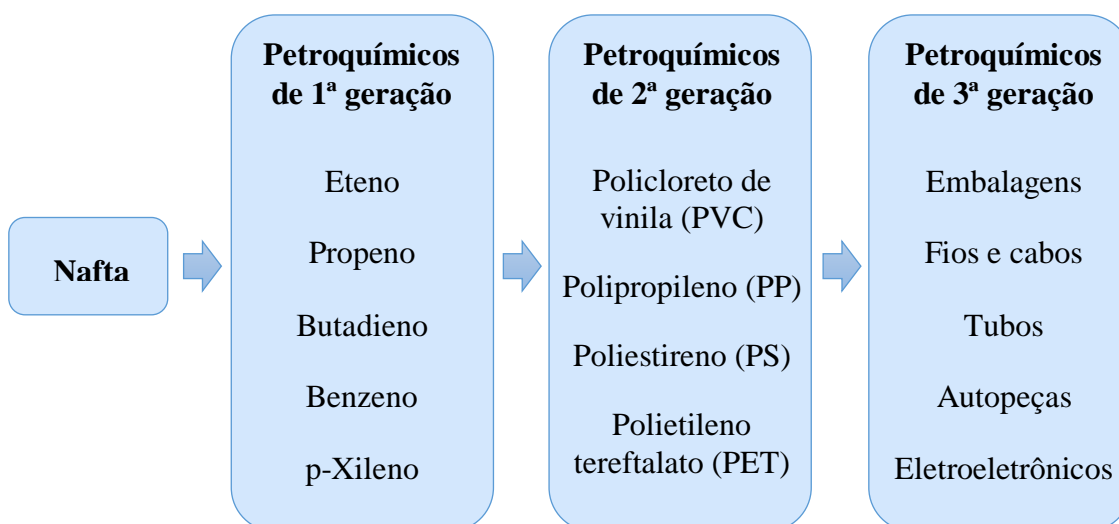


Figura 2.11: Exemplos de produtos petroquímicos que podem ser obtidos a partir da nafta.

São dois os principais processos que fazem uso da nafta para a produção de petroquímicos de primeira geração: a pirólise e a reforma catalítica. Na pirólise, utiliza-se a reforma térmica por vapor d'água para produção de eteno e propeno e, para facilitar o craqueamento, é necessário que a nafta petroquímica possua um teor de parafínicos superior a 75%. Já na reforma catalítica, o objetivo é a produção de aromáticos, que se dá através de um conjunto de reações de desidrogenação e ciclização. Neste caso, não é necessário que a nafta possua um teor elevado de parafínicos, porém, quanto maior o teor de hidrocarbonetos saturados com seis ou mais átomos de carbono, maior será o rendimento de aromáticos obtido (FARAH, 2013).

Tendo em vista a grande quantidade de produtos que podem ser obtidos a partir da nafta petroquímica e que muitos desses produtos fazem parte do nosso cotidiano, como as embalagens e os eletroeletrônicos, percebe-se que é grande a demanda por nafta petroquímica. No entanto, como no Brasil grande parte da frota automotiva é abastecida por gasolina, a produção de nafta petroquímica é preterida pela produção do combustível.

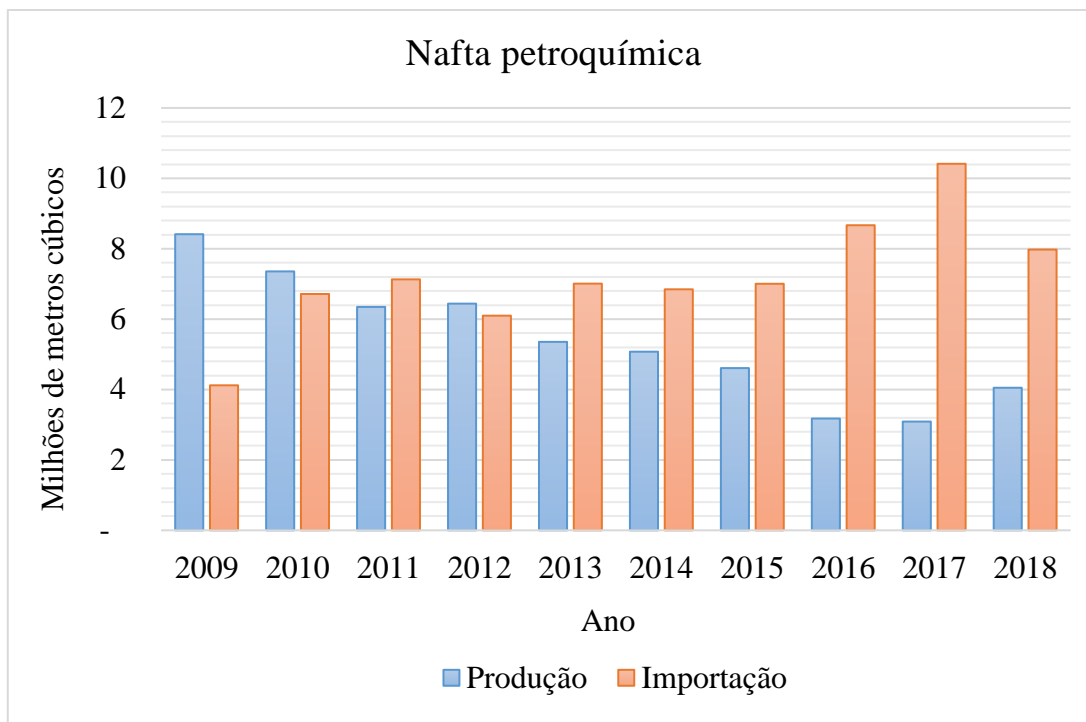


Figura 2.12: Produção e importação de nafta petroquímica nos últimos dez anos. Gráfico elaborado a partir de dados disponibilizados pela ANP.

Como pode ser observado na figura 2.12, que apresenta a produção e a importação de nafta petroquímica na última década, a produção de nafta com destinação à indústria petroquímica vem diminuindo ao longo dos últimos anos, ao passo que a importação desse produto vem aumentando, de modo a suprir a demanda pelo mesmo. Segundo dados da ANP, em 2018 foram produzidos cerca de 4 milhões de metros cúbicos de nafta petroquímica e importados quase o dobro desta quantidade.

2.4.3 Gasolina

A gasolina é um combustível utilizado para o abastecimento de automóveis, assim como o óleo diesel e o gás natural veicular (GNV). No Brasil são comercializados dois tipos de gasolina: A e C. A gasolina do tipo A é vendida pelos produtores e importadores aos distribuidores, enquanto a gasolina C, com adição de etanol anidro, é vendida pelos distribuidores aos postos revendedores e, então, ao consumidor final.

Atualmente, a legislação brasileira restringe as variedades de combustíveis que podem ser utilizadas para abastecer a frota nacional. Segundo o Art. 1º da portaria DNC nº 23, publicada em 06 de junho de 1994 e em vigor até hoje:

“ Fica proibido o consumo de óleo diesel como combustível nos veículos automotores de passageiros, de carga e de uso misto, nacionais e importados, com capacidade de transporte inferior a 1.000 (mil quilogramas), computados os pesos do condutor, tripulantes, passageiros e da carga. ”

Devido à esta proibição, o óleo diesel, assim como o biodiesel, é utilizado apenas em caminhões, ônibus e demais veículos com capacidade de transporte superior a 1000 quilogramas. A figura 2.13 apresenta a matriz veicular nacional.

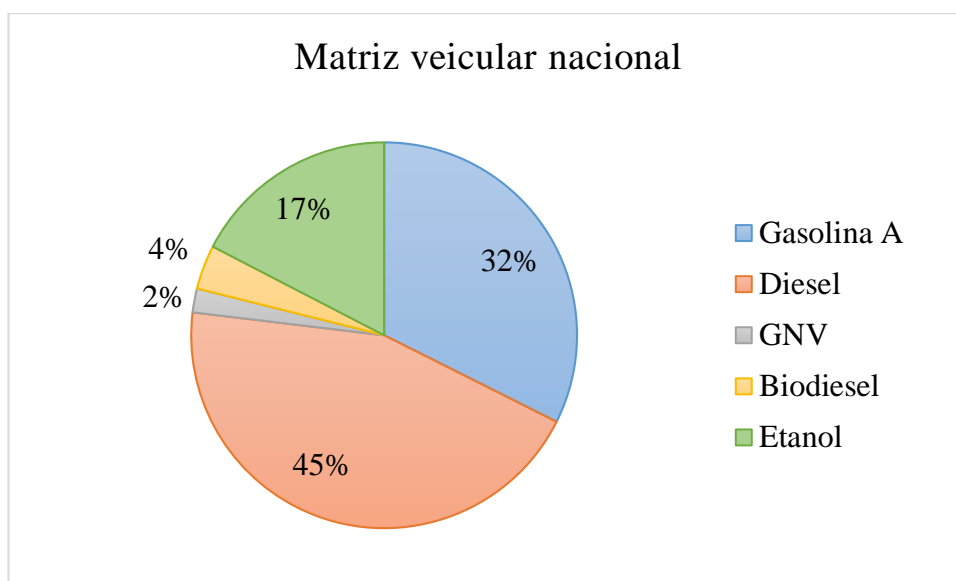


Figura 2.13: Matriz veicular nacional. Adaptado de ANP, 2018.

É possível notar que a gasolina tipo A representa cerca de um terço da matriz veicular nacional e que, considerando apenas a frota de carros de passeio, que só podem ser abastecidos com gasolina, gás natural veicular e etanol, a gasolina A é responsável pelo abastecimento de cerca de 60% dos mesmos. A figura 2.14 apresenta a importação e produção, em refinarias nacionais, de gasolina A, sendo possível observar que a produção supera, e muito, a importação de gasolina A.

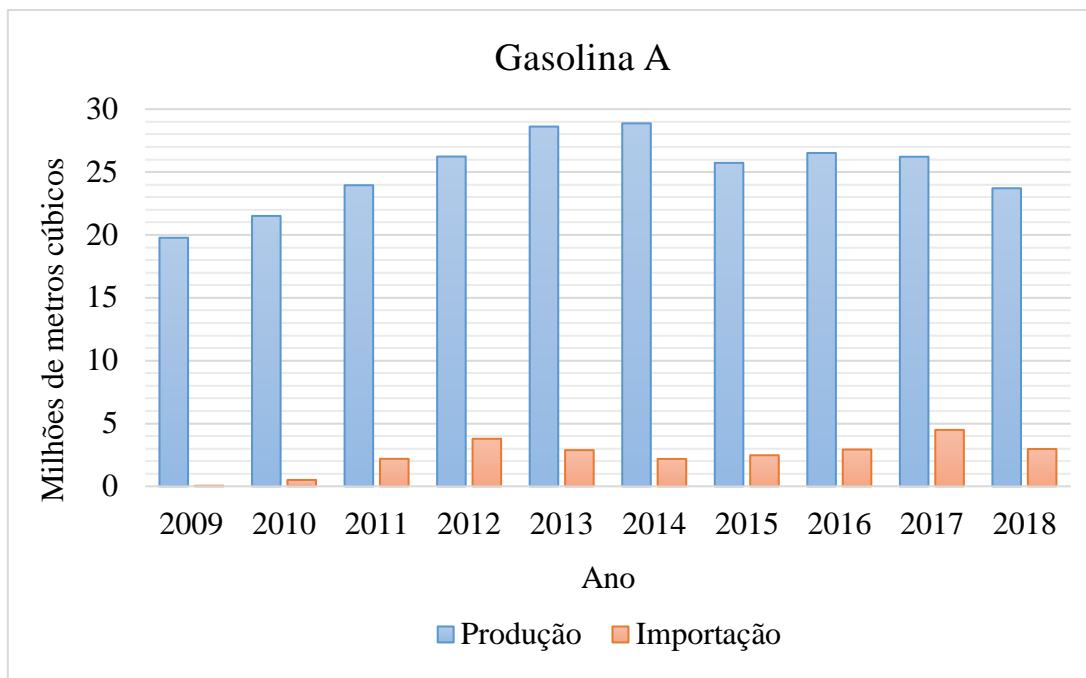


Figura 2.14: Produção e importação de gasolina A nos últimos dez anos. Gráfico elaborado a partir de dados disponibilizados pela ANP.

Segundo dados disponibilizados pela ANP, em 2018 foram produzidos quase 24 milhões de metros cúbicos de gasolina tipo A, quantidade que supera em alto grau a produção dos outros dois subprodutos da nafta – 4 milhões de metros cúbicos de nafta petroquímica e 330 mil metros cúbicos de solventes.

No Brasil, a produção de gasolina automotiva é baseada nas correntes de nafta de craqueamento catalítico, nafta reformada hidrotratada, naftas pesada de destilação e de coqueamento hidrotratadas e nafta alquilada (FARAH, 2013). O esquema apresentado na figura 2.15 apresenta um exemplo de diagrama de processos envolvidos na produção da gasolina automotiva, bem como as naftas que compõem o produto final.

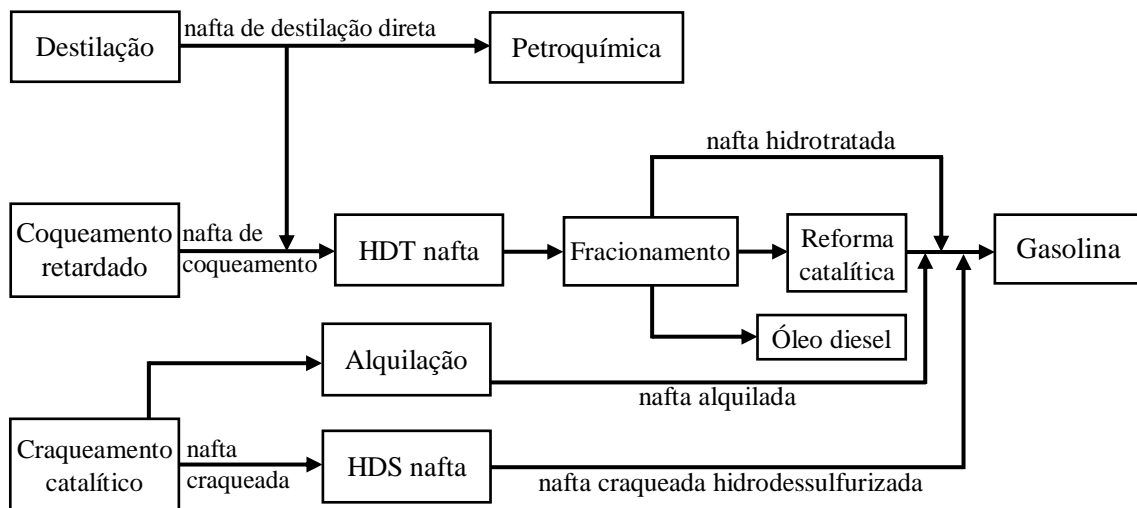


Figura 2.15: Processos envolvidos na produção de gasolina. Adaptado de Farah, 2013

Como apresentado na figura 2.15, para a produção de gasolina A, diversos tipos de naftas são misturadas com o intuito de atender as especificações de qualidade antidetonante, estabilidade, volatilidade, entre outras características.

Uma das propriedades da gasolina automotiva controlada é o teor de aromáticos, devido à grande quantidade de gasolina consumida e ao risco que aromáticos oferecem ao meio ambiente (FARAH, 2013).

De acordo com Bolden, Kwiatkowski e Colborn, 2015, os aromáticos BTEX são liberados na atmosfera através da combustão da gasolina, pela evaporação que ocorre durante o abastecimento dos veículos, durante o preenchimento dos tanques de armazenamento e por derrames acidentais, sendo apenas 5% a 10% das emissões de BTEX originadas de fontes não automotivas.

No Brasil, a Resolução nº 764, publicada no Diário Oficial da União em 21 de dezembro de 2018, determina, entre outras coisas, que o teor máximo de benzeno permitido na gasolina A é 1,0% v/v, porém, não há uma limitação para os teores de tolueno, etil-benzeno e xilenos.

Com a crescente preocupação com a saúde e com o meio ambiente, é possível que, nos próximos anos, a especificação dos limites do teor benzeno na gasolina A seja ainda mais rigorosa.

2.5 Desaromatização da nafta

Dependendo da destinação das correntes de nafta, elas devem passar por etapas de acabamento para estarem de acordo com as especificações do produto. A redução do teor de enxofre é uma dessas etapas, sendo a hidrodessulfurização o processo utilizado. Outra etapa é a remoção de aromáticos que, atualmente, pode ser efetuada por três vias na indústria do petróleo: pela extração por solventes, pela hidrodesaromatização e pela adsorção em peneira molecular (SANTIAGO *et al*, 2009; DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012).

A extração de aromáticos é um dos processos de refino mais antigos da indústria do petróleo e hoje é utilizado para a recuperação de aromáticos da nafta proveniente da reforma catalítica, corrente rica em aromáticos leves, como benzeno, toluenos e xilenos (BTXs). Dentre os solventes mais utilizados para a realização da extração estão o tetraetilenoglicol, a N-metilpirrolidona (NMP), o sulfolane ou a N-formilmorfolina (NFM) e, após a remoção do solvente, os aromáticos extraídos são fracionados e comercializados, enquanto a nafta desaromatizada pode ser comercializada como nafta petroquímica, encaminhada ao *pool* de gasolina, ou ainda fracionada para a produção de solventes parafínicos (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012).

Já a hidrodesaromatização é um dos principais processos de hidrorrefino e baseia na reação de hidrogenação dos compostos aromáticos, saturando parcial ou totalmente os anéis aromáticos. É a reação de hidrorrefino mais difícil de ser realizada e são necessárias pressões parciais de hidrogênio muito elevadas (acima de 9 MPa) e altas temperaturas (de 320°C a 380°C) para os catalisadores comumente utilizados. Além disso, a reatividade dos compostos aromáticos cresce com o aumento do número de anéis condensados e, uma vez que a nafta possui aromáticos majoritariamente de um único anel benzênico, a sua desaromatização torna-se ainda mais difícil. Atualmente, a hidrodesaromatização é aplicada em diversas frações do petróleo como nafta, querosene, óleo combustível, resíduo de vácuo, parafinas, lubrificantes, entre outras. Em relação à nafta, esse processo é utilizado na nafta de destilação direta para a produção de solventes (DO BRASIL, ARAÚJO e SOUZA, 2012).

Por fim, existe ainda um terceiro processo de desaromatização em uso na indústria do petróleo: a adsorção em peneiras moleculares. Neste processo, os aromáticos são adsorvidos nas peneiras moleculares, produzindo uma corrente de produto pobre nestes compostos. Com o decorrer da operação, o leito de peneiras moleculares (adsorvente)

começa a ficar saturado, sendo necessária sua regeneração, que é feita através da dessorção do aromáticos. Atualmente, além do uso de uma corrente de dessorvente, isto é, de uma substância ou mistura de substâncias que causarão a dessorção dos aromáticos, utiliza-se ainda a técnica de TSA (“Thermal Swing Adsorption”) para auxiliar na etapa de regeneração do leito de peneiras moleculares. Esta técnica consiste em uma etapa de adsorção a baixa temperatura, seguida pela reativação do leito adsorvente a alta temperatura e o subsequente resfriamento até a temperatura de adsorção. Portanto, no processo de adsorção em peneiras moleculares, além da especificidade do adsorvente e do dessorvente, a eficiência deste processo de remoção de aromáticos também é dependente da temperatura das etapas de adsorção e dessorção (SANTIAGO *et al*, 2009).

Nos solventes parafínicos e naftênicos, uma vez que muitos destes produtos são utilizados em locais fechados, como residências e fábricas, se faz necessário o controle rigoroso do teor de aromáticos da nafta para minimizar os riscos à saúde. Na gasolina automotiva, para atender exigências ambientais em relação à emissão de poluentes oriunda da queima do combustível, há uma tendência à redução do teor de aromáticos. A longo prazo, os processos de remoção de aromáticos deverão ser cada vez mais utilizados e cada vez mais severos, visto que há uma tendência de restrições à presença de aromáticos em produtos da indústria do petróleo, visando minimizar os impactos à saúde e ao meio ambiente (SPEIGHT, 2002; FARAH, 2013).

Uma possível alternativa para os processos de extração com solvente e de hidrodesaromatização é o uso de processos de separação por membrana para a remoção dos aromáticos, em especial, a pervaporação.

2.6 Processos de separação com membranas

De acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, todos os processos naturais ocorrem de maneira a aumentar a entropia, ou desordem, do universo. Uma manifestação dessa lei é a tendência que determinadas substâncias têm de se misturarem espontaneamente, sendo necessário um trabalho termodinâmico equivalente para separá-las. As operações de separação são realizadas há séculos e podem ser descritas como processos que, a partir da adição de um agente de separação, seja ele energia ou outra

substância, transformam uma mistura de compostos em dois ou mais produtos de constituições distintas (KING, 1980).

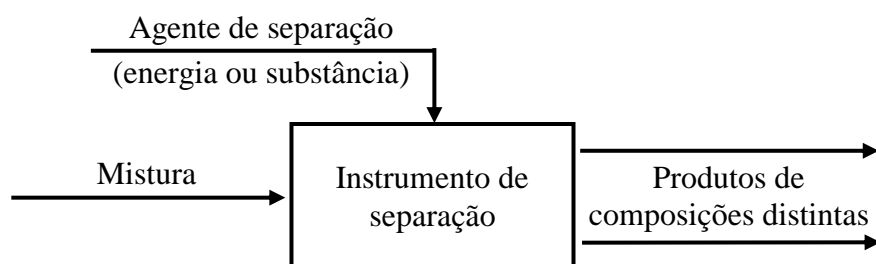


Figura 2.16: Esquema de um processo de separação clássico. Adaptado de King, 1980.

Além da obtenção de produtos distintos entre si, os processos de separação também podem ser utilizados para aumentar a concentração de determinada substância em uma mistura, para remover algum composto considerado como impureza ou, ainda, para aumentar o rendimento de uma reação através da remoção contínua dos produtos formados por meio desta (MULDER, 1996).

Para escolher um processo de separação adequado, dois critérios devem ser atendidos: o processo deve ter a capacidade de realizar a separação desejada e deve ser capaz de realizá-la de maneira economicamente viável (MULDER, 1996).

O primeiro critério é técnico e tem relação com as características dos componentes da mistura e com a forma como é realizada a separação pelo processo escolhido. A filtração clássica, por exemplo, é um processo adequado para separar a água do mar da areia, visto que estes componentes têm tamanhos diferentes. No entanto, esse mesmo processo não é adequado para dessalinizar a água, pois a água e os sais possuem tamanhos muito similares, sendo necessário outro tipo de processo, como a destilação, para realizar esta separação específica (KING, 1980; MULDER, 1996).

Já o segundo critério é muito mais complexo e leva em consideração o valor do produto já separado, o custo para realizar a separação e até mesmo questões ambientais e políticas. Por exemplo, em muitos países a água doce é um produto de baixo valor e a obtenção da mesma a partir da destilação de água do mar pode ser considerada inadequada economicamente, visto que esse processo de separação consome uma quantidade considerável de energia, o que aumenta seu custo de produção. No entanto, em lugares onde há escassez de água, o valor do produto é muito maior e, assim, esse processo pode ser considerado adequado economicamente (MULDER, 1996).

Diversos são os processos utilizados para se realizar a separação de misturas homogêneas e heterogêneas. Dentre os processos de separação clássicos, além dos dois já citados, filtração e destilação, podemos mencionar ainda a cristalização, a decantação, a centrifugação, a flotação, a extração por solventes, entre tantos outros (KING, 1980; MULDER, 1996).

Frequentemente, o processo de separação pode ser a principal operação em uma unidade de produção. Na indústria do petróleo, por exemplo, a destilação é a principal operação unitária de todo o processo e, segundo King, 1980, os equipamentos de unidades de separação representam de 50% a 90% do capital de investimento dessa indústria.

Dada a grande importância desses processos e o alto custo que eles podem representar na cadeia de produção, diversos estudos são direcionados ao melhoramento dos processos de separação já existentes e também ao desenvolvimento de novos. Nas últimas décadas, um novo tipo de processo de separação começou se expandir como uma alternativa aos processos clássicos: os processos de separação por membranas.

Nesta classe de processo, uma fina interface, a membrana, age como o instrumento responsável pela separação entre os compostos da mistura. Um esquema comumente utilizado para representar um processo de separação com membranas é apresentado na figura 2.17 e mostra uma mistura sendo dividida em duas correntes distintas, uma denominada “permeado” e outra denominada “retido”. Na corrente permeado, encontram-se as espécies químicas que foram capazes de atravessar a membrana. Já a outra corrente é composta por aquelas espécies que cujo transporte através da membrana não foi possível, isto é, que foram retidas pela membrana. Caso a espécie de interesse seja retida pela membrana, esta corrente também pode ser chamada de “concentrado”, uma vez que há, então, a remoção de espécies que antes diluíam o composto químico de interesse.

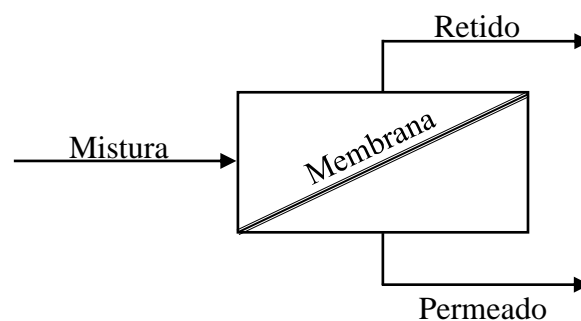


Figura 2.17: Esquema de um processo de separação com membrana.

Atualmente, os processos de separação com membranas já são utilizados nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica e também na área médica e no tratamento de águas e, frequentemente, são utilizados em combinação com processos de separação clássicos, de modo a otimizar a separação como um todo. O fracionamento do ar para produção de gás inerte e oxigênio, a desidratação do etanol, a dessalinização da água, o tratamento de esgotos municipais, a separação entre água e óleo e até mesmo a hemodiálise são exemplos de aplicações dos processos de separação por membranas (MULDER, 1996; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Um dos grandes benefícios na utilização destes processos está na economia de energia utilizada para realizar a separação desejada, uma vez que, geralmente, a mesma ocorre sem que haja uma mudança de fase. Além disso, os processos de separação com membranas apresentam grande seletividade, possibilitam a separação de substâncias sensíveis ao calor e possuem simples escalonamento e operação. (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Dentre os processos de separação por membranas existentes, encontram-se a microfiltração, a ultrafiltração, a eletrodialise, a osmose inversa, a pervaporação e a permeação de gases, entre outros. Uma das características que distinguem esses processos entre si é justamente a membrana utilizada em cada um deles.

