



UFRJ

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
ENGENHARIA QUÍMICA**

TÚLIO SOARES SILVA

**Avaliação do potencial de uma corrente residual
proveniente de um processo industrial de alquilação
catalítica**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Rio de Janeiro
2020**

TÚLIO SOARES SILVA

**Avaliação do potencial de uma corrente residual
proveniente de um processo industrial de alquilação
catalítica**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido
ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à ob-
tenção do grau de Bacharel em Engenharia
Química.

Orientadora: Tatiana Felix Ferreira
Coorientadora: Érika Christina Ashton Nunes

Rio de Janeiro
2020

Túlio Soares Silva

**Avaliação do potencial de uma corrente residual proveniente de um
processo industrial de alquilação catalítica**

Trabalho aprovado por:

Erika Christina Ashton Nunes, D.Sc.

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

Marcelo Oliveira Queiroz de Almeida, M.Sc.

Orientado por:

Tatiana Félix Ferreira, D.Sc.

Rio de Janeiro
2020

Dedico este trabalho a minha família e amigos pelo apoio, amor e incentivo durante este caminho.

Agradecimentos

Aos meus familiares, pelos laços que construímos, pelo amor compartilhado, pelo suporte e incentivo, e pela presença em todos os momentos importantes em que foram fundamentais. Minhas famílias Santana, Rocha Moreira, Rodrigues Ferreira e Mesquita, essa trajetória só foi possível graças a vocês.

A Amanda Vilhena, por ser a melhor amizade de uma graduação. Graças a ela, essa trajetória se tornou mais leve, engraçada e enriquecedora. Obrigado por se fazer presente, mesmo que distante.

Aos professores e funcionários da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelo trabalho de qualidade e transparência, pelo conhecimento compartilhado, e que a universidade pública nunca perca seu poder de se reinventar, questionar e contribuir para um futuro melhor.

Agradeço, em especial, a minha orientadora, Prof.^a Dra. Tatiana Félix Ferreira, pela disponibilidade e confiança para a realização deste trabalho. O modo como trabalha por uma universidade de parcerias e excelência, assim como a dedicação que imprime ao ensinar, me inspiram como aluno.

Ao Bohr e à Nina por fazerem o meu dia a dia mais feliz.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

Marie Curie

Resumo

Introduzido em meados da década de 1960 como matéria-prima para produtos de limpeza, o alquilbenzeno linear (LAB) surgiu como alternativa aos surfactantes não biodegradáveis produzidos até então. Trata-se do precursor do alquilbenzeno linear sulfonato (LAS) - tensoativo aniônico mais consumido mundialmente - produzido, exclusivamente, a partir de derivados do petróleo. Neste trabalho, uma amostra de um efluente residual do processo de alquilação do benzeno e n-parafinas, cuja reação dá origem ao LAB, foi caracterizada em laboratório. O objetivo foi identificar os componentes presentes nessa amostra, e, com isso, discutir sobre as potencialidades de utilização dessa corrente residual. Para isso, realizou-se a curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) e análises de Cromatografia Gasosa (CG) das diferentes frações obtidas durante a realização da PEV. Por meio do processo de destilação foram obtidos cortes em diferentes faixas de temperatura, que variaram de 190 a 400 °C, sendo cerca de [REDACTED] em massa e [REDACTED] em volume correspondente a fração destilada, ou seja, possuindo ponto de ebulição inferior a 400 °C. Por meio da análise cromatográfica, obteve-se o tamanho das cadeias carbônicas presentes em cada corte, podendo-se concluir que em torno de [REDACTED] da corrente analisada é composta por [REDACTED] na faixa de [REDACTED], importante [REDACTED] para o processo em questão. Com base nessas informações, verificou-se um grande potencial no efluente analisado. Embora seja [REDACTED], ele contém [REDACTED] de material de [REDACTED] e de interesse para o processo estudado. Sendo assim, propõe-se a recuperação dessa fração [REDACTED] através da utilização de um tambor de Flash, que é um sistema barato e de fácil manuseio e manutenção quando comparado às torres de destilação, visto que as outras frações significativas presentes nessa corrente [REDACTED], mostrando a potencialidade dessa corrente residual.