2.6.1 Membranas

Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006), uma membrana pode ser definida como:

“(...) uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. ”

As membranas começaram a ser estudadas durante o século XVIII e o primeiro estudo de que se tem conhecimento é de 1748, no qual Jean-Antoine Nollet, um abade e físico francês, criou o termo “osmose” para descrever o processo de permeação da água através de uma bexiga de porco. Durante o século seguinte e no início do século XX as membranas foram utilizadas apenas em laboratórios, como ferramentas para o desenvolvimento de teorias físico-químicas. Em 1930, processos como a microfiltração e

a diálise já eram utilizados em pequena escala, mas foi somente na década de 50 em que os processos de separação com membranas ganharam mais destaque e começaram a ser utilizados em escala industrial. Desde então, diversos estudos têm sido feitos para melhorar a eficiência dos processos de separação por membranas e torná-los mais competitivos com os processos de separação clássicos (MULDER, 1996; BAKER, 2004; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

De modo a simplificar o estudo das membranas, é comum agrupá-las e classificá-las de acordo com as suas características. Uma das maneiras de classificar as membranas é em função da sua origem, separando-as em dois grandes grupos: biológicas ou sintéticas (MULDER, 1996).

As membranas biológicas são constituídas principalmente por fosfolipídios e podem ser subdivididas em membranas vivas ou não-vivas, sendo as membranas vivas essenciais para a vida na Terra e as não-vivas de grande importância para processos de separação nas áreas da medicina e da biomedicina. Como exemplos de membranas biológicas vivas, podemos citar a membrana plasmática e a pele, o maior órgão do corpo humano. Lipossomas artificiais, utilizados como sistemas de liberação controlada de medicamentos, são exemplos de membranas biológicas não-vivas (MULDER, 1996).

As membranas sintéticas orgânicas, por sua vez, são as mais utilizadas em processos de separação com membranas e, geralmente, são produzidas a partir dos mais variados materiais poliméricos, sendo chamadas de membranas sintéticas orgânicas, ou membranas poliméricas. Poli(éter-imida), poli(sulfona), poli(acrilonitrila) e poli(uretano) são exemplos de materiais utilizados na produção de membranas poliméricas (MULDER, 1996; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Existem ainda as membranas sintéticas inorgânicas, que são produzidas a partir de materiais não-poliméricos, como metais ou cerâmicas. Em função dos materiais que constituem as membranas inorgânicas, as mesmas possuem maior estabilidade térmica e química que as membranas poliméricas. Além disso, comparando-se as duas classes de membranas sintéticas, tem-se que as membranas inorgânicas apresentam maiores vida útil e facilidade de limpeza que as membranas sintéticas orgânicas, porém, também costumam ter um custo mais elevado, de modo que, atualmente, as membranas poliméricas dominam o mercado das membranas sintéticas (MULDER, 1996; BAKER, 2004; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

As membranas sintéticas podem ainda ser classificadas de acordo a morfologia, ou estrutura, das mesmas, sendo denominadas de densas ou porosas. A estrutura da

membrana é o fator determinante para o mecanismo pelo qual se dá a separação entre os compostos, e, portanto, define a aplicação mais adequada da mesma (MULDER, 1996; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

As membranas porosas possuem uma estrutura cheia de poros de diâmetros muito pequenos, da casa de micro a nanômetros, distribuídos aleatoriamente na superfície da membrana. Essas membranas podem ser isotrópicas, isto é, completamente uniformes em relação à composição e à estrutura ao longo de sua espessura, ou anisotrópicas, com características morfológicas variadas ao longo da espessura (BAKER, 2004; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Esquemas representando membranas porosas isotrópicas e anisotrópicas são apresentadas na figura 2.18.



Figura 2.18: Morfologia de membranas porosas. Adaptado de Habert, Borges e Nobrega, 2006.

A separação promovida pelas membranas porosas é baseada na discriminação entre os tamanhos das partículas da mistura: apenas as partículas menores que os poros são capazes de permear a membrana, enquanto todas as partículas maiores que os maiores poros são rejeitadas completamente. Microfiltração e ultrafiltração são exemplos de processos que utilizam membranas porosas para a realização da separação de compostos (BAKER, 2004; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

Já as membranas densas, ou não porosas, apresentam um filme denso e, assim como as membranas porosas, podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. No caso das membranas densas isotrópicas, toda a espessura da membrana é densa, enquanto as anisotrópicas apresentam um filme denso extremamente fino, chamado de pele, suportado por uma estrutura porosa. Quando os materiais da pele densa e do suporte poroso são os mesmos, a membrana densa anisotrópica é chamada de integral e, quando os materiais são diferentes, trata-se de uma membrana anisotrópica composta (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). A figura 2.19 exhibe representações dos tipos de morfologia existentes das membranas densas.

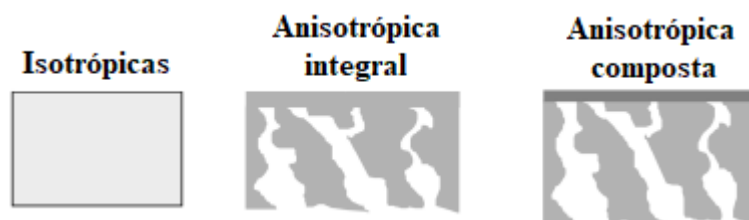


Figura 2.19: Morfologia de membranas densas. Adaptado de Habert, Borges e Nobrega, 2006.

O desenvolvimento das membranas densas anisotrópicas foi de grande importância para o uso industrial das membranas em processos de separação, justamente pela estrutura da mesma. Isso porque a taxa de transporte de uma espécie através da membrana é inversamente proporcional à espessura da mesma e, portanto, é desejável que as membranas sejam tão finas quanto for possível, de modo a maximizar o fluxo de permeado da mesma. No entanto, membranas densas muito finas se tornam demasiado frágeis, dificultando o manuseio das mesmas. O grande diferencial das membranas densas do tipo anisotrópicas em relação às densas isotrópicas está justamente na camada porosa presente, que serve apenas como suporte e dá resistência mecânica à membrana, tornando possível a utilização de filmes densos ainda mais finos (MULDER, 1996; BAKER, 2004; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A separação realizada pelas membranas densas se dá em função da diferença entre as taxas de transporte dos compostos da mistura através da membrana, sendo essa taxa definida pela solubilidade e/ou pela difusividade destes compostos no material que constitui a membrana. Ou seja, no caso das membranas densas, as características intrínsecas do material polimérico que constitui a membrana determinam a extensão da sua permeabilidade e da sua capacidade seletiva. A pervaporação e a permeação de gases são exemplos de processos que utilizam membranas densas para a efetuação da separação entre compostos de uma mistura (MULDER, 1996; BAKER, 2004).

A solubilidade de diferentes espécies em uma membrana está fortemente relacionada à similaridade entre as estruturas químicas dos compostos da mistura e do polímero que constitui a membrana. Para identificar o comportamento de diferentes compostos, Hildebrand propôs o termo “parâmetro de solubilidade” (δ) e o definiu em função da energia coesiva (E_{coh}) e do volume molar (V), como pode ser observado na equação 2.1 (VAN KREVELEN, TE NIJENHUIS, 2009).

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} \quad \text{Equação 2.1}$$

Para líquidos de baixo peso molecular, a energia coesiva pode ser calculada a partir do calor molar de evaporação (ΔH_{vap}), conforme apresentado na equação 2.2.

$$E_{coh} = \Delta H_{vap} - P\Delta V \approx \Delta H_{vap} - RT \quad \text{Equação 2.2}$$

No entanto, como polímeros não podem ser vaporizados, métodos indiretos são utilizados para determinar a energia coesiva dos mesmos, através de experimentos de dissolução dos materiais poliméricos em líquidos com energias coesivas conhecidas, por exemplo. Valores de energia coesiva de diferentes polímeros podem ser encontrados na literatura ou podem ser estimados por diversos métodos que se baseiam na adição de grupos para prever a energia coesiva de diferentes substâncias (VAN KREVELEN, TE NIJENHUIS, 2009).

A influência dos parâmetros de solubilidade sobre a mistura entre solventes e polímeros pode ser estudada pela termodinâmica do processo de dissolução. A partir da Segunda Lei da Termodinâmica, tem-se que, para que um processo seja espontâneo, isto é, ocorra sem a adição de energia externa, é necessário que a energia livre de Gibbs (ΔG), definida pela equação 2.3, seja menor que zero.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 2.3}$$

Ao analisar um processo de mistura, conclui-se que duas substâncias serão solúveis entre si se a energia livre de mistura (ΔG_m) for negativa. Uma vez que a entropia de mistura (ΔS_m) geralmente é positiva, então o valor da entalpia de mistura (ΔH_m) deve ser menor que o produto $T\Delta S_m$ para que a dissolução espontânea seja possível (VAN KREVELEN, TE NIJENHUIS, 2009).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação 2.4}$$

Segundo Hildebrand, a entalpia de mistura pode ser calculada a partir dos parâmetros de solubilidade, conforme apresentado na equação 2.5, na qual Δh_m é a entalpia de mistura por unidade de volume, V_S é o volume molar do solvente, φ_1 e φ_2 são as frações volumétricas das espécies 1 e 2 e, δ_1 e δ_2 , seus respectivos parâmetros de solubilidade.

$$\Delta h_m = \frac{\Delta H_m}{V_S} = \varphi_1\varphi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Equação 2.5}$$

Observando a equação 2.5, nota-se então que, quanto menor for a diferença entre os parâmetros de solubilidade das espécies estudadas, menor será a entalpia de mistura e, conseqüentemente, será mais provável que ocorra a dissolução das espécies.

A expressão proposta por Hildebrand para determinar a entalpia de mistura leva em consideração apenas as forças dispersivas, porém, para muitos líquidos e polímeros amorfos, a energia coesiva depende também das interações polares e das ligações de hidrogênio e, portanto, deve ser definida como uma combinação dos três tipos de forças de interação (VAN KREVELEN, TE NIJENHUIS, 2009). Desta maneira, a equação 2.5 pode ser reescrita em função das diferentes contribuições, conforme apresentado na equação 2.8.

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h \quad \text{Equação 2.6}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Equação 2.7}$$

$$\Delta h_m = \varphi_1 \varphi_2 \left[(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \right] \quad \text{Equação 2.8}$$

Nas equações 2.6, 2.7 e 2.8, os subscritos *d*, *p* e *h* representam as contribuições das forças dispersiva e polar e das ligações de hidrogênio, respectivamente. Como os valores de δ_d , δ_p e δ_h não podem ser obtidos diretamente, diferentes métodos podem ser utilizados para determiná-los. Um destes métodos, proposto por Hoftyzer e Van Krevelen em 1976, faz uso de contribuições de grupos de compostos cujos parâmetros já são conhecidos e tabelados, para prever os parâmetros de solubilidade das substâncias cujos termos de contribuição não são conhecidos.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \text{Equação 2.9}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \text{Equação 2.10}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum F_{hi}}}{V} \quad \text{Equação 2.11}$$

Os parâmetros de solubilidade δ , δ_d , δ_p e δ_h têm sido utilizados para elaborar diagramas que representam a interação entre polímeros e solventes, de modo a prever a solubilidade de diferentes solventes em um determinado polímero. Nestes diagramas, é

analisada a distância entre solventes e polímero de modo que, quanto menor a distância entre os pontos, mais provável é que a dissolução ocorra.

Outra forma de prever se a dissolução entre uma espécie solvente e um polímero ocorrerá foi proposta por Flory-Huggins, que introduziu um parâmetro de interação entre polímero e solvente chamado parâmetro de Flory-Huggins (χ) (VAN KREVELEN, TE NIJENHUIS, 2009).

Segundo Flory-Huggins, a entalpia e a entropia de mistura podem ser calculadas pelas equações 2.12 e 2.13, nas quais x é o grau de polimerização, n é o número de mols de solvente e de unidades monoméricas e φ_S e φ_P são as frações volumétricas do solvente e do polímero, respectivamente.

$$\Delta H_m = nRT\chi\varphi_S\varphi_P \quad \text{Equação 2.12}$$

$$T\Delta S_m = nRT \left(\frac{\varphi_P}{x} \ln \varphi_P + \varphi_S \ln \varphi_S \right) \quad \text{Equação 2.13}$$

O parâmetro de interação entre solvente e polímero é considerado como a soma dos componentes entálpico (χ_H) e entrópico (χ_S) da interação entre os compostos.

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad \text{Equação 2.14}$$

Enquanto a parcela entálpica pode ser calculada a partir dos parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, a contribuição entrópica é frequentemente considerada constante e, para sistemas apolares, o valor de 0,34 é comumente utilizado. Sendo assim, a equação 2.14 pode ser aproximada por:

$$\chi \approx 0,34 + \frac{V_S}{RT} (\delta_P - \delta_S)^2 \quad \text{Equação 2.15}$$

De acordo com a teoria de Flory-Huggins, a dissolução de um polímero de alto peso molecular em um solvente só é possível se $\chi \leq 0,5$. Valores de parâmetros de interação superiores a 0,5 podem indicar que a espécie solvente e o polímero são imiscíveis, enquanto valores muito inferiores a 0,5 podem indicar que o polímero será excessivamente solúvel no solvente.

Apesar de essencial para que uma membrana seja capaz de separar uma determinada espécie, somente a solubilidade dessa espécie no polímero que constitui a membrana não é suficiente para haja o transporte dessa espécie através da membrana. Isso porque, independente da membrana ser densa ou porosa, para que o transporte de uma

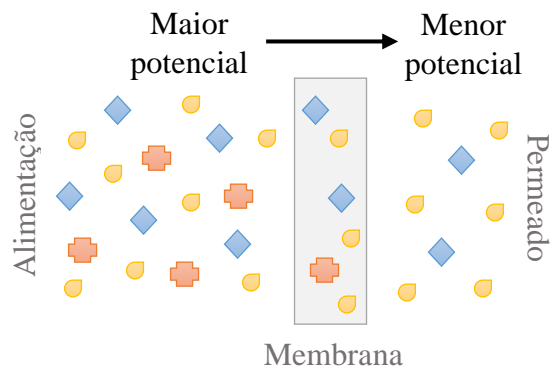
determinada espécie através dela ocorra é necessária a ação de uma força motriz sobre a espécie. Essa força motriz é gerada devido à existência de um gradiente de potencial através da membrana ($\partial X/\partial z$) e, nos processos comerciais de separação com membranas, os dois principais gradientes utilizados são os de potencial elétrico (E) e de potencial químico (μ), o último podendo ser expresso ainda como gradientes de pressão (P), de concentração (C) ou de pressão parcial (p), em função da maior parte destes processos ocorrem a temperaturas (T) constantes (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). A tabela 2.3 apresenta diferentes processos de separação por membranas, o estado das fases em contato com as faces da membrana e as forças motrizes utilizados nos mesmos.

Tabela 2.3: Forças motrizes atuantes em diferentes processos de separação com membranas. Adaptado de Mulder, 1996.

Processos de separação com membranas	Fase 1	Fase 2	Força motriz
Microfiltração	L	L	$\partial P/\partial z$
Ultrafiltração	L	L	$\partial P/\partial z$
Nanofiltração	L	L	$\partial P/\partial z$
Osmose reversa	L	L	$\partial P/\partial z$
Permeação de gás	G	G	$\partial p/\partial z$
Pervaporação	L	G	$\partial p/\partial z$
Eletrodialise	L	L	$\partial E/\partial z$
Dialise	L	L	$\partial C/\partial z$
Contactores de membranas	L	L	$\partial C/\partial z$
	G	L	$\partial C/\partial z$ ou $\partial p/\partial z$
	L	G	$\partial C/\partial z$ ou $\partial p/\partial z$
Destilação por membrana	L	L	$\partial T/\partial z$

No caso do transporte passivo da espécie através da membrana, como ocorre na maior parte dos processos de separação com membranas, as espécies passam da região de maior potencial para a região de menor potencial, conforme exibido na figura 2.20 (MULDER, 1996).

Figura 2.20: Representação do transporte passivo de espécies através da membrana



A equação 2.16 representa a força motriz (F) em ação na espécie que atravessa a membrana através de transporte passivo, com o gradiente de potencial ($\partial X/\partial z$) sendo aproximado pela diferença de potencial (ΔX) através da espessura da membrana (l).

$$F = - \frac{\partial X}{\partial z} \cong - \frac{\Delta X}{l} \quad \text{Equação 2.16}$$

Se mantida constante a força motriz, haverá um fluxo (J) constante através da membrana, após alcançado o estado estacionário. O fluxo gerado é proporcional à força motriz atuante, como mostrado na equação 2.17, na o qual fator de proporcionalidade é expresso por a (MULDER, 1996).

$$J = a * F \quad \text{Equação 2.17}$$

Existem variações da equação 2.17 e estas são utilizadas para descrever o transporte de massa e também o fluxo elétrico, de calor, de volume e de momento. A Lei de Fick, por exemplo, é uma dessas variações. Apresentada na equação 2.18, essa lei descreve o fluxo difusivo através de uma membrana, que é o tipo de fluxo observado em membranas densas (BAKER, 2004; MULDER, 1996). Na equação a seguir, para uma dada espécie i , J_i é o fluxo, a força motriz é o gradiente de concentração ($\partial C_i/\partial z$) e D_i é o fator de proporcionalidade, aqui chamado de coeficiente de difusão.

$$J_i = - D_i * \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad \text{Equação 2.18}$$

O fluxo de uma espécie através da membrana pode ser convectivo e/ou difusivo, dependendo da força motriz aplicada e do tipo de morfologia da membrana utilizada. Por exemplo: no processo de microfiltração, no qual se utilizam membranas porosas e o

gradiente de pressão é a força motriz atuante, o transporte de determinada espécie através da membrana ocorre pelo mecanismo de convecção; já na pervaporação são utilizadas membranas densas e por isso, independente da força motriz em ação, o fluxo de espécies através da membrana sempre ocorrerá pelo mecanismo de difusão, pois a membrana não possui poros próximos à sua superfície de contato com a mistura de modo à possibilitar o transporte convectivo (BAKER, 2004; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O fluxo permeado é um dos parâmetros utilizados para caracterizar os processos de separação com membranas. Na prática, o fluxo é calculado pela quantidade de permeado (Q) capaz de atravessar uma determinada área da membrana (A), em um período de tempo definido (t), conforme exibido na equação 2.19.

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \quad \text{Equação 2.19}$$

A partir do fluxo pode-se ainda obter a permeabilidade (Pm) da membrana, multiplicando o fluxo de permeado (J) pela espessura da membrana (l), conforme apresentado na equação 2.20. Esse parâmetro permite comparar melhor os fluxos de permeado obtidos por diferentes membranas, uma vez que, desta maneira, o fluxo é normalizado pela espessura de cada membrana.

$$Pm = J \cdot l = \frac{Q}{A \cdot t} \cdot l \quad \text{Equação 2.20}$$

Outro parâmetro utilizado para caracterizar um processo de separação por membrana é a capacidade seletiva, ou seletividade, da membrana, cuja forma de cálculo pode variar de acordo com o tipo do processo e será descrita na próxima seção (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Para a realização do presente estudo, no qual se deseja separar aromáticos e alifáticos, é necessário fazer uso de uma membrana densa, visto que essas espécies químicas possuem tamanhos muito similares e, portanto, o uso de membranas porosas seria ineficiente. Além disso, a mistura de aromáticos e alifáticos utilizada, a nafta, encontra-se no estado líquido e, portanto, o processo de separação com membranas adequado para esta separação é a pervaporação.

2.7 Pervaporação

Conforme dito anteriormente, a pervaporação é um processo de separação no qual utilizam-se membranas densas, isotrópicas ou anisotrópicas, para a separação de componentes de uma mistura líquida homogênea.

Neste processo, a mistura líquida que se deseja separar é posta em contato com uma das faces da membrana e, uma vez que os componentes da mistura permeiam a mesma, eles passam do estado líquido para o estado vapor e o permeado é, então, recolhido na outra face da membrana na forma de vapor, sendo posteriormente condensado. Portanto, trata-se de um processo que envolve não só a transferência de massa, mas também a transferência de calor, o que torna a pervaporação o único processo de separação com membranas no qual ocorre a mudança de fase. Assim, para que a separação por pervaporação possa de fato ocorrer, não basta que determinadas espécies sejam capazes de atravessar a membrana, é preciso também que o calor latente de vaporização das espécies permeantes seja fornecido (MULDER, 1996; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O transporte das espécies através da membrana, na pervaporação, ocorre em três etapas sucessivas: primeiro, há a sorção seletiva dos componentes da solução de alimentação na superfície da membrana; em seguida, as moléculas que se sorveram na membrana se difundem através da espessura da mesma e então, por último, há a dessorção dos componentes do lado do permeado. Neste mecanismo de transporte, admite-se que a difusão das moléculas dentro da membrana é a etapa limitante do processo (MULDER, 1996; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A força motriz responsável pelo transporte através da membrana é o gradiente de potencial químico ($\partial\mu/\partial z$), gerado pela diferença de pressão de vapor parcial entre a solução de alimentação e o vapor permeado. Essa diferença de pressão parcial pode ser obtida através da passagem de gás inerte não condensável do lado da membrana por onde se retira o permeado, através da utilização de uma bomba de vácuo para manutenção de baixas pressões no lado do permeado, ou ainda, pela aplicação de um gradiente de temperatura entre a alimentação e o permeado (BAKER, 2004; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006; MULDER, 1996). A figura 2.21 apresenta alguns esquemas de operação possíveis para o processo de pervaporação.

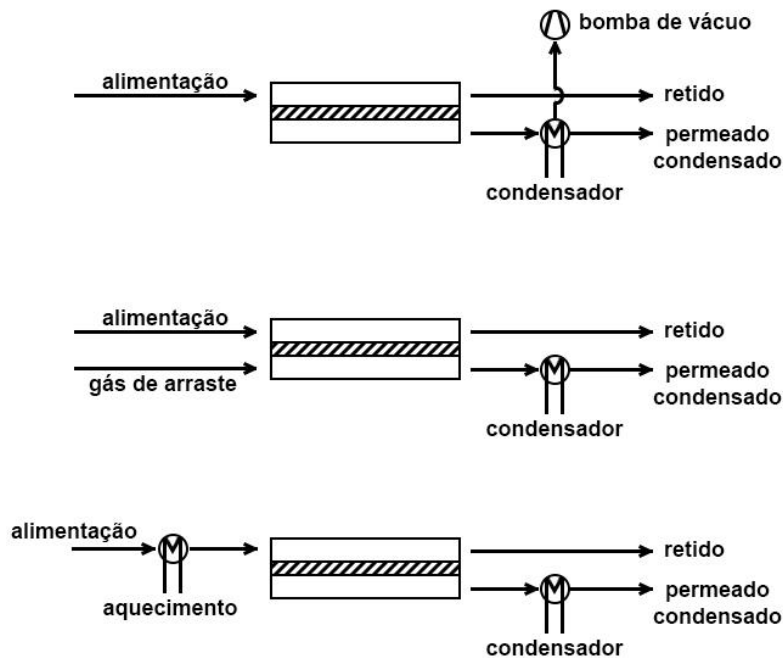


Figura 2.21: Diferentes maneiras de obter-se o gradiente de pressão de vapor parcial

Além da existência de uma força motriz e do fornecimento de calor suficiente para a vaporização das espécies permeantes, é necessário, para a realização do processo de pervaporação, que a mistura da alimentação seja compatível com o material que constitui a membrana, para que a mesma não seja degradada pela mistura. No mais, para que a separação seja bem-sucedida, é preciso haver uma certa afinidade entre a membrana polimérica e as espécies que se deseja separar, para que estas consigam se sorver e se difundir na membrana. No entanto, se essa afinidade for muito grande, ela pode ser prejudicial à separação e, em casos extremos, até levar à dissolução da membrana. Isso acontece porque, quanto maior a afinidade do composto pela membrana, maior será a quantidade desse composto que se sorverá na membrana, o que ocasiona em um aumento no volume da matriz polimérica. Esse inchamento da membrana faz com que sua capacidade de distinguir os componentes seja reduzida, de modo que, enquanto o fluxo dos permeantes aumenta, compostos que não deveriam permear a membrana, ou pelo menos, permear em pequenas quantidades, terão maior facilidade de passar, gerando uma perda na seletividade da membrana (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Outro fator que pode interferir na capacidade de separação de uma membrana é a temperatura de operação utilizada durante o processo. Conforme se aumenta a temperatura à qual a membrana é exposta, as cadeias poliméricas que constituem a mesma passam a ter maior mobilidade espacial, o que facilita o transporte de espécies químicas

através da membrana, aumentando, assim, o fluxo de permeado e diminuindo a sua seletividade (MULDER, 1996; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A capacidade seletiva do processo de pervaporação pode ser expressa de duas maneiras: pelo fator de seletividade (α) e pelo fator de enriquecimento (β). As expressões para o cálculo dos fatores de seletividade e enriquecimento são apresentadas pelas equações 2.21 e 2.22, respectivamente.

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad \text{Equação 2.21}$$

$$\beta_A = \frac{Y_A}{X_A} \quad \text{Equação 2.22}$$

Na equação 2.21, $\alpha_{A/B}$ é a seletividade do composto A em relação ao composto B e na equação 2.22, β_A é o fator de enriquecimento para um dado composto A . Em ambas as equações, Y e X representam as concentrações de um dado composto no permeado e na alimentação, respectivamente. Enquanto a seletividade analisa a preferência pela permeação de determinada espécie em detrimento de outra, o fator de enriquecimento indica em quantas vezes há um aumento ou diminuição da concentração de determinada espécie no permeado.

Atualmente, existem três linhas de aplicação do processo de pervaporação. O principal uso deste processo tem sido a desidratação de solventes orgânicos, utilizando-se membranas hidrofílicas para a remoção da água. Como misturas de água e compostos orgânicos, como água e etanol, frequentemente levam à formação de azeótropos, a pervaporação torna-se uma ótima alternativa, visto que essas misturas são muito difíceis de serem separadas pelos processos clássicos de separação. Outro uso da pervaporação é a recuperação de solventes orgânicos ou remoção de contaminantes de efluentes aquosos, nas quais se utilizam membranas hidrofóbicas/organofílicas para a recuperação/remoção de compostos orgânicos. Por fim, a pervaporação é utilizada ainda em separações orgânico-orgânico, sendo hoje a aplicação mais desafiadora e menos desenvolvida deste processo. Incluídas nas separações orgânico-orgânico encontram-se a separação entre espécies polares e apolares, como metanol e tolueno, a separação entre aromáticos e alifáticos, como benzeno e n-heptano, e a separação de isômeros, como xilenos (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006; ONG *et al*, 2016).

Para a separação entre aromáticos e alifáticos, o foco do presente trabalho, diversos estudos têm sido feitos para desenvolver membranas capazes de realizar essa separação de maneira viável técnica e economicamente. Alguns desses trabalhos e os resultados obtidos nos mesmos serão apresentados a seguir, bem como as membranas utilizadas e as misturas de aromáticos e alifáticos estudadas em cada um deles.

Membranas de poli(imida) contendo grupamento sulfonila foram utilizadas para avaliar a separação de misturas binárias de aromáticos e alifáticos através da pervaporação. Avaliou-se também o uso destas membranas para a separação de uma mistura contendo benzeno, tolueno, n-hexano, n-octano e iso-octano, a 80°C. Para o estudo da separação da mistura de 5 componentes, obteve-se uma permeabilidade igual a $1,25 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e uma seletividade aos aromáticos, frente aos alifáticos, igual a 18 (HAO *et al*, 1997).

Diferentes membranas de copoli(imida), desta vez contendo grupamento etinil, foram testadas para a separação entre benzeno e ciclohexano. A 70°C e com concentrações de benzeno que variavam de 50 a 60% em massa, obtiveram-se permeabilidades que variaram de 1,5 a $11,0 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e seletividades ao benzeno que variaram de 6,8 a 21. Ainda no mesmo estudo, avaliou-se a pervaporação utilizando-se uma membrana de copoli(imida) com grupamento etinil e 10% em massa de tetracianoetileno (TCNE) disperso na matriz polimérica e, para uma mistura contendo 1:1 de benzeno e ciclohexano, obteve-se uma permeabilidade igual a $0,44 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e uma seletividade igual a 48, indicando que a adição à matriz polimérica da substância receptora de elétrons, no caso o TCNE, aumentou a seletividade da membrana ao benzeno frente ao ciclohexano (FANG *et al*, 1999).

Além das membranas de poli(imidas), membranas de poli(metacrilato de glicidila) foram produzidas sobre um filme poroso de poli(etileno), sob diferentes condições de polimerização, e foram testadas para a separação, a 70°C, de uma mistura de benzeno e ciclohexano, contendo 60% em massa do aromático. Neste estudo foram obtidas permeabilidades que variaram de 1,56 a $13,32 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e seletividades ao aromático estudado que variaram de 13,3 a 23,0, de acordo com as condições de polimerização utilizadas na produção de cada membrana (WANG *et al*, 1999).

A separação de benzeno e ciclohexano através da pervaporação também foi estudada utilizando-se membranas de poli(amidas aromáticas), produzidas a partir de diferentes combinações de diaminas e diácidos aromáticos. Nos ensaios realizados neste trabalho, utilizou-se uma mistura 1:1 de aromático e alifático e uma temperatura igual a

50°C e obteve-se permeabilidades que variaram de 4,1 a 29,4 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e seletividades ao benzeno que variaram de 4,0 a 7,4 (WANG *et al*, 2001).

Já a separação por pervaporação de uma mistura de tolueno e n-heptano foi estudada utilizando-se membranas de poli(uretano) com ligações cruzadas, de base éter e base éster. Em um dos ensaios realizados neste estudo, para uma mistura contendo 50% em massa de tolueno e em uma pervaporação realizada a 50°C, obteve-se uma permeabilidade igual a 15 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e uma seletividade ao tolueno igual a 9 (ROIZARD, NILLY e LOCHON, 2001).

As membranas de poli(uretano) também foram utilizadas no estudo da separação por pervaporação de misturas sintéticas contendo benzeno, tolueno, m-xileno, n-pentano, n-hexano, ciclohexano e iso-octano. Os ensaios foram realizados a 25°C e neles foram obtidos fluxos de permeado de 0,02 a 0,45 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e enriquecimentos de aromáticos de 1 a 5, para diferentes concentrações de aromáticos e alifáticos (CUNHA *et al*, 2002).

No mesmo período, diferentes membranas reticuladas de poli(acrilato de n-alquila) foram produzidas e testadas para separar, a 100°C, uma mistura de 1:1 de tolueno e i-octano e apresentaram seletividades que variaram 2,5 a 13 e permeabilidades que variaram de 20 a 1000 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, de acordo com o grupamento n-alquila utilizado para a produção das membranas (MATSUI e PAUL, 2002 e 2003).

Utilizando-se membranas de ultrafiltração de poli(acrilonitrila) como suporte, foram produzidas diferentes membranas a partir de diversos monômeros de metacrilatos, acrilatos e vinilatos e estas membranas foram utilizadas para o estudo da separação entre aromáticos e alifáticos, a 80°C. Para uma mistura binária de tolueno e n-heptano, seletividades entre 4 e 8,5 e permeabilidades entre 0,9 e 15,0 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ foram obtidas para as diferentes membranas produzidas. Já para uma mistura sintética contendo benzeno, tolueno, n-hexano, n-octano e ciclohexano, obteve-se uma seletividade próxima a 5 para os aromáticos, frente aos demais compostos da mistura, e uma permeabilidade de cerca de 0,7 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (FRAHN *et al*, 2004).

Membranas baseadas em diversos polieletrólitos foram produzidas e testadas com misturas binárias, a 50°C, contendo tolueno e n-heptano ou benzeno e ciclohexano. Nestes testes foram encontrados fluxos que variaram de 0,04 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 12,3 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e seletividades que variaram de 1,1 a 7,5. Analisou-se ainda uma mistura contendo benzeno, tolueno, n-hexano, n-octano e ciclohexano, também a 50°C e, para ela, obteve-se um fluxo total de 1,4 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e um enriquecimento de benzeno próximo a 3, enquanto o enriquecimento do tolueno foi próximo a 2. Em todos os experimentos

realizados nesse estudo, observou-se que, para as membranas desenvolvidas, o benzeno possuía maiores taxas de permeação que o tolueno (SCHWARZ e MALSCH, 2005).

A separação por pervaporação de uma mistura de aromáticos e alifáticos, constituída por trimetilbenzeno, naftaleno, fenantreno, n-hexadecano e decalina, foi analisada utilizando-se diferentes membranas reticuladas de copoli(imida). Neste trabalho, foram obtidas permeabilidades de $5,8 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 100°C e $12,4 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 150°C e enriquecimento de aromáticos iguais a 2,28 e 1,68, respectivamente (KATARZYNSKI e STAUDT-BICKEL, 2006).

Membranas baseadas em poli(etilenoglicol dimetacrilato) e em acrilato de ciclodextrina foram utilizadas na separação de misturas contendo tolueno e ciclohexano a 60°C e, para uma concentração inicial de 10% em massa do aromático, obteve-se uma seletividade igual a 14 e uma permeabilidade igual a $0,3 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (RÖLLING, LAMERS e STAUDT, 2010).

Membranas de poli(imidas) e de poli(benzoxazol) foram produzidas e testadas a 80°C para misturas contendo tolueno ou benzeno e n-heptano. Para as misturas contendo tolueno, as permeabilidades das diferentes membranas produzidas variaram de 0,05 a $19,5 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e as seletividades foram de 1,4 a 8,1. Já para as misturas contendo benzeno, foram obtidas permeabilidades de 9,57 a $87,6 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e seletividades de 2,8 a 6,0 (RIBEIRO *et al*, em 2012).

As membranas de poli(uretano) voltaram a ser estudadas, desta vez com carvão ativado disperso na matriz polimérica, com o intuito de avaliar a remoção de compostos sulfurados de uma mistura orgânica por pervaporação. Em um dos ensaios realizados, utilizou-se uma nafta sintética, contendo 2-metil-tiofeno, tolueno, ciclohexano, i-octano, n-octano e 1-hexeno, e três temperaturas de operação – 23°C , 40°C e 60°C – de modo a verificar a eficiência do processo de pervaporação. O maior fluxo normalizado de permeado encontrado foi igual a $0,164 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, para uma temperatura de operação de 60°C . Os fatores de enriquecimento das espécies alifáticas permaneceram iguais ou inferiores a 1 em todas as temperaturas, enquanto o enriquecimento obtido para o tolueno permaneceu acima de 1, chegando a 1,8 à 60°C , o que mostra que membranas de poli(uretano) com carvão ativado são seletivas aos aromáticos frente aos alifáticos, ao menos em relação às espécies estudadas no ensaio (AMARAL, 2014).

Membranas de poli(éter-bloco-amida) (PEBA) foram produzidas sobre uma membrana cerâmica e utilizadas para avaliar a separação por pervaporação de mistura 1:1 de tolueno e n-heptano. Neste estudo, de acordo com as condições utilizadas para produzir

as membranas, obtiveram-se seletividades ao tolueno que variaram de 2,2 a 4,6 e permeabilidades que variaram de 0,08 a 0,34 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (WU *et al*, 2015).

A separação de uma mistura de tolueno e i-octano através da pervaporação foi avaliada utilizando-se membranas de matriz mista de poli(álcool vinílico) (PVA) e óxido de grafeno. Neste estudo, foram encontradas seletividades que variaram de 1,93 a 8,93 e fluxos de permeado que variaram de 0,053 a 0,229 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, de acordo com a quantidade de óxido de grafeno adicionada à matriz polimérica (KHAZAEI *et al*, 2017).

A tabela 2.4 compila as membranas e os principais resultados obtidos nos trabalhos sobre a separação de aromáticos e alifáticos por pervaporação apresentados nesta seção.

Tabela 2. Erro! Use a guia Página Inicial para aplicar 0 ao texto que deverá aparecer aqui. 4:
Trabalhos realizados no campo da separação de aromáticos e alifáticos por pervaporação

Membrana	Mistura	Resultados
Poli(imida) (HAO <i>et al</i> , 1997)	Benzeno, tolueno, n-hexano, n-octano e i-octano	$J\cdot l = 1,25 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{aromáticos}} = 18$
Poli(imida) (FANG <i>et al</i> , 1999)	Benzeno e ciclohexano	$J\cdot l = 1,5 - 11,0 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{benzeno}} = 6,8 - 21$
Poli(imida) c/ TCNE (FANG <i>et al</i> , 1999)	Benzeno e ciclohexano	$J\cdot l = 0,44 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{benzeno}} = 48$
Poli(metacrilato de glicidila) (WANG <i>et al</i> , 1999)	Benzeno e ciclohexano	$J\cdot l = 1,56 - 13,32 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{benzeno}} = 13,3 - 23,0$
Poli(amida aromática) (WANG <i>et al</i> , 2001)	Benzeno e ciclohexano	$J\cdot l = 4,1 - 29,4 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{benzeno}} = 4,0 - 7,4$
Poli(uretano) (ROIZARD, NILLY e LOCHON, 2001)	Tolueno e n-heptano	$J\cdot l = 15 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{tolueno}} = 9$
Poli(uretano) (CUNHA <i>et al</i> , 2002)	Benzeno, tolueno, m-xileno, n-pentano, n-hexano, ciclohexano e i-octano	$J\cdot l = 0,2 - 4,5^a \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ $\beta_{\text{aromáticos}} = 1 - 5$
Poli(acrilato de n- alquila) (MATSUI e PAUL, 2002 e 2003)	Tolueno e i-octano	$J\cdot l = 20 - 1000 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{tolueno}} = 2,5 - 13$

Poli(acrilatos) (FRAHN <i>et al.</i> , 2004)	Tolueno e n-heptano	$J \cdot l = 0,9 - 15,0 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{tolueno}} = 4 - 8,5$
Poli(acrilatos) (FRAHN <i>et al.</i> , 2004)	Benzeno, tolueno, n-hexano, n-octano e ciclohexano	$J \cdot l = 0,7 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{aromáticos}} = 5$
Polieletrólitos (SCHWARZ e MALSCH, 2005)	Tolueno n-heptano ou Benzeno e ciclohexano	$J \cdot l = 0,4 - 123^a \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{aromáticos}} = 1,1 - 7,5$
	Benzeno, tolueno, n-hexano, n-octano e ciclohexano	$J \cdot l = 14^a \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\beta_{\text{benzeno}} = 3$
Poli(imida) (KATARZYNSKI e STAUDT-BICKEL, 2006)	Trimetilbenzeno, naftaleno, fenantreno, n-hexadecano e decalina	$J \cdot l = 12,4 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{aromáticos}} = 1,68$
Poli(etilenoglicol dimetacrilato) e acrilato de ciclodextrina (RÖLLING, LAMERS e STAUDT, 2010)	Tolueno e ciclohexano	$J \cdot l = 0,3 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{tolueno}} = 14$
Poli(imidas) + poli(benzoxazol) (RIBEIRO <i>et al.</i> , 2012)	Benzeno e n-heptano	$J \cdot l = 9,57 - 87,6 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{benzeno}} = 2,8 - 6,0$
	Tolueno e n-heptano	$J \cdot l = 0,05 - 19,5 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{tolueno}} = 1,4 - 8,1$
Poli(uretano) c/ carvão ativado (AMARAL, 2014)	2-metil-tiofeno, tolueno, ciclohexano, i-octano, n-octano e 1-hexeno	$J \cdot l = 0,164 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\beta_{\text{tolueno}} = 1,8$
Poli(éter-bloco-amida) (Wu <i>et al.</i> , 2015)	Tolueno e n-heptano	$J \cdot l = 0,08 - 0,34 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{tolueno}} = 2,2 - 4,6$
Poli(álcool vinílico) c/ óxido de grafeno (KHAZAEI <i>et al.</i> , 2017)	Tolueno e i-octano	$J \cdot l = 0,53 - 2,29^a \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $\alpha_{\text{tolueno}} = 1,93 - 8,93$

^a Foi informado apenas o fluxo de permeado. Para fins de comparação, as permeabilidades foram calculadas considerando-se $l = 10 \mu\text{m}$

Pode-se notar, então, que diversas membranas têm sido desenvolvidas e testadas para a realização da separação entre aromáticos e alifáticos através da pervaporação. No entanto, a maior parte dos estudos analisa apenas a separação de misturas binárias, enquanto alguns chegam a utilizar misturas com mais componentes, mas nenhum avaliou o uso da pervaporação para uma mistura com a complexidade de uma fração do petróleo. Portanto, se faz necessária a realização de ensaios com a nafta real, dada a possível presença de contaminantes e a existência de uma enorme variedade de hidrocarbonetos, condições que são difíceis de serem reproduzidas através de uma nafta sintética.

Para o presente estudo, serão utilizadas uma membrana de poli(dimetilsiloxano) com zeólitas e membranas de poli(uretano), estas últimas com ou sem a adição de carvão ativado, além de uma nafta obtida a partir da destilação do petróleo, como a mistura da qual se deseja remover compostos aromáticos.

A membrana de silicone, ou poli(dimetilsiloxano) (PDMS), é a variedade de membranas hidrofóbicas mais estudada e chega a ser considerada como a membrana de referência para a remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas por meio da pervaporação. A adição de zeólitas ao PDMS dá origem a uma membrana de matriz mista, composta por materiais orgânicos e inorgânicos, combinando, assim, o baixo custo e a facilidade de produção das membranas poliméricas com a maior permeabilidade das zeólitas. Além disso, as zeólitas podem agir como peneiras moleculares e, portanto, podem também aumentar a seletividade da membrana (ONG *et al*, 2016).

Uma membrana comercial de PDMS com zeólitas foi utilizada para remoção de fenol de um efluente aquoso por pervaporação e foi confirmada a sua capacidade para a realização desta separação (KUJAWSKI *et al*, 2004). Como se trata de uma membrana já bem desenvolvida e inclusive produzida comercialmente, sua utilização em uma unidade de processamento de petróleo seria facilitada e, portanto, torna-se interessante averiguar a sua capacidade de separação entre aromáticos e alifáticos.

O poli(uretano), assim como o PDMS, é um material hidrofóbico, e, portanto, apresenta maior afinidade às espécies apolares, como os aromáticos. Já o carvão ativado é um material com alta capacidade de adsorção, sendo muito utilizado na purificação de gases e líquidos e, por isso, é possível que sua adição ao poli(uretano) dê origem a membranas com maior capacidade de adsorção, elevando a permeabilidade das mesmas. A capacidade das membranas de poli(uretano) e de poli(uretano) com carvão ativado em realizar a separação entre aromáticos e alifáticos já foi comprovada em estudos anteriores (CUNHA *et al*, 2002; AMARAL, 2014), porém, os ensaios realizados nestes estudos

utilizaram apenas misturas simples de aromáticos e alifáticos e, portanto, também é interessante averiguar o desempenho destas membranas quando se deseja tratar uma mistura tão complexa como uma fração do petróleo.

Capítulo 3

Metodologia

Para a realização do presente estudo, foi utilizada uma nafta de destilação direta fornecida pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), da Petrobras. Nesta nafta de destilação direta, chamada de agora em diante de Nafta DD, foram realizados dois ensaios de caracterização: destilação atmosférica e composição por cromatografia gasosa. Esses ensaios foram realizados no Cenpes e seguiram as normas ASTMs correspondentes e/ou os padrões internos de execução da Petrobras.

Os ensaios de pervaporação para a remoção de aromáticos foram realizados no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM), e a análise da composição dos permeados foi feita no Cenpes, seguindo a mesma metodologia utilizada para a caracterização da Nafta DD.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de pervaporação, realizaram-se simulações de diferentes cenários para a aplicação da pervaporação, como processo de separação, em uma unidade de refino de petróleo. Os cenários, bem como os parâmetros e as equações utilizadas em cada um deles, serão apresentados neste capítulo.

3.1 Composição por cromatografia gasosa

Esse ensaio foi realizado de acordo com padrão interno de execução da Petrobras. Ele é realizado para determinar o teor de parafinas, naftênicos e aromáticos em naftas de destilação direta, por cromatografia gasosa de alta resolução. Para isso, foi utilizado um cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio e uma

coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 100% metil silicone. A concentração dos hidrocarbonetos presentes, tanto na Nafta DD, quanto nos permeados obtidos, foi obtida pela integração das áreas dos picos obtidos no cromatograma.

3.2 Destilação atmosférica

Esse ensaio foi feito de acordo com a norma ASTM D-86, que descreve o procedimento para a destilação atmosférica de frações de petróleo. Para tal, utilizou-se um destilador automático da marca ISL. Neste ensaio, uma determinada massa de nafta DD foi aquecida gradativamente, até o final da ebulição. O condensado foi recolhido em uma proveta graduada, registrando-se a temperatura referente a determinadas porcentagens volumétricas acumuladas.

3.3 Pervaporação

Para a realização da pervaporação, foram utilizadas membranas planas, densas e de composições variadas, de modo a avaliar a influência do material polimérico na separação entre aromáticos e alifáticos. As membranas estudadas são listadas na tabela 3.1, bem como suas espessuras.

Tabela 3.1: Membranas utilizadas para a realização dos ensaios de pervaporação

Material polimérico da membrana	Espessura (μm)
PDMS + ZSM5 (PERVAP-1070)	10
Poli(uretano)	115
Poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado	130
Poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado	110

As membranas de poli(uretano), com e sem carvão ativado, são membranas densas isotrópicas e suas espessuras foram medidas com o auxílio de um micrômetro, cujos valores médios obtidos são exibidos na tabela 3.1; já a membrana de PDMS + ZSM5 é uma membrana densa anisotrópica e sua espessura foi obtida a partir da literatura (KUJAWSKI *et al*, 2004).

A membrana de PDMS + ZSM5, chamada comercialmente por PERVAP-1070, era produzida pela Sulzer Chemtech Membrane Systems AG, atualmente chamada de DeltaMem AG. Já as membranas de poli(uretano) foram produzidas no PAM, por Christian Garcia, e fazem parte de um trabalho em andamento, cujo artigo ainda será submetido, e foram gentilmente cedidas para a realização deste estudo. Para o preparo destas membranas, utilizaram-se pellets de poli(uretano) comercializados pela BASF, denominados por Elastollan® PU1185A10 (base éter) e o procedimento seguido para o preparo das membranas foi adaptado da literatura (AOUINTI, ROIZARD e BELBACHIR, 2015).

Para cada uma das membranas utilizadas, foram realizados testes em três temperaturas distintas, de forma a observar como a seletividade e o fluxo de permeado de cada membrana seriam afetados com a variação da temperatura da nafta. Esses ensaios foram realizados utilizando apenas uma única amostra de cada tipo de membrana, isto é, a mesma membrana de determinado polímero foi testada nas três temperaturas de ensaio, que são apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Temperaturas de operação

Teste	Temperatura (°C)
A	≅ 25
B	≅ 40
C	≅ 60
Temperatura ambiente ≅ 25 °C	

A Nafta DD era aquecida, quando necessário, em banho-maria e um condensador, completo com água corrente e localizado no topo do balão, foi utilizado para evitar a perda de amostra para o ambiente.

Com o auxílio de uma bomba de circulação, era feita a passagem da Nafta DD dentro da célula de pervaporação, a uma vazão constante de 10 L/h. A célula de permeação era feita de aço inoxidável e, para minimizar a perda de calor da célula para o

ambiente, a mesma foi isolada com isopor, de modo a garantir que a pervaporação fosse realizada a temperatura constante durante toda a duração de cada experimento.

A figura 3.1 apresenta um esquema do sistema utilizado para a realização do ensaio de pervaporação.

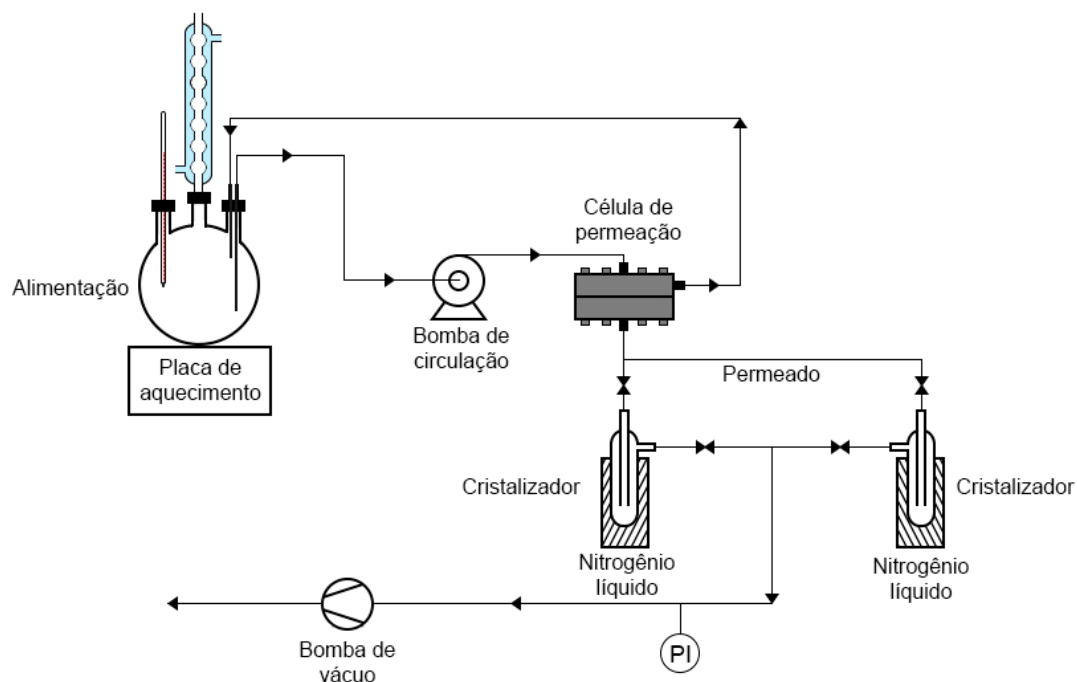


Figura 3.1: Sistema utilizado para a realização do ensaio de pervaporação

As membranas em teste foram cortadas de acordo com o formato e o tamanho interno da célula de pervaporação, com diâmetro igual a 5 cm. De um lado da membrana havia a passagem da nafta DD em circulação, enquanto na outra face era aplicado vácuo, com auxílio de uma bomba de vácuo, gerando uma diferença de pressão parcial entre as faces da membrana. Essa diferença de pressão parcial era a força motriz responsável pela existência de um fluxo através da membrana.

Com o auxílio de um vacuômetro, fez-se o controle da pressão do sistema, de forma a garantir que todos os experimentos fossem feitos com as mesmas condições de vácuo. Este instrumento permite a leitura da diferença entre a pressão do sistema e a pressão atmosférica e, no vacuômetro utilizado, a escala permitia leituras de 0 a -1,0 bar. Todos os ensaios foram realizados com o vacuômetro indicando -1,0 bar.

A parte da célula de permeação que ficava em vácuo era conectada a cristalizadores de vidro, nos quais era feito o recolhimento do permeado. Esses cristalizadores ficavam imersos em nitrogênio líquido para garantir a total condensação do permeado.

Cada experimento durou, no total, 180 minutos e, ao final, o cristalizador contendo o permeado condensado foi pesado. O condensado foi transferido para recipiente adequado e encaminhado ao CENPES, para a realização do ensaio de cromatografia gasosa de modo a determinar a composição de hidrocarbonetos do permeado. A partir das massas dos permeados e das concentrações dos mesmos, foi possível calcular o fluxo e o enriquecimento de cada membrana utilizada, nas diferentes temperaturas de operação.

3.4 Simulação

A membrana de poli(uretano), como será discutido no próximo capítulo, foi a que apresentou a melhor combinação entre fluxo de permeado e enriquecimento em aromáticos e, portanto, as simulações aqui realizadas serão baseadas nos resultados apresentados por esta membrana. Em todas as simulações, foi considerado que os enriquecimentos e o fluxo de permeado permanecem constantes, independente das concentrações das correntes de entrada das unidades de pervaporação.

Como parâmetros de entrada, utilizaram-se dados reais de uma refinaria, a Refinaria Landulpho Alves (RLAM) da Petrobras, que foram disponibilizados pela ANP. Escolheu-se essa refinaria porque a mesma produz os três produtos que podem ser obtidos a partir da nafta: a gasolina, a nafta petroquímica e os solventes.

Diferentes sistemas de pervaporação foram propostos para a simulação da produção de gasolina, de nafta petroquímica e de solventes aromáticos e, estes sistemas, bem como as equações que os caracterizam, serão descritos a seguir.

Nos esquemas e nas equações apresentadas adiante, Q representa a vazão mássica da corrente e X , a concentração mássica do composto de interesse. Os subscritos E , R e P representam as correntes de entrada, de retido e de permeado, respectivamente.

A concentração da corrente de entrada foi pré-determinada, podendo ser igual à concentração da Nafta DD utilizada na etapa experimental do presente trabalho ou à uma concentração arbitrária. A concentração da corrente de retido, por sua vez, foi definida de acordo com o objetivo de cada simulação e, por último, a concentração do permeado pôde ser calculada em função da concentração da corrente de entrada e do enriquecimento

obtido com a membrana de poli(uretano) para a espécie de interesse, conforme descrito na equação 3.1.

$$\beta = \frac{X_P}{X_E} \quad \therefore \quad X_P = \beta \cdot X_E \quad \text{Equação 3.1}$$

A partir de vazão mássica de permeado calculada em cada simulação e em função da permeabilidade obtida experimentalmente para a membrana de poli(uretano), pode-se definir a área de membrana (A) necessária para a realização de cada separação, conforme a equação 3.2.

$$A = \frac{Q_P}{J_l} \cdot l \quad \text{Equação 3.2}$$

A área de membrana foi calculada ao final de todas as simulações realizadas e, para tal, considerou-se que a membrana utilizada no processo simulado era uma membrana de poli(uretano) densa e anisotrópica, cuja espessura (l) da pele da media 10 μm .

• Pervaporação de 1 estágio

A figura 3.2 apresenta o esquema da pervaporação com 1 estágio, com as variáveis de entrada e saída do sistema.

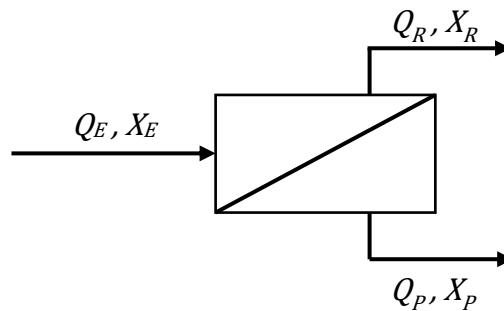


Figura 3.2: Esquema da pervaporação em um estágio.

O balanço de massa do sistema revela as seguintes equações:

$$Q_E = Q_R + Q_P \quad \text{Equação 3.3}$$

$$Q_E \cdot X_E = Q_R \cdot X_R + Q_P \cdot X_P \quad \text{Equação 3.4}$$

Conhecendo-se as concentrações de cada corrente e a vazão de pelo menos uma delas, pode-se calcular a vazão das demais correntes através da manipulação das equações

do balanço de massa. Por exemplo, conhecendo-se a vazão da corrente de entrada, a vazão de retido pode ser calculada de acordo a equação 3.5.

$$Q_R = \frac{Q_E \cdot (X_E - X_P)}{X_R - X_P} \quad \text{Equação 3.5}$$

Quando a vazão conhecida era a vazão de retido, o balanço de massa mostrava que:

$$Q_E = \frac{Q_R \cdot (X_R - X_P)}{X_E - X_P} \quad \text{Equação 3.6}$$

E, por fim, quando a vazão de permeado era a variável de entrada, a vazão de entrada podia ser obtida a partir da equação 3.7:

$$Q_E = \frac{Q_P \cdot (X_P - X_R)}{X_E - X_R} \quad \text{Equação 3.7}$$

Conhecendo-se duas, das três vazões do sistema de pervaporação, a restante pode ser obtida apenas substituindo-se os valores na equação do balanço de massa.

$$Q_E = Q_R + Q_P \quad \text{Equação 3.8}$$

• Pervaporação de 1 estágio com reciclo

O esquema da pervaporação com 1 estágio e com reciclo de 70% da corrente de permeado é apresentado na figura 3.3.

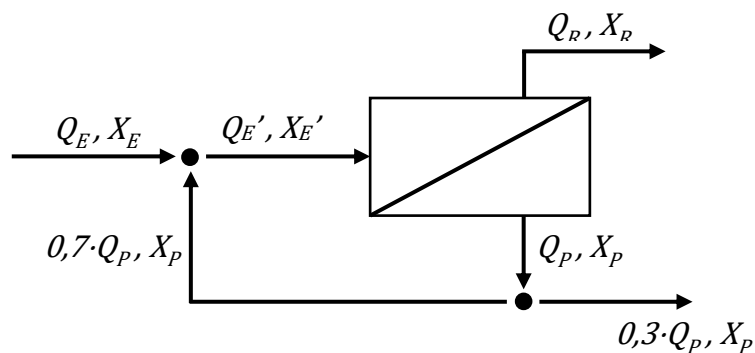


Figura 3.3: Esquema da pervaporação em um estágio, com reciclo de 70% do permeado.

Analisando-se as correntes que entram e saem da unidade de pervaporação, tem-se o seguinte balanço mássico:

$$Q'_E = Q_P + Q_R \quad \text{Equação 3.9}$$

$$Q'_E \cdot X'_E = Q_P \cdot X_P + Q_R \cdot X_R \quad \text{Equação 3.10}$$

Além disso, observando o ponto de mistura antes da unidade de separação, tem-se:

$$Q'_E = Q_E + 0,7 \cdot Q_P \quad \text{Equação 3.11}$$

$$Q'_E \cdot X'_E = Q_E \cdot X_E + 0,7 \cdot Q_P \cdot X_P \quad \text{Equação 3.12}$$

A partir desses dois sistemas de equações, descritos pelas equações 3.9 e 3.10 e pelas equações 3.11 e 3.12, encontra-se:

$$Q_E = 0,3 \cdot Q_P + Q_R \quad \text{Equação 3.13}$$

$$Q_E \cdot X_E = 0,3 \cdot Q_P \cdot X_P + Q_R \cdot X_R \quad \text{Equação 3.14}$$

Mais uma vez, de posse das concentrações de cada corrente e da vazão de pelo menos uma delas, pode-se obter as demais vazões através das equações 3.15, 3.16 e 3.17, dependendo de qual corrente era conhecida.

$$Q_R = \frac{Q_E \cdot (X_E - X_P)}{X_R - X_P} \quad \text{Equação 3.15}$$

$$Q_E = \frac{Q_R \cdot (X_R - X_P)}{X_E - X_P} \quad \text{Equação 3.16}$$

$$Q_E = \frac{0,3 \cdot Q_P \cdot (X_P - X_R)}{X_E - X_R} \quad \text{Equação 3.17}$$

Ao contrário do sistema de 1 estágio de pervaporação sem reciclo, a concentração do permeado não pôde ser calculada multiplicando-se o enriquecimento (β) pela concentração da corrente de entrada (X_E), pois a mesma era misturada com parte da corrente de permeado, aumentando a concentração da corrente que efetivamente entrava na unidade de permeação.

A concentração da corrente que de fato entra na unidade, representada por X'_E , pode ser calculada pela equação 3.18:

$$X'_E = \frac{Q_E \cdot X_E + 0,7 \cdot Q_P \cdot X_P}{Q_E + 0,7 \cdot Q_P} \quad \text{Equação 3.18}$$

Para a resolução do sistema de equações que caracterizam o sistema de 1 estágio de pervaporação, com reciclo de parte do permeado, realizou-se uma varredura de valores de X_P , recalculando-se as vazões até que a condição de controle, o fator de enriquecimento, fosse atendida, conforme descrito pela equação 3.19.

$$\beta = \frac{X_P}{X'_E} \quad \text{Equação 3.19}$$

• **Pervaporação de 2 estágios**

A figura 3.4 apresenta um sistema de pervaporação composto por duas unidades em sequência. Neste esquema, o permeado da primeira unidade é a corrente de entrada da segunda unidade, aumentando a quantidade de retido obtida e concentrando a corrente de permeado.

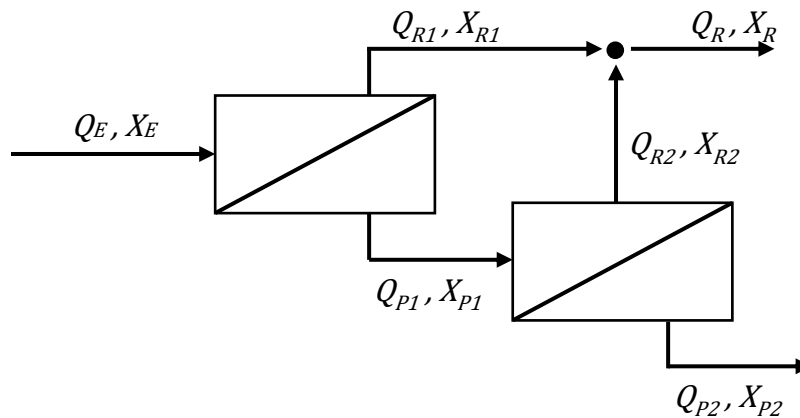


Figura 3.4: Esquema da pervaporação em dois estágios

As correntes de retido oriundas de cada unidade (Q_{R1} e Q_{R2}) podem ser combinadas para formar uma única corrente de retido, conforme descrito pelas equações 3.20 e 3.21.

$$Q_R = Q_{R1} + Q_{R2} \quad \text{Equação 3.20}$$

$$Q_R \cdot X_R = Q_{R1} \cdot X_{R1} + Q_{R2} \cdot X_{R2} \quad \text{Equação 3.21}$$

Nesse sistema, pode-se trabalhar com as duas unidades operando para obter correntes com concentrações iguais ($X_{R1} = X_{R2} = X_R$), ou para obter correntes de

composições distintas que, quando misturadas, atenderão às características desejadas da corrente de retido.

Considerando que enriquecimento e fluxo de permeado não são alterados devido à variação da concentração na corrente de alimentação, então, β e J_l serão iguais para as duas unidades de permeação. Portanto, tem-se que:

$$\beta = \frac{X_{P1}}{X_E} \quad \therefore \quad X_{P1} = \beta \cdot X_E \quad \text{Equação 3.22}$$

$$\beta = \frac{X_{P2}}{X_{P1}} \quad \therefore \quad X_{P2} = \beta \cdot X_{P1} = \beta^2 \cdot X_E \quad \text{Equação 3.23}$$

Para a realização do balanço mássico do sistema, dividiu-se o esquema apresentado na figura 3.4 em três outros. O primeiro, exibido na figura 3.5, representa o balanço global do sistema e é descrito pelas equações 3.24 e 3.25 apresentadas a seguir.

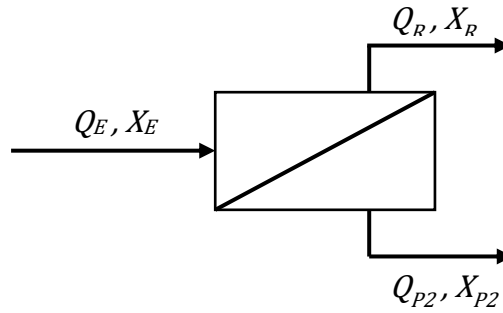


Figura 3.5: Esquema representado o balanço global do sistema de pervaporação com dois estágios.

$$Q_E = Q_R + Q_{P2} \quad \text{Equação 3.24}$$

$$Q_E \cdot X_E = Q_R \cdot X_R + Q_{P2} \cdot X_{P2} \quad \text{Equação 3.25}$$

Assim como nos demais sistemas propostos, as vazões de cada corrente podem ser calculadas por equações obtidas a partir da manipulação do balanço mássico e em função de pelo menos uma das correntes cuja vazão é conhecida.

$$Q_R = \frac{Q_E \cdot (X_E - X_{P2})}{X_R - X_{P2}} \quad \text{Equação 3.26}$$

$$Q_E = \frac{Q_R \cdot (X_R - X_{P2})}{X_E - X_{P2}} \quad \text{Equação 3.27}$$

$$Q_E = \frac{Q_P \cdot (X_{P2} - X_R)}{X_E - X_R} \quad \text{Equação 3.28}$$

Uma vez definidas as vazões das correntes de entrada, de retido total e do segundo permeado, bem como a concentração do permeado da segunda unidade de pervaporação, pode-se realizar o balanço mássico de cada uma das unidades.

A segunda unidade de pervaporação é representada pelo esquema da figura 3.6 e descrita pelas equações 3.29 e 3.30 subsequentes.

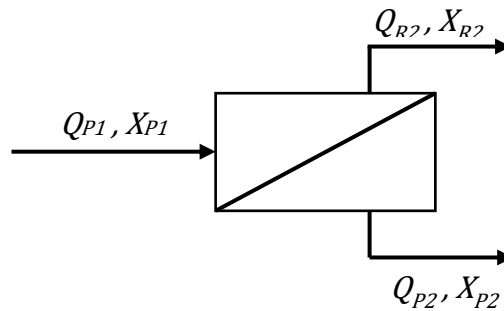


Figura 3.6: Esquema representado o balanço do segundo estágio de pervaporação.

$$Q_{P1} = Q_{R2} + Q_{P2} \quad \text{Equação 3.29}$$

$$Q_{P1} \cdot X_{P1} = Q_{R2} \cdot X_{R2} + Q_{P2} \cdot X_{P2} \quad \text{Equação 3.30}$$

Neste sistema, as concentrações X_{P1} e X_{P2} são conhecidas e a concentração de X_{R2} é uma variável de entrada, sendo definida como igual a X_R ou a um valor arbitrário. Uma vez de posse dessas concentrações e da vazão Q_{P2} , pode-se calcular a vazão de retido da segunda unidade de pervaporação, bem como a vazão de permeado da primeira, como exposto das equações 3.31 e 3.32 a seguir.

$$Q_{P1} = \frac{Q_{P2} \cdot (X_{P2} - X_{R2})}{X_{P1} - X_{R2}} \quad \text{Equação 3.31}$$

$$Q_{R2} = Q_{P1} - Q_{P2} \quad \text{Equação 3.32}$$

O primeiro estágio do sistema de pervaporação proposto é representado pela figura 3.7 e pelas suas equações 3.33 e 3.34 a seguir.

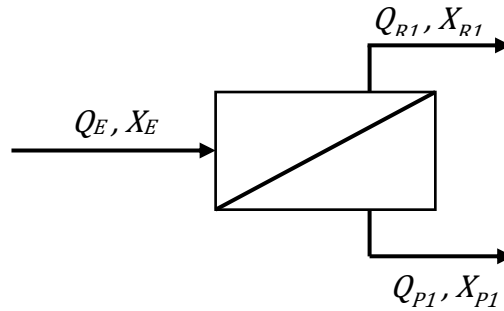


Figura 3.7: Esquema representado o balanço do primeiro estágio de pervaporação

$$Q_E = Q_{R1} + Q_{P1} \quad \text{Equação 3.33}$$

$$Q_E \cdot X_E = Q_{R1} \cdot X_{R1} + Q_{P1} \cdot X_{P1} \quad \text{Equação 3.34}$$

Como as vazões de entrada e de permeado são conhecidas, Q_{R1} pode ser obtido pela diferença:

$$Q_{R1} = Q_E - Q_{P1} \quad \text{Equação 3.35}$$

Além disso, caso X_{R1} não tenha sido definido como sendo igual a X_R , seu valor pode ser facilmente calculado a partir da equação 3.36 ou pela equação 3.37.

$$X_{R1} = \frac{Q_E \cdot X_E - Q_{P1} \cdot X_{P1}}{Q_{R1}} \quad \text{Equação 3.36}$$

$$X_{R1} = \frac{Q_R \cdot X_R - Q_{R1} \cdot X_{R1}}{Q_{R1}} \quad \text{Equação 3.37}$$

As áreas de cada unidade de pervaporação foram calculadas em função de seus respectivos permeados e somadas para obtenção da área total requerida para a realização da separação desejada.

Os três sistemas propostos foram utilizados para simular a produção de gasolina, de nafta petroquímica e de solventes aromáticos, conforme será abordado a seguir.

3.4.1 Produção de gasolina

Segundo a ANP, a RLAM produziu 2.780.843 m³ de gasolina do tipo A em 2017. No entanto, como explicado no capítulo 2, diversas correntes de diferentes naftas são misturadas para originar a gasolina e essas naftas possuem as mais diversas composições. Como o presente estudo foi realizado utilizando-se uma nafta de destilação direta, seria incorreto utilizar o volume de gasolina produzida como o volume de Nafta DD a ser tratado. Utilizou-se, então, o volume de petróleo processado na refinaria em 2017 (11.405.421 m³) e considerou-se que o mesmo possui um rendimento de 20% em volume de Nafta DD, produzindo, assim, 2.281.084 m³ deste derivado. A massa específica da Nafta DD (727,2 kg/m³) foi usada para converter o volume produzido em massa. Para o cálculo da vazão da produção de Nafta DD, considerou-se um fator operacional de 100%, isto é, considerou-se que haveria produção contínua durante 365 dias do ano.

O teor de aromáticos totais na gasolina não é controlado, porém, segundo a legislação brasileira, o teor de benzeno deve ser de, no máximo, 1,0% em volume. Como todo o estudo da pervaporação foi realizado considerando-se as concentrações mássicas, utilizou-se as massas específicas da Nafta DD e do benzeno (879 kg/m³) para obter o limite permitido em massa, cujo valor é aproximadamente igual a 1,21% m/m.

Nas simulações realizadas, utilizou-se as propriedades da membrana de poli(uretano) e, como a mesma é seletiva ao benzeno, esse composto será concentrado na corrente de permeado, enquanto a corrente de retido será a gasolina tratada, com teor reduzido deste aromático. Portanto, nas simulações de produção de gasolina, X_R será a concentração de benzeno permitida pela legislação e o enriquecimento β será referente ao benzeno.

Como será apresentado no capítulo 4, a Nafta DD utilizada na etapa experimental deste trabalho possui teor mássico de benzeno inferior ao limite permitido. Por isso, para fins de simulação, será considerado que a nafta apresenta teores maiores de benzeno e que isso não afeta os enriquecimentos e os fluxos observados nos ensaios de pervaporação com a membrana de poli(uretano).

A primeira etapa da simulação de produção de gasolina foi feita considerando-se um sistema com apenas 1 estágio de pervaporação e uma corrente de entrada contendo 2% em massa de benzeno. Nesta etapa, utilizou-se os enriquecimentos e as permeabilidades da membrana de poli(uretano) obtidos a 25°C, a 40°C e a 60°C, de modo

a observar como esses parâmetros influenciam na área necessária e na vazão de retido, isto é, na quantidade de gasolina tratada produzida por hora.

Em seguida, utilizando-se o enriquecimento e o fluxo obtidos a 60°C com a membrana de poli(uretano), simulou-se a pervaporação para os três sistemas propostos e utilizando-se diferentes concentrações de benzeno na corrente de entrada, de modo a observar como os sistemas se comportam com a variação da carga de entrada.

No sistema de 2 estágios de pervaporação, utilizou-se duas abordagens para a resolução das equações dos balanços mássicos. Na primeira delas, considerou-se que os retidos dos estágios 1 e 2 possuíam as mesmas concentrações de benzeno, iguais ao limite permitido na gasolina, isto é, $X_{R1} = X_{R2} = X_R$. Na segunda abordagem, considerou-se que X_{R2} era igual a 0,1% m/m de benzeno e X_{R1} foi calculada de modo que a combinação das duas correntes de retido atendesse a legislação brasileira em relação ao teor de benzeno presente na gasolina do tipo A.

Os parâmetros utilizados em todas as simulações de produção de gasolina são apresentados na tabela 3.3. Após o fim das simulações, comparou-se cada um dos três esquemas de pervaporação propostos.

Tabela 3.3: Valores dos parâmetros utilizados nas simulações de produção de gasolina, nos sistemas com 1 estágio, 1 estágio com reciclo e 2 estágios.

Parâmetro	Valor
Q_E	190.000 kg/h
$X_{E \text{ benzeno}}$	2%, 3% e 4% (m/m)
$X_{R \text{ benzeno}}$	1,21% m/m
β	β_{benzeno} a 25, a 40 e a 60°C
J_l	J_l a 25, a 40 e a 60°C

3.4.2 Produção de nafta petroquímica

Segundo a ANP, a RLAM produziu 252.988 m³, ou 189.972.874 kg, de nafta petroquímica em 2017. Para fins de simulação, será considerado que toda a nafta petroquímica produzida tem como destino a pirólise e, portanto, deve possuir, no mínimo, 75% m/m de hidrocarbonetos parafínicos.

A concentração de parafínicos na corrente de entrada foi considerada igual à concentração desses compostos na Nafta DD utilizada para a realização da parte experimental deste trabalho.

Mais uma vez, serão utilizados enriquecimento e permeabilidade fornecidos pela pervaporação experimental realizada utilizando-se a membrana de poli(uretano), a 60°C. Porém, ao contrário do realizado na simulação da produção de gasolina, o enriquecimento utilizado não será o do benzeno, mas sim o de parafínicos, já que o objetivo da pervaporação, neste caso, é a concentração dessas espécies.

Como a membrana de poli(uretano) apresentou fator de enriquecimento inferior a 1,0, ou seja, apresentou rejeição à família dos hidrocarbonetos parafínicos, a concentração deles ocorrerá na corrente de retido, visto que naftênicos e aromáticos, que antes diluíam os parafínicos, serão concentrados no permeado. Portanto, na simulação de produção de nafta petroquímica, X_R será igual a 75% m/m de parafínicos.

Assim como na simulação da produção de gasolina, foram realizadas simulações de sistemas com 1 estágio, com 1 estágio e reciclo e com 2 estágios. Os parâmetros utilizados nas simulações de produção de nafta petroquímica são apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores dos parâmetros utilizados nas simulações de produção de nafta petroquímica, nos sistemas com 1 estágio, 1 estágio com reciclo e 2 estágios.

Parâmetro	Valor
Q_R	21.000 kg/h
$X_{E\text{ parafínicos}}$	52,17% (m/m)
$X_{R\text{ parafínicos}}$	Mín. 75,0% m/m
β	$\beta_{\text{parafínicos}, 60^\circ\text{C}}$
J_l	$J_{l60^\circ\text{C}}$

3.4.3 Produção de solventes aromáticos

A RLAM produziu 11.906 m³, ou 8.658.043 kg, de solventes em 2017. De acordo com a ANP, cerca de um terço dos solventes produzidos nas refinarias nacionais são aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). Portanto, será considerado que foram produzidos 2.886.014 kg de solventes aromáticos em 2017 pela RLAM.

Uma vez que o objetivo da pervaporação, neste caso, era a máxima recuperação de benzeno, tolueno e xilenos, arbitrou-se, para todas as simulações de produção de solventes, que o limite máximo dos compostos BTEXs no retido (X_R) deveria ser igual a 1% m/m.

Como concentração destes aromáticos na carga de entrada, tomou-se a concentração de BTEXs observada na Nafta DD. Além disso, utilizou-se o fluxo de permeado e o enriquecimento dos compostos BTEXs obtidos na pervaporação com a membrana de poli(uretano), a 60°C.

Foram realizadas simulações de sistemas de 1 estágio e de 1 estágio com reciclo, conforme descrito na seção 3.4. Além disso, foram realizadas também simulações com 3 estágios em sequência e com 2 estágios, um deles com reciclo e o outro sem, com o objetivo de obter correntes de permeado mais concentradas em aromáticos. Os esquemas dessas simulações são apresentados nas figuras 3.8, 3.9 e 3.10. Os balanços mássicos desses sistemas são iguais aos descritos na seção 3.4 e, portanto, não serão repetidos aqui. Os parâmetros utilizados na simulação para produção de solventes aromáticos são apresentados na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Valores dos parâmetros utilizados nas simulações de produção de solventes aromáticos, em todos os sistemas propostos.

Parâmetro	Valor
Q_P	330 kg/h
$X_{E\ BTEXs}$	6,74% (m/m)
$X_{R\ BTEXs}$	1,0% m/m
β	$B_{BTEXs, 60^\circ C}$
J_l	$J_{l\ 60^\circ C}$

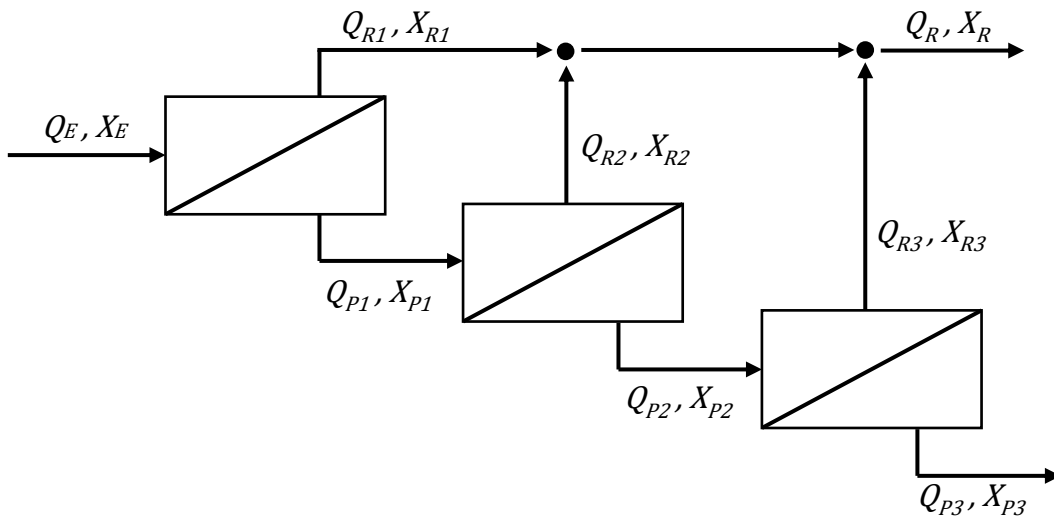


Figura 3.8: Esquema de um sistema de pervaporação com três estágios em seqüência

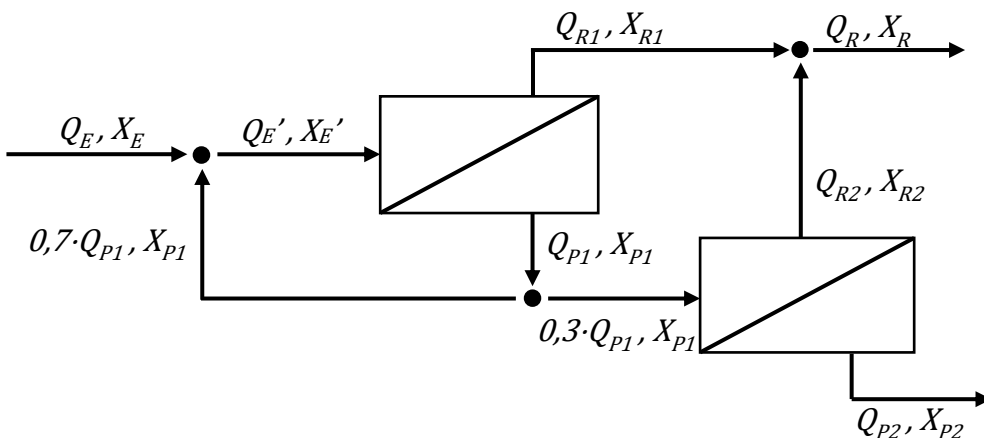


Figura 3.9: Esquema de sistema de pervaporação com um estágio com reciclo de permeado, seguido por um estágio simples

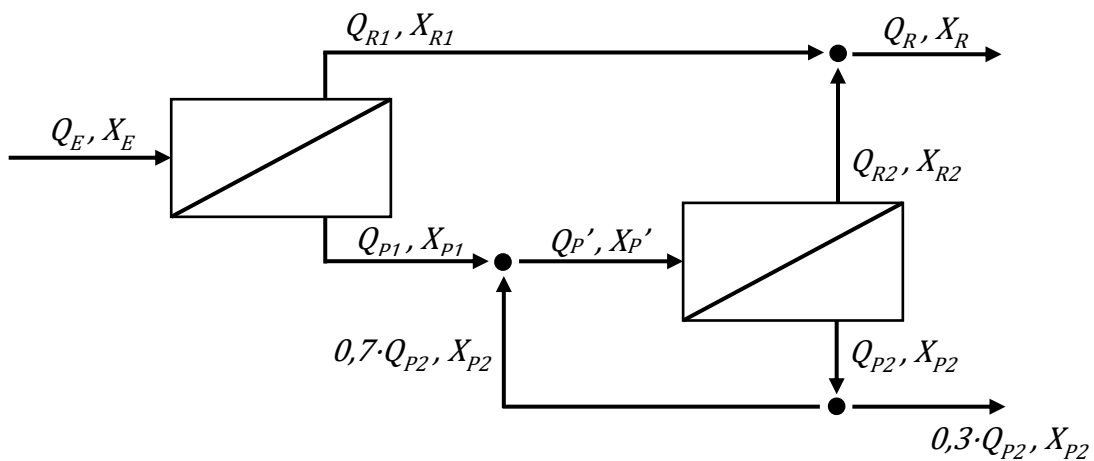


Figura 3.10: Esquema de um sistema de pervaporação composto por um estágio simples seguido por um estágio com reciclo de permeado

A Unidade 1 é alimentada com Nafta DD e o retido desta unidade dá origem à nafta petroquímica, enquanto o seu permeado (P1) é alimentado à Unidade 2, que concentra os compostos BTEXs no permeado e cujo retido (R2) possui 1,21% em massa de benzeno. A Unidade 3 também é alimentada com Nafta DD e seu permeado (P3) é misturado à 50% do permeado da Unidade 2 e juntos, eles são tratados na Unidade 4. O restante do permeado da segunda unidade é misturado com Nafta DD e encaminhado à Unidade 5. Finalmente, os permeados das unidades 4 e 5 são misturados, originando uma corrente com alta concentração em BTEXs, enquanto os retidos das unidades 2, 3, 4 e 5 são misturados, formando a gasolina, com 1,21% m/m de benzeno.

Na realização desta simulação, também fez-se uso dos enriquecimentos e do fluxo de permeado fornecidos pela membrana de poli(uretano) a 60°C. As tabelas a seguir apresentam os valores das vazões e concentrações das correntes de entrada e de retido de cada unidade de pervaporação, bem como a composição da Nafta DD e os enriquecimentos utilizados na simulação do processo de produção integrada.

Tabela 3.6: Composição dos componentes da Nafta DD utilizada na simulação de produção integrada

Composição da Nafta DD	
Benzeno	2,00%
Tolueno	2,44%
Aromáticos C ₈	3,51%
Aromáticos C ₉ – C ₁₁	5,41%
Naftênicos	34,47%
Parafínicos	52,17%

Tabela 3.7: Enriquecimentos das espécies de interesse, obtidos com a membrana de poli(uretano), a 60°C

Espécie química	$\beta_{60^{\circ}\text{C}}$
Benzeno	4,09
Tolueno	2,86
Aromáticos C ₈	1,65
Parafínicos	0,77

Tabela 3.8: Vazões e concentrações das correntes de entrada e retido de cada unidade de pervaporação utilizadas na simulação da produção integrada

	Corrente de Entrada		Corrente de retido	
	Vazão (kg/h)	Concentração (% m/m)	Vazão (kg/h)	Concentração (% m/m)
U1	60.654	$X_{nafta\ DD}$	21.000	75% parafínicos
U2	Q_{P1}	X_{P1}	Q_{R2}	1,21% benzeno
U3	123.346	$X_{nafta\ DD}$	Q_{R3}	1,21% benzeno
U4	$0,5 \cdot Q_{P2} + Q_{P3}$	X_{E4}	Q_{R4}	1,21% benzeno
U5	$0,5 \cdot Q_{P2} + 6.000$	X_{E5}	Q_{R5}	1,21% benzeno

A concentrações X_{E4} e X_{E5} foram calculadas a partir das equações 3.38 e 3.39:

$$X_{E4} = \frac{0,5 \cdot Q_{P2} \cdot X_{P2} + Q_{P3} \cdot X_{P3}}{0,5 \cdot Q_{P2} + Q_{P3}} \quad \text{Equação 3.38}$$

$$X_{E5} = \frac{0,5 \cdot Q_{P2} \cdot X_{P2} + 6.000 \cdot X_{nafta\ DD}}{0,5 \cdot Q_{P2} + 6.000} \quad \text{Equação 3.39}$$

Ao final da simulação, calculou-se a área de cada unidade de pervaporação e a área total de membrana requerida para a produção integrada de gasolina, de nafta petroquímica e de solventes aromáticos.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Inicialmente serão apresentados os resultados referentes à caracterização da Nafta DD utilizada nos ensaios de pervaporação. Em seguida, através dos resultados de fluxos de permeado e enriquecimentos, serão avaliadas as membranas utilizadas no presente estudo para a remoção de aromáticos através da pervaporação. Por fim, serão exibidos e discutidos os resultados das simulações dos cenários apresentados na metodologia.

4.1 Composição da Nafta DD

A análise cromatográfica da Nafta DD revelou a composição mássica de hidrocarbonetos exposta na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultado da análise cromatográfica da Nafta DD

Hydrocarbonetos	Concentração
Aromáticos	12,43 % m/m
Naftênicos parafínicos	34,49 % m/m
Parafinas normais	24,67 % m/m
Parafinas ramificadas	27,79 % m/m

A partir destes resultados, é possível ver que o grupo de hidrocarbonetos de maior presença na Nafta DD utilizada no estudo são os parafínicos, somando mais de 50% em massa da nafta, quando consideradas as parafinas normais e as ramificadas. Naftênicos

parafínicos, por sua vez, representam cerca de um terço da composição desta nafta, enquanto os aromáticos são o grupo de menor expressão.

Uma análise mais detalhada dos aromáticos constituintes desta Nafta DD é exibida na tabela 4.2 e mostra que estão presentes o benzeno (C₆), o tolueno (C₇), os xilenos e/ou o etilbenzeno (C₈), além de aromáticos com 9, 10 e 11 carbonos. Não foram observados aromáticos com 12 e 13 carbonos.

Tabela 4.2: Resultado da análise detalhada de aromáticos presentes na Nafta DD

Aromáticos	Concentração
C ₆	0,79 % m/m
C ₇	2,44 % m/m
C ₈	3,51 % m/m
C ₉	3,57 % m/m
C ₁₀	1,72 % m/m
C ₁₁	0,39 % m/m

A presença de aromáticos com 10 e 11 carbonos pode indicar que a nafta DD contém aromáticos dicíclicos, mas, por ser tratar de uma fração leve do petróleo, com uma faixa de ebulição relativamente baixa, é provável que sejam aromáticos de um único anel aromático com ramificações que adicionam 4 a 5 carbonos à estrutura da molécula.

4.2 Destilação da Nafta DD

Uma vez que no processo de pervaporação é necessário que haja o fornecimento de calor suficiente para a vaporização das espécies permeantes, a análise da faixa de ebulição da Nafta DD utilizada torna-se importante para avaliar como temperatura e pressão de operação podem influenciar o processo de separação. A tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos na destilação atmosférica da Nafta DD.

A partir destes resultados, pode-se observar que a faixa de ebulição da Nafta DD utilizada no estudo é de, aproximadamente, 30°C a 190°C. Esse dado serve como indício de que a nafta estudada de fato não possui aromáticos dicíclicos, uma vez que tanto o

naftaleno (C₁₀), quanto o metilnaftaleno (C₁₁), possuem pontos de ebulição superiores ao ponto final de ebulição da Nafta DD em questão (217,9°C e 244,6°C, respectivamente).

Tabela 4.3: Resultado da destilação atmosférica (ASTM D86) da Nafta DD

	Temperatura (°C)
Ponto Inicial de Ebulição	30,6
5% v/v acumulado	59,2
10% v/v acumulado	67,0
20% v/v acumulado	78,8
30% v/v acumulado	89,8
40% v/v acumulado	100,1
50% v/v acumulado	109,7
60% v/v acumulado	119,2
70% v/v acumulado	130,4
80% v/v acumulado	142,3
90% v/v acumulado	156,9
95% v/v acumulado	168,1
Ponto Final de Ebulição	193,4

A partir de equações disponíveis nos métodos ASTM D-2892 e ASTM D-5236, utilizados para a obtenção da curva de destilação do petróleo e de suas frações, é possível fazer a conversão de temperaturas de operação em pressões reduzidas para a temperatura atmosférica equivalente.

As expressões necessárias para a conversão da temperatura em função da pressão são apresentadas nas equações 4.1, 4.2 e 4.3.

$$TAE = \frac{748,1 * A}{[1/(T + 273,15)] + 0,3861 * A - 0,00051606} - 273,15 \quad \text{Equação 4.1}$$

Nesta equação, *TAE* simboliza a temperatura atmosférica equivalente, *T* representa a temperatura real de operação e ambas são expressas em graus Celsius. Para pressões (*P*) maiores ou iguais a 2 mmHg, deve-se utilizar a equação 4.2 para o calcular *A*; para pressões menores que 2 mmHg, deve-se utilizar a equação 4.3 para o cálculo.

$$A = \frac{5,994295 - 0,972546 * \log_{10} P}{2663,129 - 95,76 * \log_{10} P} \quad \text{Equação 4.2}$$

$$A = \frac{6,761559 - 0,987672 * \log_{10} P}{3000,538 - 43,00 * \log_{10} P} \quad \text{Equação 4.3}$$

A tabela 4.4 exibe os valores de temperatura atmosférica equivalente calculados para diferentes pressões, correspondentes às temperaturas de operação utilizadas nos ensaios.

Tabela 4.4: Temperaturas atmosféricas equivalentes calculadas para diferentes temperaturas de operação e pressões

Pressão de operação	Temperatura da nafta DD	Temperatura atmosférica equivalente
5 mmHg	25°C	149°C
	40°C	168°C
	60°C	194°C
1 mmHg	25°C	181°C
	40°C	202°C
	60°C	229°C
0,1 mmHg	25°C	225°C
	40°C	247°C
	60°C	276°C

Comparando-se as temperaturas atmosféricas equivalentes calculadas com as temperaturas obtidas no ensaio de destilação atmosférica da Nafta DD, é possível observar que na pressão de 5 mmHg cerca de 80% do volume da nafta poderia estar vaporizado à 25°C. Isso indica que, mesmo que o sistema não esteja em vácuo absoluto, há fornecimento de calor suficiente para que a maior parte dos compostos da Nafta DD possa ser vaporizada, mesmo à temperatura ambiente. Quando a pressão é ainda mais reduzida, a evaporação dos compostos presentes na mistura torna-se ainda mais fácil em temperatura ambiente, como pode ser observado para a pressão de 0,1 mmHg.

Quando considerados somente os compostos BTEXs, conforme apresentado na tabela 4.3, é possível notar que as temperaturas de ebulição equivalentes de todas as espécies pertencentes a este grupo são inferiores à 25°C, a uma pressão de 5 mmHg,

indicando que, a pressões baixas, os BTEXs podem ser vaporizados mesmo à temperatura ambiente. Os pontos de ebulição à pressão atmosférica apresentados na tabela 4.5 foram obtidos na literatura (PERRY e GREEN, 2008).

Tabela 4.5: Temperaturas de ebulição dos BTEXs a pressão atmosférica e a 5 mmHg

Composto	Temperatura de ebulição real	Temperatura de ebulição equivalente, a 5 mmHg
Benzeno	80,1°C	- 26,9°C
Tolueno	110,8°C	-3,9°C
Etilbenzeno	136,2°C	15,3°C
m-Xileno	139,3°C	17,7°C
o-Xileno	144,0°C	21,2°C
p-Xileno	138,5°C	17,1°C

A figura 4.1 apresenta uma varredura das temperaturas de ebulição equivalentes do benzeno, do tolueno, do etilbenzeno e dos xilenos em diferentes pressões. Na elaboração deste gráfico, considerou-se a média das temperaturas de ebulição dos isômeros como a temperatura de ebulição dos xilenos.

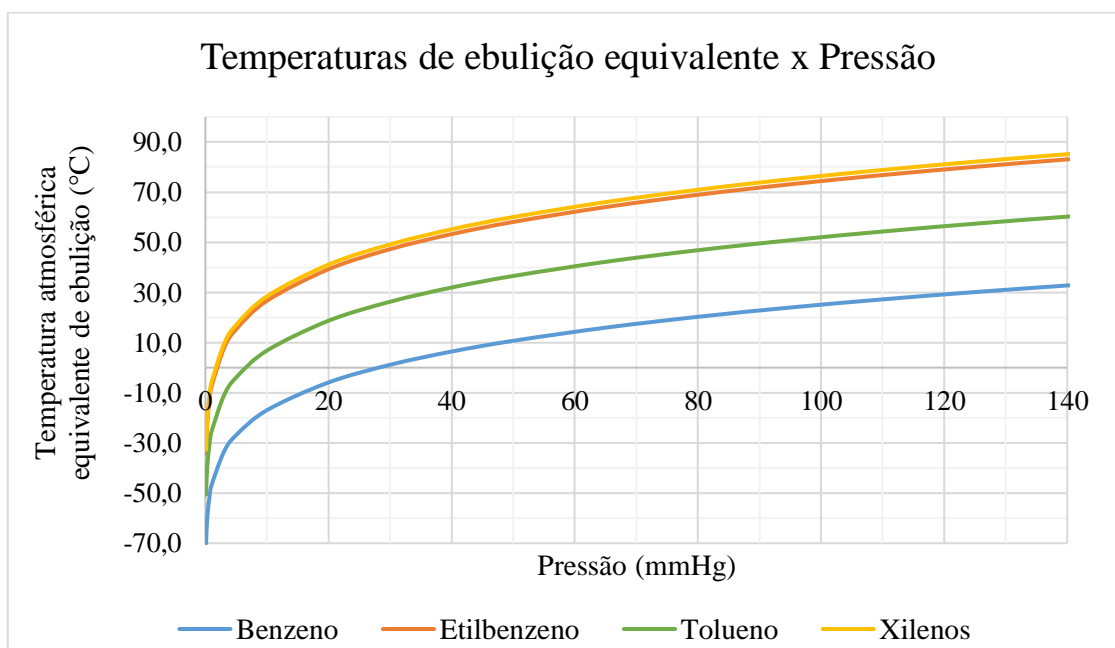


Figura 4.1: Varredura das correspondentes temperaturas de ebulição para os compostos BTEXs em função da pressão.

Através da análise deste gráfico, é possível observar quais as combinações de pressão e temperatura poderiam levar, ou não, à vaporização destes aromáticos.

Por exemplo, considerando-se a pressão de operação de 20 mmHg, pode-se notar que, caso a pervaporação fosse realizada a 25°C, e supondo que a membrana utilizada fosse seletiva a todos os compostos BTEXs, é provável que a quantidade de etilbenzeno e xilenos no permeado fosse muito pequena ou até próxima de zero, visto que, mesmo sendo capazes de sorver na membrana, não haveria calor suficiente para a vaporização destas espécies, uma vez que, à esta pressão, essas espécies apresentam pontos de ebulição superiores à 25°C.

Observa-se que, dentre as espécies de aromáticos estudadas, o benzeno é aquela que requer condições de pressão e temperatura menos severas e, por isso, em situações onde se deseja remover principalmente o benzeno, condições mais brandas de operação poderiam ser utilizadas, o que representaria uma economia energética para o processo.

Como todos os ensaios do presente estudo foram realizados a baixas pressões, e partir dos dados obtidos pela destilação da Nafta DD, pode-se considerar que, mesmo a temperatura ambiente, todos os aromáticos puderam ser vaporizados uma vez sorvidos na membrana. Portanto, quaisquer alterações observadas nos fluxos e nas seletividades em função da variação da temperatura de operação utilizada no ensaio se dará pela influência deste parâmetro sobre a membrana, e não porque mais ou menos espécies foram vaporizadas.

4.3 Pervaporação

A membrana de PDMS + ZSM5 apresentou o maior fluxo dentre as membranas estudadas, porém, a separação entre aromáticos e alifáticos realizada por ela não foi tão satisfatória quanto as observadas pelas demais membranas. O maior enriquecimento de aromáticos totais foi obtido utilizando-se a membrana de poli(uretano), enquanto o maior enriquecimento de benzeno foi observado para a membrana de poli(uretano) + 1% m/m em massa de carvão ativado.

Serão apresentados a seguir os resultados obtidos a partir de cada ensaio de pervaporação realizado e a caracterização de seus respectivos permeados.

Para o cálculo do fluxo de permeado normalizado, utilizou-se a Equação 2.20, descrita no Capítulo 2 deste trabalho. A equação 2.22, também apresentada no Capítulo 2, foi utilizada para o cálculo do enriquecimento de cada espécie ou família de hidrocarbonetos. Tanto o fluxo, quanto o enriquecimento, foram utilizados para avaliar a eficiência do processo de separação realizado pelas membranas.

As tabelas contendo os valores de permeabilidades e enriquecimentos obtidos para cada membrana, em cada temperatura, podem ser encontrados no Anexo do presente trabalho.

4.3.1 Membrana de PDMS + ZSM5

A figura 4.2 apresenta as permeabilidades obtidas para as diferentes temperaturas de operação utilizadas durante a realização do ensaio de pervaporação com a membrana de PDMS + ZSM5.

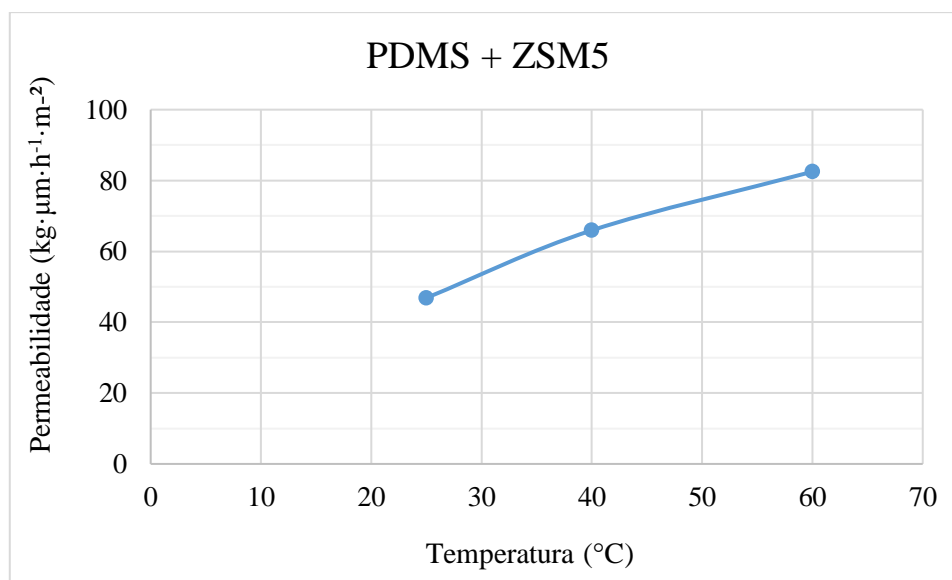


Figura 4.2: Relação entre a permeabilidade obtida pela membrana de PDMS + ZSM5 e a temperatura de operação.

É possível observar uma tendência quase linear de aumento da permeabilidade conforme se aumenta a temperatura da nafta, indicando que, conforme esperado, o aumento da temperatura levou à um aumento da mobilidade segmental das cadeias

poliméricas da membrana, facilitando o transporte através da mesma. A maior permeabilidade obtida foi igual a $82,48 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, a 60°C , valor superior à maioria reportada nos diversos trabalhos apresentados no Capítulo 2.

Os enriquecimentos obtidos para cada classe de hidrocarbonetos presente no permeado são apresentados na figura 4.3.

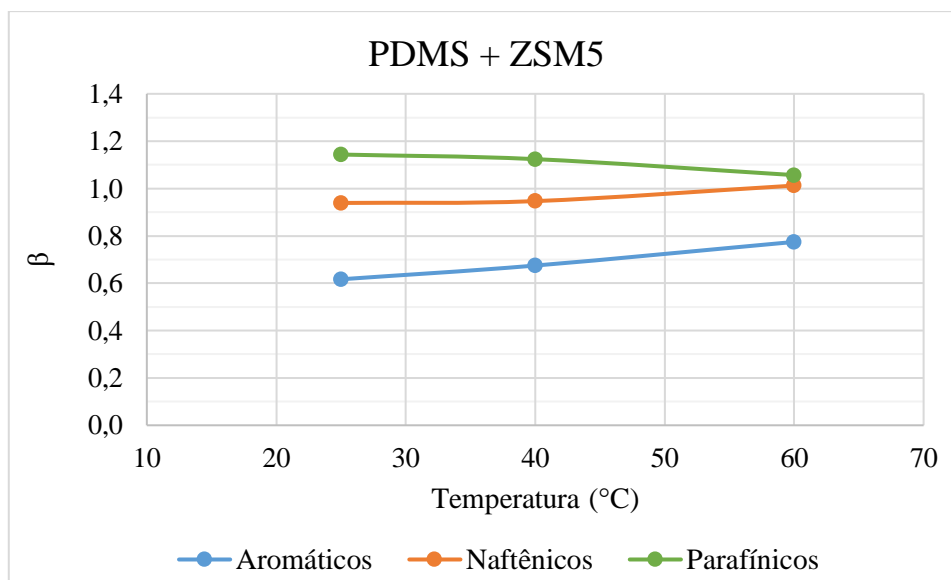


Figura 4.3: Relação entre o enriquecimento de cada família de hidrocarboneto e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de PDMS + ZSM5

Observa-se que o enriquecimento dos compostos aromáticos foi o menor dentre as famílias de hidrocarbonetos, com valores entre 0,6 e 0,8, indicando que a concentração de aromáticos nos permeados foi menor que a concentração original da Nafta DD, ou seja, a remoção destas espécies não foi eficiente.

O enriquecimento dos compostos naftênicos manteve-se próximo a 1,0 em todos os ensaios, enquanto o enriquecimento dos parafínicos foi maior que 1,0 nas três temperaturas de operação, chegando a um máximo de 1,14 a 25°C .

Esses dados sugerem que a membrana de PDMS + ZSM5 é mais seletiva aos alifáticos do que aos aromáticos, porém, ao analisar-se os enriquecimentos individuais de cada espécie aromática presente, pode-se perceber que isto não é completamente verdade.

A figura 4.4 revela que, na realidade, duas espécies aromáticas apresentaram enriquecimentos superiores a 1,0 em todas as temperaturas: o benzeno obteve um enriquecimento máximo igual a 1,90, a 25°C , e a concentração do mesmo decaiu conforme se aumentou a temperatura, ao passo que o enriquecimento do tolueno

permaneceu praticamente constante nas três temperaturas de ensaio, alcançando um valor máximo igual a 1,27, a 40°C.

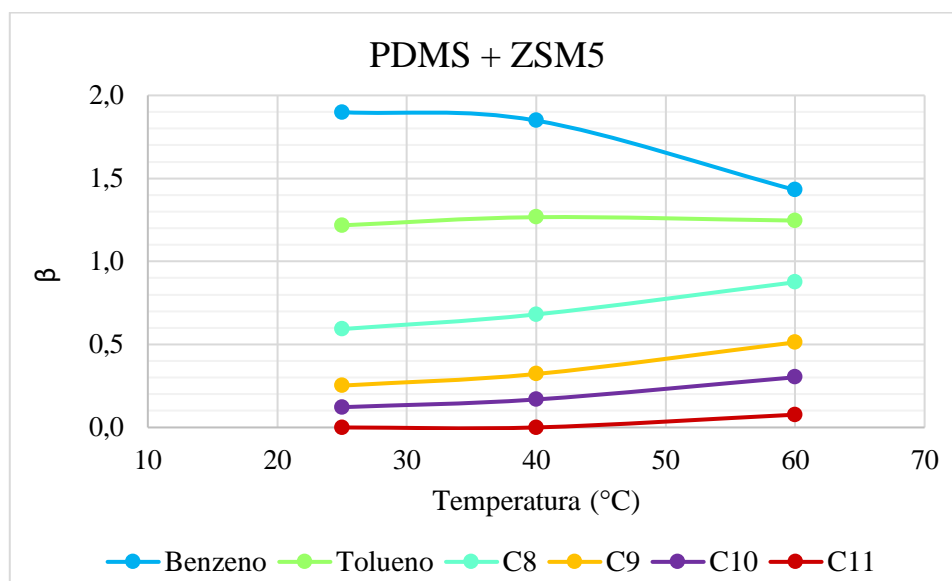


Figura 4.4: Relação entre o enriquecimento dos aromáticos e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de PDMS + ZSM5

Os demais compostos aromáticos, incluindo os xilenos e/ou o etilbenzeno (C₈), apresentaram enriquecimentos bastante inferiores a 1,0, chegando a se aproximar de zero para os aromáticos com 10 e 11 carbonos em sua estrutura molecular. Portanto, o baixo enriquecimento dos aromáticos observado na figura 4.3 se deu em função da grande rejeição da membrana às espécies aromáticas contendo 8 ou mais carbonos.

O presente estudo mostra que, ainda que a membrana de PDMS + ZSM5 seja muito utilizada para a remoção de compostos orgânicos de misturas aquosas, a sua separação entre alifáticos e aromáticos não é muito eficiente. Isso porque, apesar de ter apresentado seletividade ao benzeno e ao tolueno, a membrana também apresentou seletividade, ainda que em menor escala, aos compostos parafínicos e, portanto, não foi capaz de distinguir muito bem os aromáticos dos alifáticos.

No mais, a rejeição aos xilenos e/ou ao etilbenzeno faz com que essa membrana não seja completamente adequada para a remoção dos compostos BTEXs, pois sua aplicação tornaria necessário o uso de outro processo de separação para a remoção dos aromáticos com 8 carbonos.

4.3.2 Membranas de poli(uretano)

A figura 4.5 apresenta as permeabilidades obtidas para as membranas de poli(uretano), com e sem carbono ativado, em diferentes temperaturas de operação. É possível notar que as permeabilidades obtidas pelas três membranas foram muito inferiores àqueles apresentados pela membrana de PDMS + ZSM5.

Além disso, a adição de carvão ativado não teve influência sobre a permeabilidade obtida a 25°C, já que as permeabilidades das três membranas são muito próximos entre si – as permeabilidades obtidas com as membranas de poli(uretano) e poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado, a 25°C, foram efetivamente iguais, enquanto a permeabilidade obtida a partir da membrana de poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado foi ligeiramente menor.

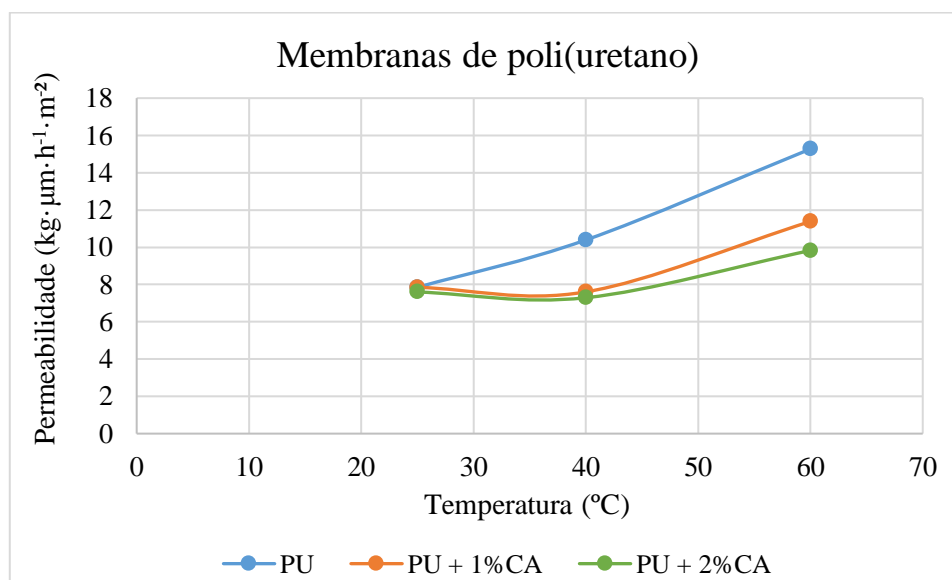


Figura 4.5: Relação entre as permeabilidades obtidas pelas diferentes membranas de poli(uretano), com e sem carvão ativado, e a temperatura de operação.

A permeabilidade obtida a 25°C pela membrana contendo apenas poli(uretano) é similar ao reportado por Cunha *et al* em 2002 para uma membrana de mesmo material polimérico. Conforme se aumenta a temperatura de operação, observa-se que a permeabilidade aumenta com uma tendência quase linear, alcançando 15,27 kg·µm·m⁻²·h⁻¹ a 60°C, valor pouco mais de cinco vezes menor que o observado com a membrana de PDMS + ZSM5, para esta mesma temperatura.

Em relação às membranas contendo carvão ativado, diferentemente das membranas de PDMS + ZSM5 e de poli(uretano), não é observado um aumento linear da permeabilidade em função do aumento da temperatura. Na verdade, a 40°C, as permeabilidades permaneceram quase iguais aos fluxos obtidos na pervaporação a 25°C, apresentando uma pequena queda em relação a eles. O aumento da temperatura para 60°C acarretou em um aumento da permeabilidade destas membranas, mas em menor extensão que o observado para a membrana de poli(uretano) puro. Observa-se ainda que a permeabilidade obtida com a membrana contendo 2% em massa de carvão ativado foi inferior à obtida com a membrana contendo apenas 1% de carvão, em todas as três temperaturas estudadas.

Esperava-se que a permeabilidade das membranas contendo carvão ativado fosse maior que a permeabilidade da membrana de poli(uretano) sem carvão ativado, visto que o mesmo é um adsorvente muito utilizado para remoção de impurezas, como os aromáticos, e poderia maximizar a sorção e/ou a difusão dos compostos na membrana e, conseqüentemente, aumentar o fluxo de permeado das mesmas. No entanto, observou-se justamente o contrário: a adição de carvão ativado parece aumentar a resistência ao transporte das espécies através da membrana, levando a uma diminuição no fluxo de permeado. Além disso, os resultados indicam que, quanto maior a quantidade de carvão ativado presente na matriz polimérica, maior será a resistência ao transporte e, portanto, menor será o fluxo.

Serão apresentadas a seguir as análises da composição dos permeados obtidos com cada uma das três membranas contendo poli(uretano).

• **Membrana de poli(uretano)**

A partir da figura 4.6, que apresenta os enriquecimentos das famílias de hidrocarbonetos no permeado, é possível notar que, diferente do observado com a membrana de PDMS + ZSM5, a membrana de poli(uretano) rejeitou os parafínicos, que apresentaram enriquecimentos inferiores a 1,0 em todas as temperaturas estudadas.

O enriquecimento dos naftênicos, assim como o dos parafínicos, oscilou em função do aumento da temperatura, mas foi superior a 1,0 a 25°C e a 60°C, alcançando 1,16 nesta última temperatura.

Em relação aos aromáticos, o enriquecimento desta família de hidrocarbonetos manteve-se superior a 1,0 e pouco foi influenciada pela variação da temperatura, mantendo-se quase constante – o maior valor obtido de enriquecimento dos aromáticos foi igual a 1,63, a 25°C, e o menor, igual a 1,57, obtido a 60°C.

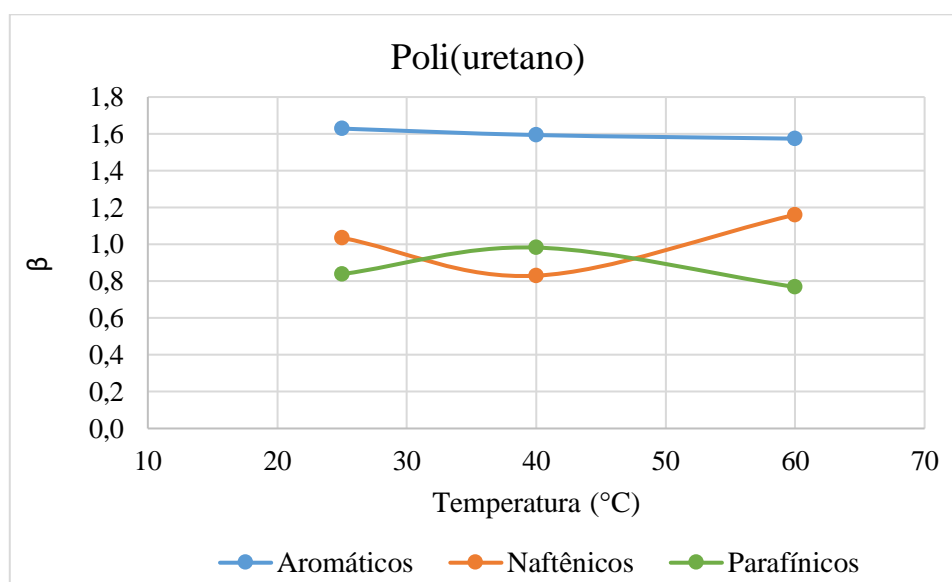


Figura 4.6: Relação entre o enriquecimento de cada família de hidrocarboneto e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano)

A análise das espécies de aromáticos presentes nos permeados, cujos enriquecimentos são exibidos na figura 4.7, revela que, mais uma vez, o benzeno foi o aromático cujo transporte através da membrana foi mais favorecido, chegando a apresentar um enriquecimento igual a 4,29 a 40°C, valor bastante superior ao obtido com a membrana de PDMS + ZSM5.

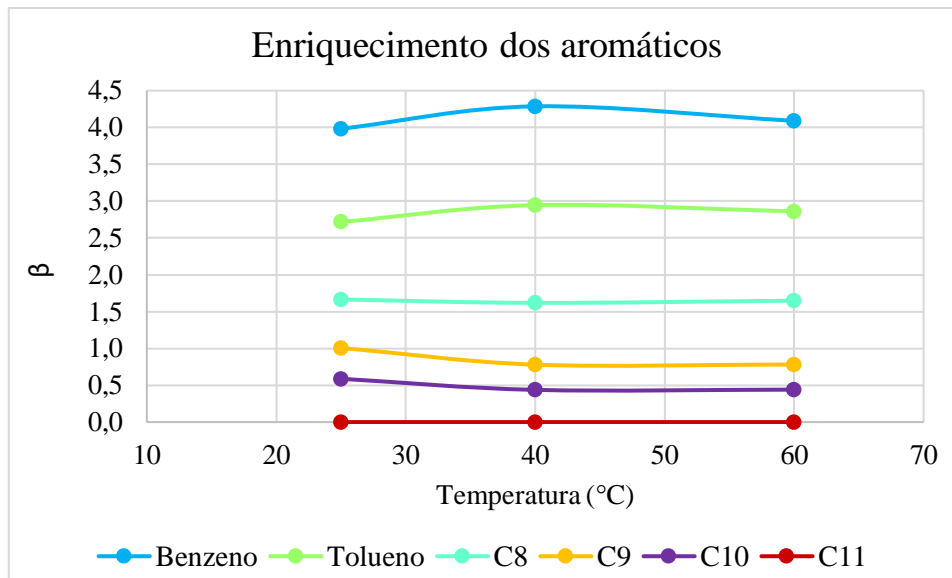


Figura 4.7: Relação entre o enriquecimento dos aromáticos e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano)

A membrana também apresentou seletividade ao tolueno e aos aromáticos com 8 carbonos, isto é, aos xilenos e/ou ao etilbenzeno. O enriquecimento do tolueno variou com a temperatura e, assim como o benzeno, apresentou valor máximo a 40°C, alcançando 2,95. Já os aromáticos com 8 carbonos apresentaram enriquecimentos quase constantes em todas as temperaturas, próximos a 1,6.

Os demais aromáticos não apresentaram enriquecimentos superiores a 1,0 em nenhuma das temperaturas testadas, sendo que os aromáticos contendo um total de 11 carbonos foram completamente rejeitados pela membrana, apresentando enriquecimento igual a zero nas três temperaturas.

Portanto, os ensaios revelaram que a membrana de poli(uretano) é indicada para a remoção dos compostos BTEXs, mas que não é capaz de separar eficientemente aromáticos com 9 ou mais carbonos em nenhuma das temperaturas estudadas. Além disso, a membrana de poli(uretano) apresentou a seguinte ordem de seletividade, em cada uma das três temperaturas estudadas: benzeno > tolueno > xilenos/etilbenzeno.

Cunha *et al.*, 2002, também utilizaram uma membrana de poli(uretano) para a pervaporação e reportaram um enriquecimento de aromáticos próximo a 5 para uma mistura contendo cerca de 10% em massa de aromáticos, enquanto no presente estudo obteve-se, também a 25°C e com uma mistura contendo 12,42% em massa de aromáticos, um enriquecimento de aromáticos igual a 1,63, valor bastante inferior ao encontrado por Cunha *et al.*, 2002.

No entanto, no trabalho de 2002 foram utilizados apenas benzeno, tolueno e m-xileno como representantes dos aromáticos, ao passo que na Nafta DD também são encontradas espécies de aromáticos com 9 ou mais carbonos, que foram rejeitados pela membrana, o faz com que os fatores de enriquecimentos de aromáticos totais não possam ser comparados, uma vez que se tratam de misturas de composições distintas.

Ao considerar-se somente as concentrações dos BTEXs na Nafta DD, a concentração de aromáticos na amostra original passa a ser igual a 6,74% em massa e o enriquecimento obtido a 25°C passa a ser igual 2,37. Para essa concentração de BTEXs, Cunha *et al*, 2002, reportaram um valor de enriquecimento próximo a 4 e, portanto, o valor obtido no presente trabalho segue sendo inferior ao reportado por Cunha *et al*, 2002, e provavelmente é devido à interferência de outras espécies que podem ser encontradas na Nafta DD e não na mistura utilizada em 2002, o que demonstra a importância da realização do teste com uma mistura muito mais complexa que uma nafta sintética.

A diferença entre os enriquecimentos observados para as membranas de PDMS e de poli(uretano) pode ser explicada em função dos parâmetros de solubilidade desses polímeros e de algumas das espécies possivelmente encontradas na Nafta DD.

Como representantes das três famílias de hidrocarbonetos encontradas na nafta, as seguintes espécies foram escolhidas para a análise de seus parâmetros de solubilidade:

- Aromáticas: benzeno, tolueno, m-xileno, etilbenzeno e metil-etil-benzeno;
- Parafínicas: pentano, hexano, heptano, octano e nonano;
- Naftênicas: ciclopentano, ciclohexano e metil-ciclohexano.

Alguns parâmetros de solubilidade das espécies aromáticas e alifáticas foram encontrados diretamente na literatura (VAN KREVELEN, TE NIJENHUIS, 2009), enquanto outros foram estimados pelo método de Hoftyzer e Van Krevelen, conforme descrito no Capítulo 2 do presente trabalho. Os parâmetros de solubilidade dos polímeros também foram obtidos na literatura (MIECZKOWSKI, 1992; RUMENS *et al*, 2015).

A figura 4.8 apresenta um diagrama relacionando o parâmetro de solubilidade total δ com a respectiva contribuição da difusão δ_d de cada solvente e polímero estudado.

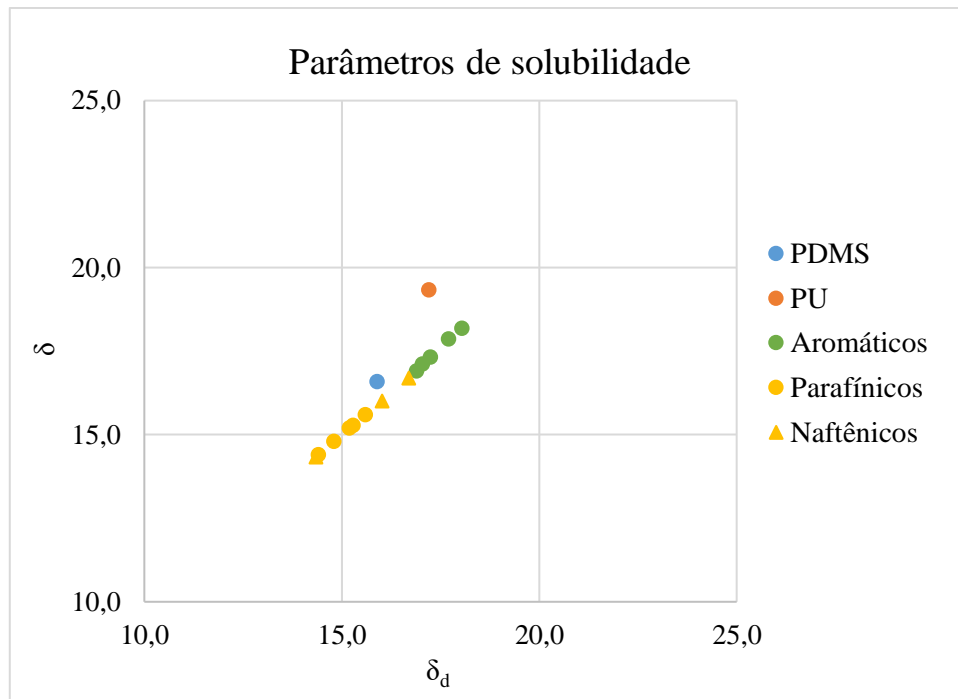


Figura 4.8: Diagrama δ - δ_d dos polímeros e solventes estudados

Analisando a Figura 4.8, é possível notar que, no caso da membrana de PDMS, tanto as espécies alifáticas, quanto as espécies aromáticas, apresentam parâmetros de solubilidade próximos ao parâmetro do polímero, indicando que, em termos de solubilidade, não há uma distinção significativa entre aromáticos e alifáticos quando se considera esta membrana.

Já no caso da membrana de poli(uretano), os parâmetros de solubilidade dos aromáticos se encontram mais próximos ao parâmetro de solubilidade do polímero, reafirmando a maior seletividade observada experimentalmente à esta classe de hidrocarbonetos. Além disso, as espécies mais próximas ao polímero são o benzeno e o tolueno, que foram justamente as espécies que apresentaram os maiores enriquecimentos nos experimentos realizados com esta membrana.

Outra maneira de analisar o comportamento dos solventes e polímeros é através do parâmetro de Flory-Huggins, cujos valores são apresentados na Figura 4.9. Os mesmos parâmetros de solubilidade utilizados para a elaboração do diagrama δ - δ_d , foram utilizados para calcular os parâmetros de Flory-Huggins.

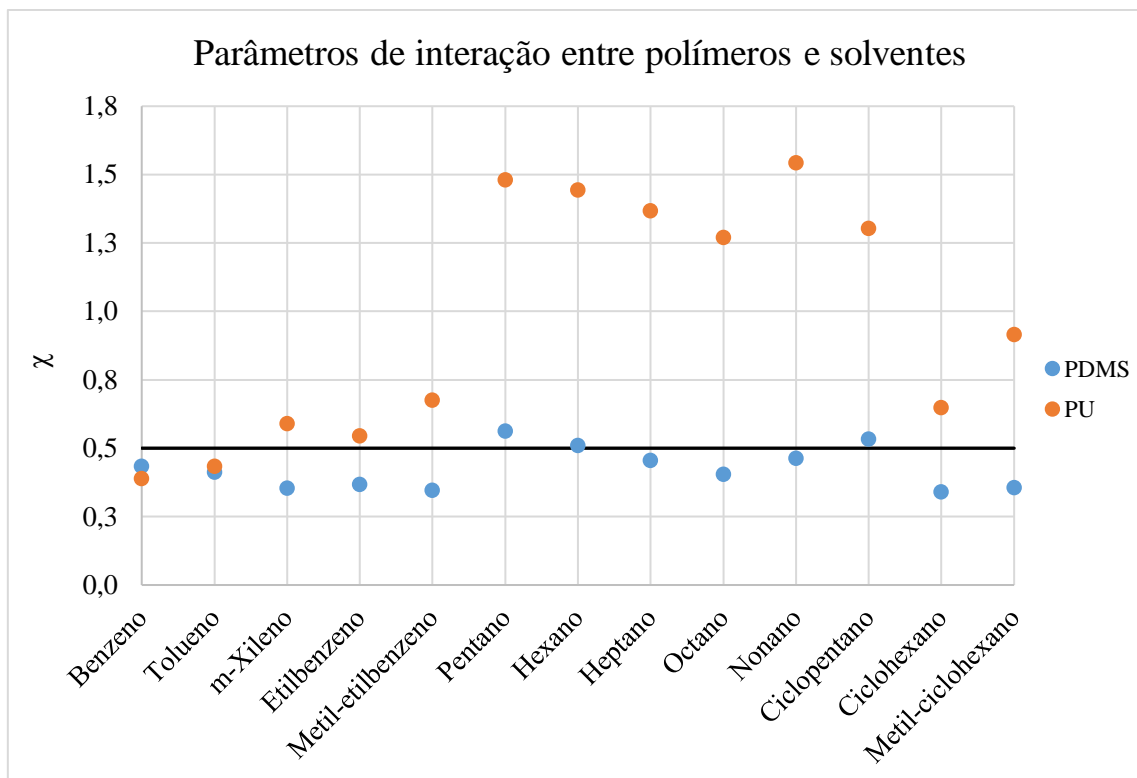


Figura 4.9: Parâmetros de Flory-Huggins obtidos com diferentes solventes para as membranas de PDMS e poli(uretano).

A Figura 4.9 mostra que todos os aromáticos estudados apresentam parâmetros de Flory-Huggins inferiores a 0,5 quando calculados em relação ao PDMS, o que indica a existência de solubilidade entre os aromáticos e o polímero em questão, o que poderia ocasionar em uma seletividade da membrana para essas espécies. No entanto, as espécies alifáticas também apresentaram valores próximos a 0,5 e, portanto, também apresentam afinidade com o polímero, de modo que todas as espécies, sejam aromáticas ou alifáticas, podem se solubilizar na membrana, aumentando, assim, o fluxo de permeado e diminuindo a seletividade da mesma, como pôde ser observado experimentalmente, com os altos fluxos de permeado e baixos enriquecimentos das espécies aromáticas.

Os parâmetros de Flory-Huggins calculados em relação à membrana de poli(uretano) demonstram uma realidade diferente da observada para a membrana de PDMS. Apenas os aromáticos e o ciclohexano apresentam parâmetros próximos a 0,5, enquanto as demais espécies apresentam parâmetros muito superiores, indicando a imiscibilidade entre estes alifáticos e o polímero, o que explica o bom enriquecimento obtido para os aromáticos, frente aos alifáticos.

• Membrana de poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado

Os permeados dos ensaios de pervaporação, realizados com a membrana de poli(uretano) com 1% em massa de carvão ativado, originaram os enriquecimentos apresentados na figura 4.10. Imediatamente, já é possível notar uma grande diferença em relação aos enriquecimentos observados com a membrana de poli(uretano), o que mostra que, além de influenciar no fluxo do permeado, a adição de carvão ativado também influenciou na seletividade da membrana de poli(uretano).

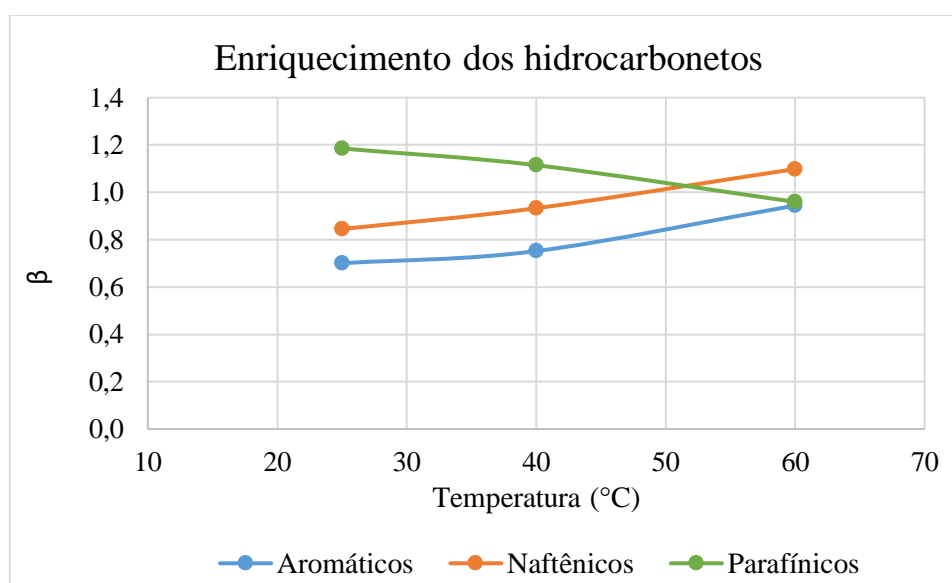


Figura 4.10: Relação entre o enriquecimento das famílias de hidrocarboneto e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano) + 1% de carvão ativado

Assim como a membrana de PDMS + ZSM5, a membrana de poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado se mostrou mais seletiva aos parafínicos e aos naftênicos do que aos aromáticos, em oposição ao observado com a membrana de poli(uretano) puro.

Em todas as temperaturas utilizadas no estudo, o enriquecimento observado para os aromáticos totais foi inferior à 1,0, ainda que tenha aumentado em função do aumento da temperatura, alcançando 0,95 a 60°C. Comparando-se com os valores obtidos com as outras duas membranas já apresentadas, tem-se que o enriquecimento de aromáticos totais da membrana de poli(uretano) com 1% m/m de carvão ativado foi ligeiramente maior que o enriquecimento obtido com a membrana de PDMS + ZSM5 e muito menor que o enriquecimento observado com a membrana de poli(uretano).

O enriquecimento dos parafínicos foi igual a 1,19 a 25°C e decaiu conforme se aumentou a temperatura, enquanto o contrário ocorreu com os naftênicos, que atingiram um enriquecimento igual a 1,10 a 60°C.

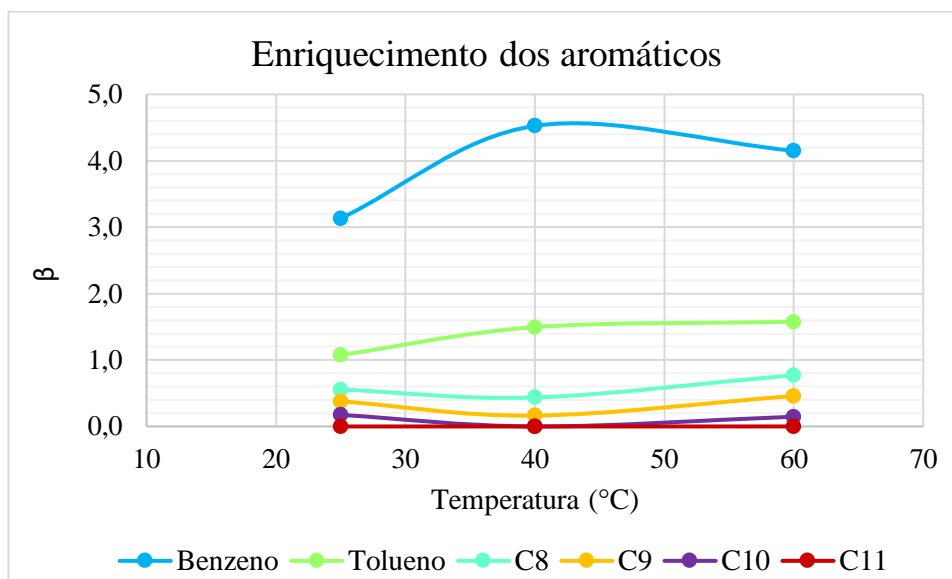


Figura 4.11: Relação entre o enriquecimento dos aromáticos e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano) + 1% de carvão ativado

Assim como ocorreu com as demais membranas, a figura 4.11 revela que o benzeno novamente foi o aromático de maior permeação através da membrana, chegando a apresentar um enriquecimento de 4,53 a 40°C, o maior valor observado entre os ensaios de pervaporação realizados no presente estudo.

A membrana também apresentou seletividade ao tolueno, ainda que em menor escala que a observada com a membrana de poli(uretano). Todos os demais aromáticos, incluindo os com 8 carbonos, foram rejeitados pela membrana.

Com base neste dados, nota-se que a adição de carvão ativado à matriz polimérica, além de criar mais resistência ao transporte, reduzindo o fluxo de permeado, também alterou a seletividade da membrana de poli(uretano), tornando-a mais seletiva aos alifáticos e ao benzeno e menos seletiva a todos os outros aromáticos, inclusive tornando-a inadequada para a remoção de xilenos e/ou etil-benzeno.

• Membrana de poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado

A membrana de poli(uretano), agora contendo 2% em massa de carvão ativado, mostrou-se ainda mais seletiva aos parafínicos, alcançando um enriquecimento igual a 1,38 a 25°C, o maior valor observado para esta família de hidrocarbonetos dentre as membranas utilizadas no presente estudo.

A figura 4.12 mostra também que o enriquecimento dos aromáticos foi o menor observado dentre todos os ensaios, não ultrapassando 0,62.

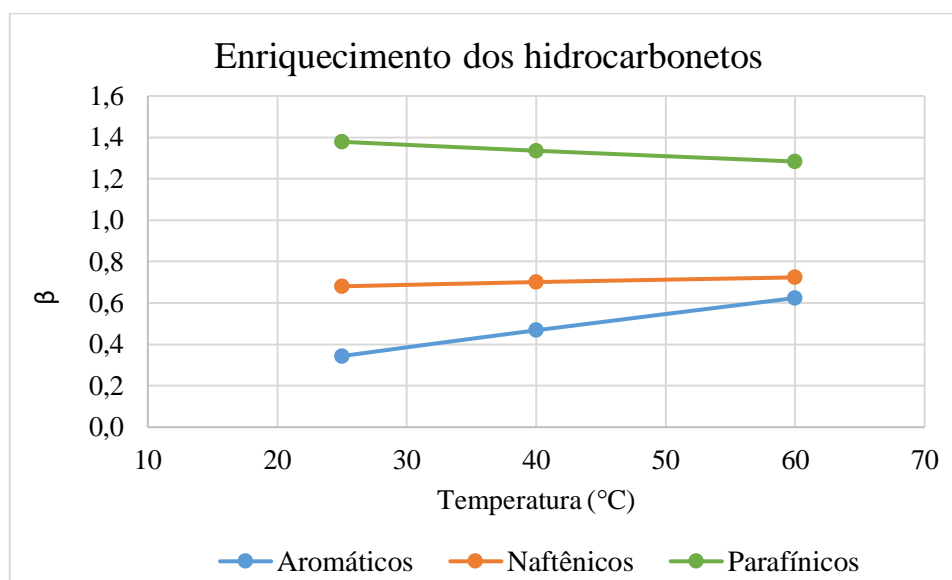


Figura 4.12: Relação entre o enriquecimento das famílias de hidrocarboneto e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano) + 2% de carvão ativado

Enquanto o enriquecimento dos parafínicos diminuiu em função do aumento da temperatura e o dos aromáticos cresceu, o enriquecimento dos naftênicos permaneceu praticamente constante, em torno de 0,70

A análise das concentrações dos aromáticos presentes nos permeado revelou que a membrana de poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado apresentou enriquecimentos ainda menores que os observados com a membrana que continha 1% em massa de carvão, como pode ser observado na figura 4.13.

O benzeno, mais uma vez, foi a espécie de aromáticos com maior fator de enriquecimento, com valor máximo obtido igual a 3,10, a 25°C. Conforme a temperatura da Nafta DD aumentou, ocorreu uma queda na seletividade da membrana em relação ao benzeno, ocasionando em uma diminuição do enriquecimento do mesmo.

O enriquecimento dos demais compostos aromáticos aumentou em função do aumento da temperatura, mas nenhum deles foi maior que 1,0, nem mesmo o do tolueno.

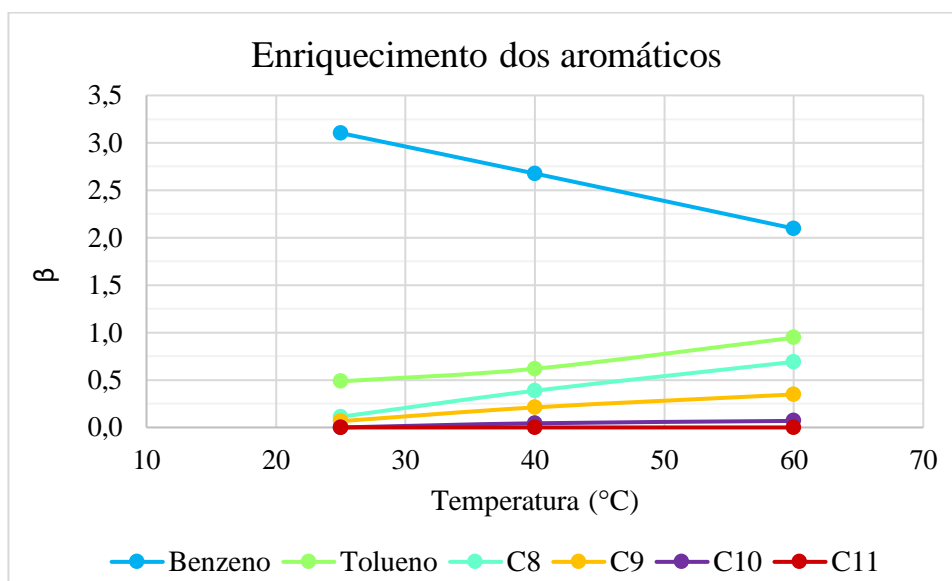


Figura 4.13: Relação entre o enriquecimento dos aromáticos e a temperatura de operação da pervaporação, utilizando a membrana de poli(uretano) + 2% de carvão ativado

Os resultados indicam que a adição de mais carvão ativado à sua estrutura torna a membrana de poli(uretano) mais seletiva aos parafínicos e menos seletiva aos aromáticos, além de causar a diminuição do fluxo de permeado.

Enquanto ambas as membranas apresentaram fatores de enriquecimento para o benzeno superiores a 1,0, a membrana de poli(uretano) com 2% m/m de carvão ativado não foi seletiva ao tolueno, ao contrário do observado com a membrana que continha apenas 1% em massa de carvão. No mais, nenhuma das duas foi seletiva aos aromáticos com 8 carbonos, ao passo que a membrana contendo somente poli(uretano) apresentou enriquecimentos maiores que 1,0 para os xilenos e/ou o etilbenzeno.

Amaral, 2014, utilizou uma membrana de poli(uretano) com 1,25% m/m de carvão ativado no processo de pervaporação para a remoção de compostos sulfurados de uma nafta sintética. Na temperatura de 60°C, ele obteve um fluxo normalizado de permeado igual a $0,164 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, enquanto no presente trabalho, para a mesma temperatura, obteve-se $11,38 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e $9,83 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para as membranas de poli(uretano) com 1% e 2% em massa de carvão ativado, respectivamente.

Em relação à seletividade das membranas, Amaral observou que a membrana de poli(uretano) + 1,25% m/m de carvão ativado rejeitou os compostos alifáticos em todas

as temperaturas, ao contrário das membranas contendo carvão ativado utilizadas no presente estudo, que apresentaram fatores de enriquecimentos acima de 1,0 para os alifáticos (parafínicos e/ou naftênicos).

Considerando-se a família dos aromáticos, no estudo de Amaral, o tolueno apresentou enriquecimentos superiores a 1, alcançando aproximadamente 1,8 a 60°C. Por sua vez, a membrana utilizada no presente estudo, contendo 1% em massa de carvão ativado, também apresentou, para o tolueno, enriquecimentos acima de 1,0 em todas as temperaturas, alcançando 1,58 a 60°C. Já a membrana que continha 2% de carvão ativado não apresentou seletividade ao tolueno e o enriquecimento máximo obtido para esta espécie foi igual a 0,95.

A diferença entre os valores de fluxos e enriquecimentos encontrados pode estar relacionada com a composição das naftas utilizadas nos dois trabalhos: enquanto Amaral utilizou uma nafta sintética contendo n-octano, iso-octano e ciclohexano como representantes dos alifáticos e apenas o tolueno como representante dos aromáticos, no presente trabalho utilizou-se uma mistura complexa de alifáticos e aromáticos, com hidrocarbonetos das mais variadas estruturas moleculares, menores e maiores, que as contidas na nafta sintética. É possível que as espécies alifáticas presentes na Nafta DD e ausentes na nafta sintética utilizada por Amaral apresentem permeabilidades maiores, levando a um maior fluxo e maior enriquecimento dos alifáticos.

Dentre as membranas estudadas, a que apresentou a melhor combinação entre fluxo de permeado e enriquecimentos das espécies aromáticas foi a membrana de poli(uretano), sem adição de carvão ativado e, portanto, esta foi a membrana utilizada nas simulações discutidas no próximo tópico deste capítulo.

4.4 Simulação

4.4.1 Produção da gasolina

A primeira etapa da simulação da produção de gasolina, através de um sistema de pervaporação de 1 estágio, revelou os dados apresentados na tabela 4.6, considerando-se uma corrente de entrada com vazão igual a 190.000 kg/h de Nafta DD, contendo 2,0% em massa de benzeno.

Tabela 4.6: Parâmetros e variáveis de saída da simulação da produção de gasolina em 1 estágio de pervaporação, a diferentes temperaturas de operação.

Parâmetros	Temperatura	25°C	40°C	60°C
	$\beta_{benzeno}$	3,98	4,29	4,09
	J (kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	0,785	1,039	1,527
	Q_E (kg·h ⁻¹)	190.000	190.000	190.000
Variáveis calculadas	Q_R (kg·h ⁻¹)	167.749	169.586	168.436
	Q_P (kg·h ⁻¹)	22.251	20.414	21.564
	X_P	7,96% m/m	8,57% m/m	8,18% m/m
	A (m ²)	28.345	19.644	14.119

Comparando-se os resultados nas simulações realizadas com os enriquecimentos e os fluxos de permeado obtidos a 25°C e a 40°C, observa-se que o aumento de 15°C na temperatura de operação ocasionou em um aumento de 1,1% da vazão de gasolina tratada (Q_R) e uma redução de 30,7% da área de membrana necessária para realizar a separação.

Já a simulação com os parâmetros de 60°C, em relação à simulação a 40°C, revelou uma diminuição de 0,7% na quantidade de gasolina tratada por hora, mas também, uma diminuição de 28,1% na área de membrana.

Uma outra maneira de analisar os dados fornecidos pelas simulações é através da razão entre vazão de retido e área de membrana, como apresentado na figura 4.14.

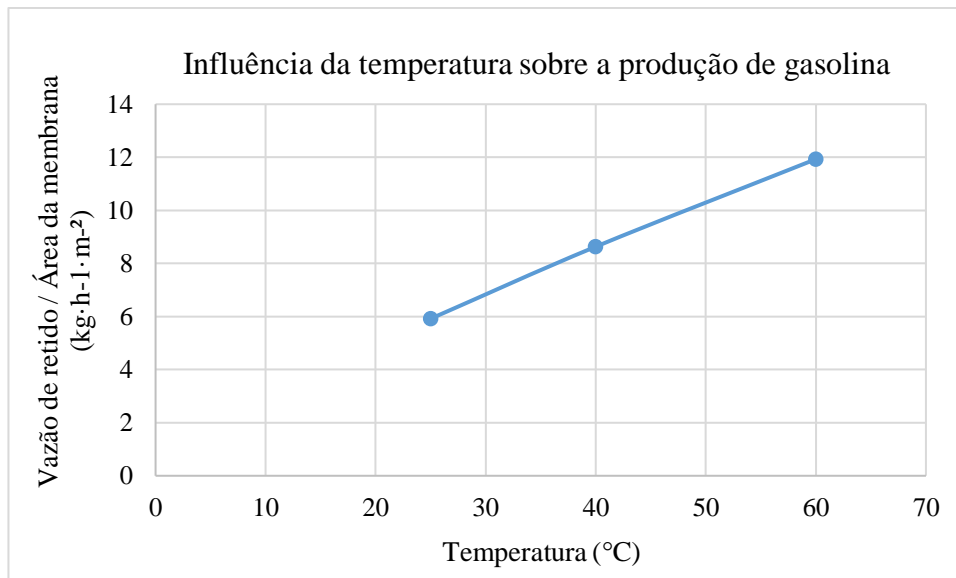


Figura 4.14: Razão entre a vazão de retido e a área necessária de membrana, ambos obtidos na simulação de produção de gasolina em 1 estágio, a diferentes temperaturas de operação.

Como deseja-se obter a maior quantidade de gasolina tratada pelo menor custo, é interessante que a área de membrana necessária para realizar a separação seja a menor possível, visto que isso representaria uma redução nos custos de investimento, de operação e de manutenção do processo de pervaporação. Portanto, neste caso, quanto maior a razão entre vazão de retido e área de membrana, melhor o custo-benefício do processo.

A figura 4.14 mostra que, mesmo com a redução na vazão de retido observada na tabela 4.6, a simulação da pervaporação a 60°C apresentou a maior razão entre vazão de retido e área de membrana necessária para a remoção de benzeno através da pervaporação com 1 estágio, utilizando-se a membrana de poli(uretano). Por isso, nas demais simulações realizadas, sejam elas para a produção de gasolina, de nafta petroquímica ou de solventes aromáticos, utilizou-se os enriquecimentos e o fluxo de permeado obtidos na pervaporação experimental a 60°C.

A influência da concentração de benzeno na corrente de entrada foi analisada nos três sistemas de pervaporação propostos (com 1 estágio, com 1 estágio e reciclo e com 2 estágios). A figuras 4.15 e 4.16 mostram as vazões de retido e as áreas necessárias de membrana calculadas para cada teor de benzeno em cada um dos sistemas.

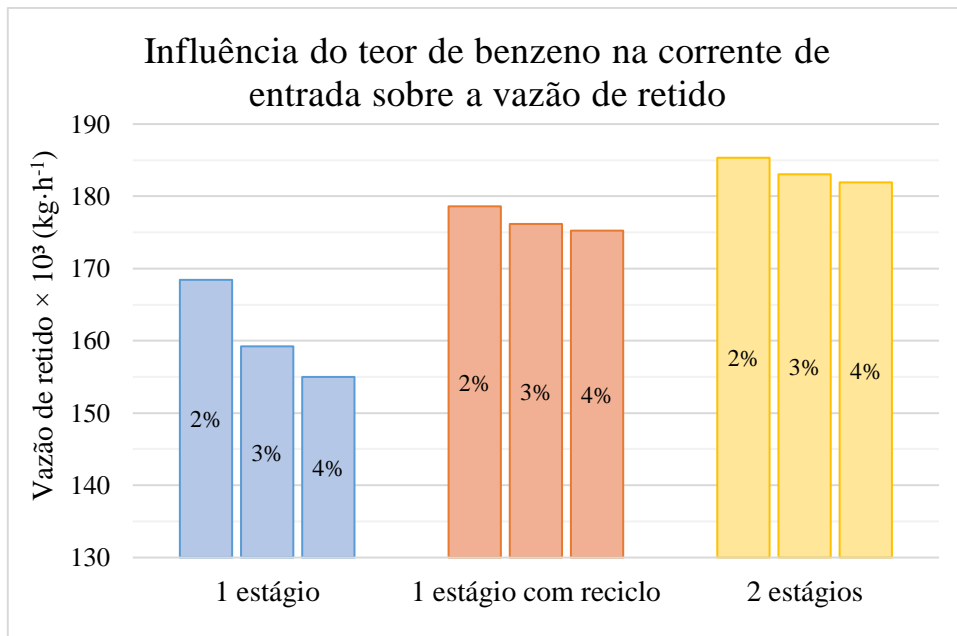


Figura 4.15: Vazão de retido calculada para cada sistema de pervaporação proposto, em função da concentração de benzeno na corrente de entrada.

Dentre os sistemas de pervaporação propostos, nota-se que o sistema de 1 estágio é o que produz a menor quantidade de gasolina tratada por hora, o que era esperado visto que, nos dois outros sistemas, o permeado é reprocessado, seja retornando para o estágio que o originou, seja em um estágio adjacente, maximizando assim a recuperação da gasolina e aumentando a sua vazão de produção.

A análise da vazão de retido em função do teor de benzeno na corrente de entrada revela que, quanto maior a concentração da corrente de entrada, menor será a quantidade de retido, ou gasolina tratada, produzida por hora. Além disso, a figura 4.15 também mostra que o efeito do aumento da quantidade de benzeno na entrada é mais evidente quando se trabalha com um sistema de pervaporação em 1 estágio e que este efeito é mais suave no sistema de 1 estágio com reciclo de permeado e no sistema de 2 estágios.

Esta é uma informação importante porque, na prática, as características do óleo processado nas refinarias de petróleo não são constantes e, portanto, é comum que as frações obtidas a partir dele apresentem pequenas flutuações em suas características ao longo do tempo.

Quando se avalia a variação da área de membrana em função do teor de benzeno na corrente de entrada, é possível notar que, quanto maior do teor de benzeno, maior será a área necessária para realizar a separação, de modo que se obtenha uma gasolina contendo 1,21% m/m de benzeno.

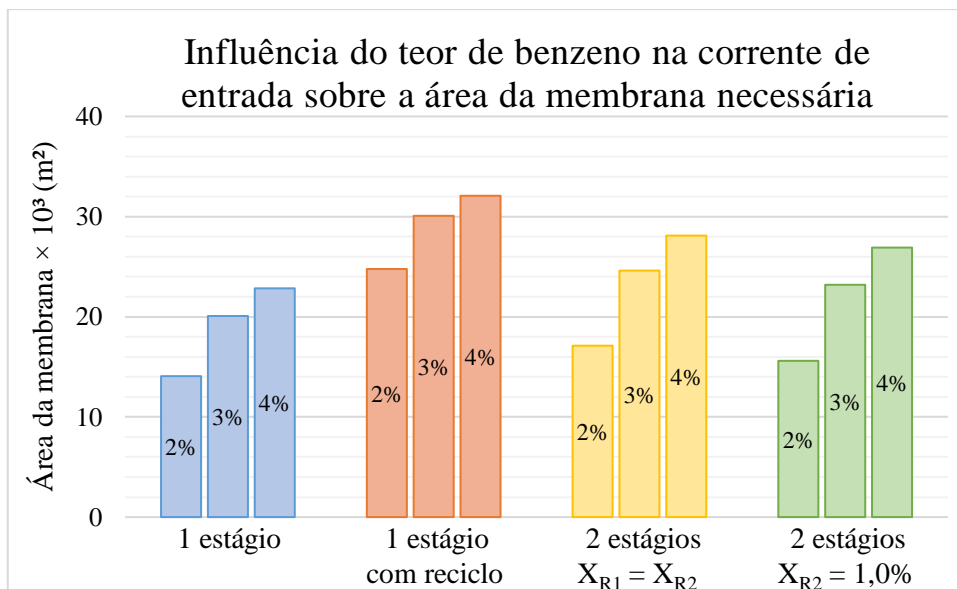


Figura 4.16: Área de membrana calculada para cada sistema de pervaporação proposto, em função da concentração de benzeno na corrente de entrada.

Dentre os sistemas de pervaporação propostos, o sistema de 1 estágio é o que requer a menor área de membrana, nas três concentrações de benzeno simuladas. O sistema de 1 estágio com reciclo, por sua vez, é o que apresenta a maior área de membrana necessária, pois o reciclo de permeado faz com que a concentração da corrente de entrada que efetivamente entra no sistema de pervaporação, seja ainda maior. Os sistemas de dois estágios apresentaram áreas similares, com o sistema com $X_{R2} = 1,0\%$ m/m de benzeno apresentando uma área ligeiramente menor que o sistema com $X_{R1} = X_{R2} = 1,21\%$ m/m.

A análise conjunta da vazão de retido e da área é feita na figura 4.17, que apresenta a razão entre essas duas variáveis para cada sistema.

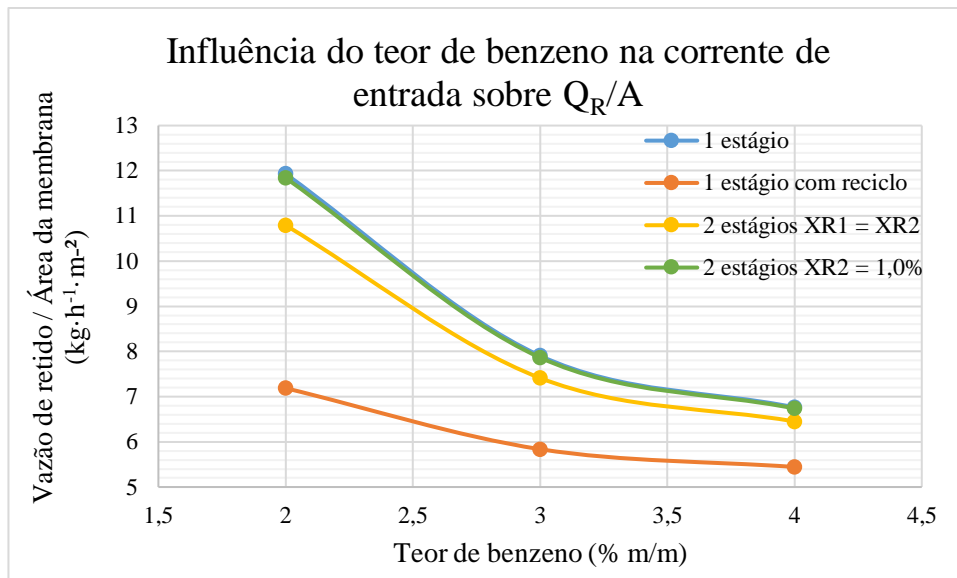


Figura 4.8: Razão entre vazão de gasolina produzida e área de membrana necessária, em função da concentração de benzeno na entrada, para cada sistema de pervaporação proposto.

A figura 4.17 mostra que o aumento da concentração faz com que a razão entre a vazão de retido e a área da membrana caia bruscamente para três dos sistemas propostos.

É possível observar que as razões entre vazão de gasolina produzida e área requerida para a remoção de benzeno dos sistemas de 1 estágio e de 2 estágios com $X_{R2} = 1,0\%$ m/m de benzeno são praticamente iguais, mesmo com grande diferença entre as vazões de retido produzidas por eles. Nota-se ainda que o sistema de 1 estágio com reciclo de permeado é o que apresenta a menor razão, ou seja, esse sistema produz menor quantidade de gasolina por m^2 de membrana, o que torna a produção de gasolina mais dispendiosa que a realizada pelos demais sistemas.

Uma nova simulação foi realizada, considerando apenas os sistemas que apresentaram as maiores razões entre vazão de retido e área de membrana, desta vez fixando-se as áreas de membrana, e, conseqüentemente, as vazões de retido e permeado, de modo a observar como a variação da corrente de entrada influenciaria a concentração do retido. Os resultados são apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Concentração de benzeno nas correntes de permeado e retido, em função da concentração desse composto na entrada, para sistemas de 1 e 2 estágios com áreas fixas pré-determinadas.

	X_E (% m/m)	2,0	3,0	4,0
1 estágio A = 14.072 m ² Q _P = 21.491 kg/h Q _R = 167.870 kg/h	X_P (% m/m)	8,2	12,3	16,4
	X_R (% m/m)	1,21	1,81	2,42
2 estágios A = 15.600 m ² Q _P = 4.646 kg/h Q _R = 184.715 kg/h	X_P (% m/m)	33,5	50,2	66,9
	X_R (% m/m)	1,21	1,81	2,42

É possível observar que, não importa qual o sistema utilizado, as concentrações de benzeno no retido são iguais e que elas aumentam conforme se aumenta a concentração desse composto na corrente de entrada. Além disso, os resultados mostram que uma pequena variação na concentração de entrada, de 1,0% em massa, já é o suficiente para que a gasolina deixe de estar enquadrada no limite de benzeno permitido por lei, indicando que, ao projetar uma unidade industrial de pervaporação em uma refinaria de petróleo, seria necessário que a unidade possuísse uma área maior que a mínima requerida para a separação, de modo que pequenas flutuações na concentração de entrada não prejudiquem o tratamento da gasolina.

A menor área de membrana calculada nas simulações de produção de gasolina foi igual a 14.072 m², obtida no sistema de 1 estágio com a corrente de entrada contendo 2,0% m/m de benzeno.

4.4.2 Produção de nafta petroquímica

Assim como na simulação da produção de gasolina, analisou-se também a produção de nafta petroquímica através dos 3 sistemas de pervaporação propostos, considerando-se uma corrente de entrada contendo 52,17% m/m de parafínicos, mesmo teor observado na Nafta DD utilizada nos experimentos.

Como o intuito do processo de pervaporação, neste caso, era concentrar os compostos parafínicos no retido, utilizou-se o enriquecimento dessa família de

hidrocarbonetos, obtido no experimento com a membrana de poli(uretano) a 60°C, que foi igual a 0,77.

A tabela 4.8 apresenta os valores das variáveis de saída calculadas para a produção de 21.000 kg/h de nafta petroquímica contendo 75% m/m de compostos parafínicos, através das simulações de 3 sistemas diferentes, variando as condições do sistema de 2 estágios em sequência.

Tabela 4.8: Valores das variáveis de saída obtidos nas diferentes simulações de produção de nafta petroquímica.

Sistema	1 estágio	1 estágio com reciclo	2 estágios $X_{R2} = X_{R1}$	2 estágios $X_{R2} = 90\%$
Q_E (kg/h)	60.654	43.924	43.577	43.577
Q_P (kg/h)	39.654	22.924	22.574	22.574
X_P (% m/m)	40,1	31,3	30,9	30,9
A (m ²)	25.964	50.032	33.481	32.302

Observa-se que a simulação do sistema de 1 estágio demandou mais Nafta DD que as demais simulações, para a produção da mesma quantidade de retido. Consequentemente, foi também o sistema que gerou maior quantidade de permeado.

Além disso, como pode ser observado na tabela 4.8, o sistema de 1 estágio apresentou o permeado com a maior concentração em hidrocarbonetos parafínicos, ou seja, foi o sistema que menos recuperou esses hidrocarbonetos contidos na Nafta DD.

Caso a corrente de permeado não fosse reaproveitada, seria interessante recuperar o máximo de parafínicos possível, porém, essa corrente mais concentrada em aromáticos e naftênicos que a Nafta DD, poderia ser utilizada em outras unidades de uma refinaria de petróleo, de forma que a maior quantidade e maior concentração do permeado fornecido pelo sistema de 1 estágio não representaria um problema.

Em relação à área de membrana necessária para concentrar a nafta a um teor de 75% m/m de parafínicos, observaram-se valores muito superiores às áreas obtidas na simulação de produção de gasolina, para a obtenção de uma quantidade muito menor de retido, ou produto final. Isso ocorre porque, no caso da simulação para a produção de gasolina, a concentração desejada no retido foi próxima às concentrações das cargas simuladas e, portanto, pouca quantidade de hidrocarbonetos teve que ser separada da nafta original. Já na simulação da produção de nafta petroquímica, desejou-se passar de uma

concentração próxima a 52% m/m para 75% m/m e, assim, foi necessário retirar uma quantidade muito maior de hidrocarbonetos para atender à especificação. Provavelmente, o uso de uma membrana com uma seletividade aos parafínicos ainda menor que a apresentada pela membrana de poli(uretano) melhoraria a razão entre a vazão de retido e a área necessária para a separação entre parafínicos e demais hidrocarbonetos.

Novamente, a simulação do sistema com apenas 1 estágio forneceu a menor área necessária, igual a 25.964 m². Pouca diferença foi observada na área necessária para os sistemas de 2 estágios quando se trabalha com $X_{R1} = X_{R2} = 75\%$ m/m ou com $X_{R2} = 90,0\%$, ao passo que a área requerida pelo sistema com reciclo de permeado foi a maior observada dentre os sistemas de pervaporação simulados.

Portanto, considerando que a corrente de permeado será reaproveitada, o sistema de pervaporação de 1 estágio pode ser o mais indicado para a produção de nafta petroquímica, uma vez que demanda menor área de membrana e, assim, menor custo de investimento, de operação e de manutenção, tornando a produção da nafta petroquímica menos dispendiosa por esse sistema, em relação aos outros propostos.

4.4.3 Produção de solventes aromáticos

Ao contrário das duas outras simulações realizadas anteriormente, na produção de solventes aromáticos a corrente de interesse é o permeado. Além disso, deseja-se que a mesma possua a maior concentração possível em benzeno, tolueno e xilenos/etilbenzeno.

A simulações foram realizadas partindo-se da Nafta DD utilizada nos experimentos, que apresenta um teor de compostos BTEXs igual a 6,74% m/m, com o intuito de produzir 330 kg/h de solventes aromáticos e uma corrente de retido contendo apenas 1,0% m/m de BTEXs. A tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos a partir das simulações dos sistemas 1 estágio e 1 estágio com reciclo de permeado.

Tabela 4.9: Valores das variáveis de saída obtidos nas simulações de produção de 330 kg/h de solvente aromáticos com os sistemas de 1 estágio de pervaporação, com e sem reciclo de permeado.

Sistema	1 estágio	1 estágio com reciclo
Q_E (kg/h)	862	1.948
Q_R (kg/h)	532	1.619
A (m ²)	216	719
X_P (% m/m)	16,0	34,9

Nota-se que o sistema de 1 estágio, sem reciclo de permeado, demandou a menor quantidade de Nafta DD para a produção de 330 kg/h de permeado e também a menor área de membrana, porém, também forneceu o permeado de menor concentração em compostos BTEXs.

Na realidade, as duas simulações originaram permeados com concentrações de BTEXs inadequadas para o teor esperado em um solvente aromático. No entanto, esses baixos valores já eram esperados, visto que a concentração do permeado é função da concentração da corrente de entrada e do fator de enriquecimento que, para os BTEXs, a 60°C, foi igual a 2,37, com a membrana de poli(uretano).

Portanto, para que se obtenha uma corrente de permeado mais concentrada, seria necessário que a corrente de entrada possuísse mais compostos BTEXs ou que o enriquecimento destes compostos fosse maior.

Uma alternativa, partindo-se do enriquecimento fornecido pelo poli(uretano) a 60°C e da Nafta DD, é o processamento dos permeados obtidos em sucessivas unidades de pervaporação, aumentando assim, a concentração da entrada da unidade subsequente e, conseqüentemente, aumentando também a concentração do permeado produzido por ela.

Três novas simulações foram realizadas, analisando-se novamente os sistemas com e sem reciclo, aumentando o número de unidades de pervaporação em sequência, com o objetivo de produzir permeados de alta concentração de compostos BTEXs.

Os resultados dessas simulações são expostos na tabela 4.10.

Tabela 4.10: Simulação da produção de solventes aromáticos através de unidades de pervaporação em sequência, com e sem reciclo de permeado

Sistema	3 unidades sem reciclo	2 unidades 1 ^a com reciclo 2 ^a sem reciclo	2 unidades 1 ^a sem reciclo 2 ^a com reciclo
Q _E (kg/h)	5.123	4.710	4.924
Q _R (kg/h)	4.793	4.380	4.59
X _R (% m/m)	1,0	1,0	1,0
Q _P (kg/h)	330	330	330
X _P (% m/m)	90,1	82,9	86,6
A (m ²)	2.021	1.955	1.954

Observa-se que o sistema com 3 unidades de pervaporação sem reciclo origina um permeado mais concentrado em compostos BTEXs e demanda uma área um pouco maior que a requerida pelos sistemas com reciclo de permeado, para a produção da mesma quantidade de solvente. Em compensação, esse sistema produz maior quantidade de retido, porém, isto não chega a representar um problema, pois, esse retido, que contém apenas 1,0% m/m de compostos BTEXs, poderia ser facilmente incorporado à corrente de gasolina, uma vez que atende a legislação que limita o teor de benzeno a 1,21% m/m, de forma que além de não haver desperdício de nafta, maximizaria a produção de gasolina tratada.

Além disso, observa-se que as áreas obtidas nas simulações dos dois sistemas contendo dois estágios, um simples e outro com reciclo, foram praticamente iguais. Porém, a inversão da ordem entre o estágio com reciclo e o estágio sem reciclo foi suficiente para que as concentrações dos permeados finais apresentassem uma diferença de 3,7% entre si.

4.4.4 Produção integrada

Os resultados obtidos na simulação de cada uma das 5 unidades integrantes do processo integrado de produção de gasolina, nafta petroquímica e solventes aromáticos serão apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela 4.11: Vazões e áreas calculadas para cada unidade de pervaporação durante a simulação da produção integrada

	U1	U2	U3	U4	U5
Área (m ²)	25.964	5.612	9.166	2.733	1.545
Entrada (kg/h)	60.654	39.654	123.346	18.285	10.286
Permeado (kg/h)	39.654	8.572	13.999	4.175	2.360
Retido (kg/h)	21.000	31.082	109.347	14.110	7.926

Analisando-se os dados expostos na tabela 4.11, nota-se que a unidade 1 foi a que demandou maior quantidade de área de membrana, sendo inclusive maior que a soma das áreas das outras 4 unidades de pervaporação. Isso ocorre porque, nesta unidade, deseja-se concentrar as espécies parafínicas que se encontram no retido, sendo necessária a produção de uma grande quantidade de permeado, concentrada em aromáticos e naftênicos, para que a especificação da nafta petroquímica seja alcançada.

A área total de membrana necessária para a realização das separações simuladas no sistema de produção integrada foi igual a 45.020 m².

Além disso, a partir dos dados contidos nesta tabela, é possível determinar a quantidade de cada derivado de petróleo que pôde ser obtida a partir de uma vazão de 190.000 kg/h de Nafta DD, conforme exibido na tabela 4.12.

Tabela 4.12: produção de derivados do petróleo obtidos a partir da pervaporação da Nafta DD

Produto	Vazão (kg/h)
Gasolina	162.466
Nafta petroquímica	21.000
Solvente aromáticos	6.534

A tabela 4.13 apresenta a concentração de aromáticos em cada permeado obtido. Como esperado, as unidades 2, 4 e 5 apresentaram as maiores concentrações, uma vez que as mesmas processaram permeados de outras unidades, aumentando a concentração da corrente de entrada e, conseqüentemente, a concentração do permeado.

Tabela 4.13: concentrações mássicas dos permeados de cada unidade integrante do sistema de produção de gasolina, nafta petroquímica e solventes aromáticos

Permeado	U1	U2	U3	U4	U5
X _{benzeno}	8,2%	33,5%	8,2%	57,7%	61,8%
X _{tolueno}	7,0%	20,0%	7,0%	28,7%	27,9%
X _{aromáticos C8}	5,8%	9,5%	5,8%	11,0%	9,9%

A partir dos dados da tabela 4.13, pode-se calcular a composição da corrente de solvente produzida na simulação do sistema integrado.

Tabela 4.14: composição mássica da corrente de solvente produzida

Produto	Concentração (m/m)
Benzeno	59,2%
Tolueno	28,4%
Aromáticos C ₈	10,6%

Observa-se que o composto de maior concentração na corrente de solvente simulada é o benzeno, conforme era esperado, visto que este foi o composto com o maior enriquecimento na pervaporação. Para a separação entre os aromáticos, de modo a gerar correntes de benzeno, de tolueno e de xilenos/etilbenzeno, seria possível utilizar novas unidades de pervaporação, mas com membranas que apresentasse maior seletividade à um desses compostos em detrimento dos outros.

A utilização de correntes de permeado de outras unidades permitiu que, partindo-se da Nafta DD, uma corrente com alta concentração de BTEXs fosse obtida. Além disso, toda a Nafta DD utilizada no sistema foi separada em produtos comerciais, sem nenhuma perda, indicando que o sistema integrado de produção de gasolina, nafta petroquímica e solventes é uma boa opção para o maior aproveitamento da nafta.

Capítulo 5

Conclusão

O benzeno, dentre os aromáticos presentes na nafta de destilação direta utilizada nos ensaios experimentais, era o hidrocarboneto aromático que requeria condições mais brandas de temperatura e pressão para sua vaporização. Portanto, caso o objetivo da pervaporação seja somente a remoção deste composto, condições de operação menos severas poderão ser aplicadas de forma a diminuir do consumo energético do processo sem comprometer a eficácia do mesmo.

De uma maneira geral, foi observado que, quanto maior a temperatura da nafta de destilação direta, maior era o fluxo apresentado pelas membranas, indicando que a mobilidade segmental das membranas aumentou com a elevação da temperatura de exposição do material polimérico.

Dentre as membranas utilizadas no presente estudo, a membrana de PDMS + ZSM5 foi a que apresentou o maior fluxo de permeado, sendo seguida pelas membranas de poli(uretano), poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado e poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado. Esperava-se que as membranas de poli(uretano) com adição de carvão ativado apresentassem fluxos maiores que a membrana de poli(uretano) puro, mas os ensaios mostraram que a adição de carvão ativado fez com a membrana apresentasse maior resistência ao transporte de espécies através dela, diminuindo o fluxo de permeado observado.

Todas as membranas estudadas mostraram-se capazes de realizar a separação entre aromáticos e alifáticos, umas em maior extensão que outras.

A membrana de PDMS + ZSM5 apresentou seletividade ao benzeno e ao tolueno, mas também aos parafínicos, de modo que a separação entre aromáticos e alifáticos não foi tão eficiente quanto almejado. Aromáticos com oito ou mais carbonos foram rejeitados

por essa membrana e, por isso, a mesma não seria completamente indicada para a remoção dos compostos BTEXs.

O mesmo foi observado para a membrana de poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado que, embora tenha apresentado fatores de enriquecimento de benzeno e tolueno superiores à membrana de PDMS + ZSM5, também rejeitou os compostos aromáticos com oito ou mais carbonos e apresentou enriquecimentos acima de 1,0 para as espécies parafínicas. Já a membrana de poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado apresentou seletividade somente ao benzeno, dentre os aromáticos, e também apresentou seletividade ao parafínicos.

Considerando-se a combinação entre fluxo de permeado e fatores de enriquecimento, a membrana de poli(uretano), sem carvão ativado, foi a que apresentou o melhor desempenho na separação entre aromáticos e alifáticos, sendo seletiva inclusive aos xilenos e/ou ao etilbenzeno, e podendo, portanto, ser utilizada para a remoção/recuperação dos compostos BTEXs. Nesta membrana, observou-se a seguinte ordem de seletividade: benzeno > tolueno > xilenos/etilbenzo, a mesma reportada em outros trabalhos.

Os resultados de pervaporação encontrados no presente estudo foram um pouco diferentes daqueles reportados por Cunha *et al*, 2002 e Amaral, 2014, o que provavelmente ocorreu devido a diferença de complexidade das misturas de hidrocarbonetos utilizadas em cada estudo, explicitando a necessidade da realização de mais estudos com naftas reais, de modo a se ter uma noção mais realista da eficiência da pervaporação para a separação de misturas complexas de aromáticos e alifáticos

A simulação da produção de gasolina por pervaporação mostrou esse produto poderia ser facilmente enquadrado nos requisitos de teor de benzeno estabelecidos por lei através desse processo de separação. No entanto, a simulação mostrou também que esse processo é muito sensível às variações de composição da corrente de entrada da unidade de separação. O aumento de 1,0% em massa do teor de benzeno, por exemplo, seria o suficiente para fazer com que a gasolina produzida pela pervaporação deixasse de apresentar um teor de benzeno aceitável pela legislação brasileira, caso a área da membrana da unidade de pervaporação não fosse suficientemente grande para comportar o aumento da concentração da corrente de entrada.

Portanto, para a implantação da pervaporação em uma refinaria de petróleo, seria necessário projetar uma unidade com uma margem de segurança em relação à área de membrana visto que, frequentemente, as refinarias processam óleos diferentes e que

inclusive um mesmo óleo pode apresentar flutuações em suas características ao longo de tempo, de forma que a concentração de aromáticos da nafta a ser tratada na pervaporação não será constante.

A simulação de produção de nafta petroquímica parafínica mostrou que a membrana de poli(uretano) pode não ser a mais indicada para esse objetivo, já que, em comparação com a produção de gasolina, seria necessária uma quantidade de membrana muito superior para a produção de um volume bastante inferior de produto. Portanto, uma membrana ainda menos seletiva ao parafínicos, ou mais seletiva aos aromáticos e aos naftênicos poderia ser mais adequada, requerendo menor área de membrana e tornando a produção da nafta petroquímica através da pervaporação menos dispendiosa.

A produção de solventes aromáticos mostrou-se viável na simulação da pervaporação, que foi capaz de produzir correntes com altos teores de benzeno, tolueno e xilenos/etilbenzeno. A separação destes aromáticos também poderia ser realizada por pervaporação, utilizando-se membranas que apresentassem maior seletividade a um desses compostos, em detrimento dos outros. Por exemplo, a membrana de poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado poderia ser utilizada para gerar uma corrente de retido rica em xilenos/etilbenzeno e uma corrente de permeado rica em benzeno e tolueno. Essa corrente de permeado poderia, então, ser tratada por uma unidade com a membrana poli(uretano) + 2% em massa de carvão ativado, gerando uma corrente de retido rica em tolueno e uma corrente de permeado rica em benzeno.

Por fim, um processo integrado de produção de derivados do petróleo mostrou-se vantajoso, uma vez que permeados de diferentes unidades podem ser combinados e reprocessados, aumentando assim o aproveitamento da nafta de destilação direta.

O presente estudo mostrou que o uso da pervaporação para a remoção de aromáticos de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, como uma fração do petróleo, é tecnicamente possível. No entanto, seria necessário realizar uma avaliação econômica para averiguar se esse processo de separação seria economicamente viável para a produção de gasolina, de nafta petroquímica parafínica e de solventes aromáticos.

Como sugestão de trabalhos futuros, além da avaliação econômica da implantação do processo de pervaporação em uma refinaria de petróleo, tem-se também o estudo de membranas de diferentes materiais hidrofóbicos, que possam apresentar maiores fluxos e seletividades entre aromáticos e alifáticos.

A análise de naftas oriundas de diferentes petróleos também seria importante, de forma a analisar como e em que extensão a variação das composições das correntes de entrada poderiam afetar o processo de separação com membranas.

Por fim, um ensaio em maior escala seria importante para que os permeados pudessem ser reprocessados nas unidades de pervaporação, afim de averiguar o comportamento do enriquecimento apresentados pelas membranas frente a concentrações bastante superiores de aromáticos.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Dados de mercado – refinarias (produção e exportação de solventes pelas refinarias). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/distribuicao-e-revenda/distribuidor/solventes/dados-de-mercado>>. Acesso em: 09 de julho de 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Importações & Exportações (metros cúbicos). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 08 de julho de 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). O Refino no Brasil Cenário atual, oportunidades e ações para a criação de um mercado aberto, dinâmico e competitivo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/Palestras/DecioOddone_19-04-2018-FGV.pdf>. Acesso em: 09 de julho de 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Produção nacional de derivados de petróleo (metros cúbicos). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 08 de julho de 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Volume de petróleo refinado nas refinarias nacionais (metros cúbicos). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 08 de julho de 2019.

AMARAL, R. A. **Dessulfurização de combustíveis por pervaporação usando membranas anisotrópica compostas de poli(uretano)**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

AOUINTI, L.; ROIZARD, D.; BELBACHIR, M. “PVC-activated carbon based matrices: A promising combination for pervaporation membranes useful for aromatic-alkane separations”. **Separation and Purification Technology**, v. 147, p. 51-61, 2015.

ASTM D2892. **Standard test method for distillation of crude petroleum (15-theoretical plate column)**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

ASTM D4175. **Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants**. Annual Book of Standards. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, v.5, 2005.

ASTM D5236. **Standard test method for distillation of heavy hydrocarbon mixtures (vacuum potstill method)**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. John Wiley and Sons, 2004.

BOLDEN, A. L.; KWIATKOWSKI, C. F.; COLBORN, T. “New look at BTEX: are ambient levels a problem?”. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 9, p. 5261-5276, 2015.

BP plc. **BP statistical review of world energy June 2019**. Disponível em: <<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: 21 de junho de 2019.

BRASIL. Portaria DNC nº 23, de 06 de junho de 1994. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-federal/portarias/portarias-dnc/1994&item=pdnc-23--1994#art1>>. Acesso em: 09 de julho de 2019.

BRASIL. Resolução nº 764, de 20 de dezembro de 2018. Disponível em: <http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/56416199/do1-2018-12-21-resolucao-n-764-de-20-de-dezembro-de-2018-56416135>. Acesso em: 09 de julho de 2019.

CARTER, W. P. L. “Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds”. **Air & waste**, v. 44, n. 7, p. 881-899, 1994.

CUNHA, V. S. *et al.* “Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling”. **Journal of membrane science**, v. 206, n. 1-2, p. 277-290, 2002.

DO BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUZA, E. C. M. (Org.). **Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. Grupo Gen-LTC, 2012.

FANG, J. *et al.* “Pervaporation properties of ethynyl-containing copolyimide membranes to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures”. **Polymer**, v. 40, n. 11, p. 3051-3059, 1999.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. LTC, 2013

FRAHN, J. *et al.* “Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by photo-modified poly (acrylonitrile) membranes”. **Journal of membrane science**, v. 234, n. 1-2, p. 55-65, 2004.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006.

HAO, J. *et al.* “The pervaporation properties of sulfonyl-containing polyimide membranes to aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures”. **Journal of Membrane Science**, v. 132, n. 1, p. 97-108, 1997.

HOQUE, R. R. *et al.* “Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India”. **Science of the total environment**, v. 392, n. 1, p. 30-40, 2008.

KATARZYNSKI, D.; STAUDT-BICKEL, C. “Separation of multi component aromatic/aliphatic mixtures by pervaporation with copolyimide membranes”. **Desalination**, v. 189, n. 1-3, p. 81-86, 2006.

KHAZAEI, A. *et al.* “Poly (vinyl alcohol)/graphene oxide mixed matrix membranes for pervaporation of toluene and isooctane”. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 12, p. 1286-1294, 2017.

KING, C. J. **Separation processes**. McGraw-Hill, 1980.

KUJAWSKI, W. *et al.* “Removal of phenol from wastewater by different separation techniques”. **Desalination**, v. 163, n. 1-3, p. 287-296, 2004.

MATSUI, S.; PAUL, D. R. “Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by crosslinked poly (methyl acrylate-co-acrylic acid) membranes”. **Journal of membrane science**, v. 195, n. 2, p. 229-245, 2002.

MATSUI, S.; PAUL, D. R. “Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by a series of ionically crosslinked poly (n-alkyl acrylate) membranes”. **Journal of membrane science**, v. 213, n. 1-2, p. 67-83, 2003.

MIECZKOWSKI, R. “Solubility parameter components of some polyurethanes”. **European polymer journal**, v. 28, n. 1, p. 53-55, 1992.

MULDER, J. **Basic principles of membrane technology**. Kluwer Academic Publishers, 1996.

NA, K.; MOON, K. C.; KIM, Y. P. “Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul”. **Atmospheric environment**, v. 39, n. 30, p. 5517-5524, 2005.

ONG, Y. K. *et al.* “Recent membrane development for pervaporation processes”. **Progress in Polymer Science**, v. 57, p. 1-31, 2016.

PERRY, R. H.; Green D.W. **Perry’s chemical engineers handbook**. 8th ed. McGraw-Hill, 2008.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. West Conshohocken, PA: ASTM international, 2005.

RIBEIRO, C. P. *et al.* “Aromatic polyimide and polybenzoxazole membranes for the fractionation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by pervaporation”. **Journal of membrane science**, v. 390, p. 182-193, 2012.

ROIZARD, D.; NILLY, A.; LOCHON, P. “Preparation and study of crosslinked polyurethane films to fractionate toluene–n-heptane mixtures by pervaporation”. **Separation and purification technology**, v. 22, p. 45-52, 2001.

RÖLLING, P.; LAMERS, M.; STAUDT, C. “Cross-linked membranes based on acrylated cyclodextrins and polyethylene glycol dimethacrylates for aromatic/aliphatic separation”. **Journal of Membrane Science**, v. 362, n. 1-2, p. 154-163, 2010.

RUMENS, C. V. *et al.* “Swelling of PDMS networks in solvent vapours; applications for passive RFID wireless sensors”. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 39, p. 10091-10098, 2015.

SANTIAGO, F. A. D. *et al.* **Processo de desaromatização de hidrocarbonetos por adsorção**. Depositante: Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras. BR n. PI9801691-1. Depósito: 26 mai. 1998. Concessão: 05 mai. 2009.

SCHWARZ, H.-H.; MALSCH, G. “Polyelectrolyte membranes for aromatic–aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation”. **Journal of membrane science**, v. 247, n. 1-2, p. 143-152, 2005.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum product analysis**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

WANG, H. *et al.* “Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes”. **Journal of membrane science**, v. 154, n. 2, p. 221-228, 1999.

WANG, Y.C. *et al.* “Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through aromatic polyamide membranes”. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 2, p. 193-200, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Exposure to benzene: A major public health concern**. Disponível em: <https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/benzene/en/>. Acesso em: 03 de julho de 2019.

WU, T. *et al.* “Tubular thermal crosslinked-PEBA/ceramic membrane for aromatic/aliphatic pervaporation”. **Journal of membrane science**, v. 486, p. 1-9, 2015.

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. Elsevier, 2009.

Anexo

Tabela A.1: Permeabilidades obtidas nos ensaios de pervaporação

	J·l (kg·μm·m ⁻² ·h ⁻¹)		
	25°C	40°C	60°C
PDMS + ZSM5	46,88	65,94	82,48
PU	7,85	10,39	15,27
PU + 1% C.A.	7,85	7,61	11,38
PU + 2% C.A.	7,60	7,29	9,83

Tabela A.2: Enriquecimentos obtidos com a membrana de PDMS + ZSM5

	25°C	40°C	60°C
β aromáticos	0,62	0,67	0,77
β naftênicos	0,94	0,95	1,01
β parafínicos	1,14	1,12	1,06

Tabela A.3: Enriquecimentos das espécies aromáticas obtidos com a membrana de PDMS + ZSM5

	25°C	40°C	60°C
β arom.C6	1,90	1,85	1,43
β arom.C7	1,22	1,27	1,25
β arom.C8	0,59	0,68	0,87
β arom.C9	0,25	0,32	0,51
β arom.C10	0,12	0,17	0,30
β arom.C11	0,00	0,00	0,08

Tabela A.4: Enriquecimentos obtidos com a membrana de poli(uretano)

	25°C	40°C	60°C
β aromáticos	1,63	1,59	1,57
β naftênicos	1,04	0,83	1,16
β parafínicos	0,84	0,98	0,77

Tabela A.5: Enriquecimentos das espécies aromáticas obtidos com a membrana de poli(uretano)

	25°C	40°C	60°C
β arom.C6	3,98	4,29	4,09
β arom.C7	2,72	2,95	2,86
β arom.C8	1,66	1,62	1,65
β arom.C9	1,01	0,78	0,78
β arom.C10	0,59	0,44	0,44
β arom.C11	0,00	0,00	0,00

Tabela A.6: Enriquecimentos obtidos com a membrana de poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado

	25°C	40°C	60°C
β aromáticos	0,70	0,75	0,94
β naftênicos	0,84	0,93	1,10
β parafínicos	1,19	1,11	0,96

Tabela A.7: Enriquecimentos das espécies aromáticas obtidos com a membrana de poli(uretano) + 1% m/m de carvão ativado.

	25°C	40°C	60°C
β arom.C6	3,13	4,53	4,15
β arom.C7	1,08	1,50	1,58
β arom.C8	0,56	0,44	0,77
β arom.C9	0,38	0,16	0,46
β arom.C10	0,17	0,00	0,15
β arom.C11	0,00	0,00	0,00

Tabela A.8: Enriquecimentos obtidos com a membrana de poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado.

	25°C	40°C	60°C
β aromáticos	0,34	0,47	0,62
β naftênicos	0,68	0,70	0,72
β parafínicos	1,38	1,34	1,28

Tabela A.9: Enriquecimentos das espécies aromáticas obtidos com a membrana de poli(uretano) + 2% m/m de carvão ativado

	25°C	40°C	60°C
β arom.C6	3,10	2,68	2,10
β arom.C7	0,49	0,62	0,95
β arom.C8	0,11	0,39	0,69
β arom.C9	0,07	0,21	0,35
β arom.C10	0,00	0,04	0,07
β arom.C11	0,00	0,00	0,00