Palavras-chave: Alquilbenzeno linear; LAB; Alquilação.

Abstract

Linear alkylbenzene (LAB) started being used as a raw material for cleaning products in the mid-1960s as an alternative biodegradable surfactants. It is the precursor to linear alkylbenzene sulfonate (LAS) - the most consumed anionic surfactant worldwide - produced exclusively from petroleum derivatives. In this study, a sample of a waste stream from an industrial alkylation process of benzene and n-paraffins, focused on LAB production, was characterized. The objective was to identify the components of the waste in order to discuss the potential for using this residual stream. So, the True Boiling Point (TBP) curve and Gas Chromatography (GC) analysis of the different fractions obtained were performed. In the distillation process, fractions were obtained in different temperature ranges, which varied from 190 to 400 °C. Approximately [REDACTED] of weight and [REDACTED] of volume were collected up to 400 °C. In the chromatographic analysis, the carbon chains of each fraction were determined, and the results pointed that around [REDACTED] of the waste stream is composed of [REDACTED] between [REDACTED], an important [REDACTED] for the LAB production. Based on these information, the waste has a great potential. Even having [REDACTED], it has [REDACTED] content. The recovery of the [REDACTED] fraction by a Flash system seems to be a good idea, because it is cheaper and simpler compared to distillation column, and others significant fractions of this stream are much [REDACTED].

Key-words: Alkylbenzene linear; LAB; Alkylation.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Equação geral da reação de alquilação do benzeno com 4-dodeceno, utilizando o ácido fluorídrico como catalisador.	19
Figura 2 – Esquema da produção de alquilbenzenos lineares.	20
Figura 3 – Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato linear (LAS).	24
Figura 4 – Localização das principais empresas mundiais produtoras de LAB.	30
Figura 5 – Fluxograma geral do processo de produção de LAB/LAS.	32
Figura 6 – Esquema atual do destino das correntes de efluentes do processo de produção de LAB.	37
Figura 7 – Etapas realizadas para caracterização da amostra coletada do POÇO.	38
Figura 8 – Unidade de mini destilação de Fischer utilizada na determinação da curva de pontos de ebulição, localizada no DOPOLAB.	40
Figura 9 – Equipamento de destilação utilizado, localizado no DOPOLAB.	41
Figura 10 – Densímetro digital utilizado para aferição de densidade das frações destiladas, localizado no DOPOLAB.	44
Figura 11 – Unidade de Cromatografia Gasosa similar a utilizada na análise, localizada no DOPOLAB.	46
Figura 12 – Amostras utilizadas para análise de cromatografia gasosa no LRAP.	47

Lista de gráficos

Gráfico 1 – Quantidade exportada (em toneladas) de misturas de alquilbenzenos - 2010 a 2019.	27
Gráfico 2 – Quantidade importada (em toneladas) de misturas de alquilbenzenos - 2010 a 2019.	27
Gráfico 3 – Valor total (US\$) exportado e importado de misturas de alquilbenzenos - 2010 a 2019.	28
Gráfico 4 – Curva PEV do percentual mássico acumulado da amostra POÇO. .	51
Gráfico 5 – Curva PEV do percentual volumétrico acumulado da amostra POÇO.	52

Lista de tabelas

Tabela 1 – Principais propriedades físico-químicas do LAB.	23
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos homólogos com isômeros internos e externos de Alquilbenzeno sulfonato linear.	25
Tabela 3 – Relação das principais empresas mundiais produtoras de LAB e sua localização.	30
Tabela 4 – Valor comercial dos produtos e subprodutos da síntese industrial de LAB.	35
Tabela 5 – Temperatura de corte das frações obtidas de acordo com a pressão do sistema de destilação.	43
Tabela 6 – Nomenclatura utilizada para descrição de cada uma das amostras analisadas.	48
Tabela 7 – Resultados dos cálculos de balanço de massa da destilação.	50
Tabela 8 – Classificação percentual de hidrocarbonetos identificados nas frações obtidas após a realização da curva PEV.	54
Tabela 9 – Distribuição do percentual mássico dos componentes identificados na amostra POÇO.	56

Lista de abreviaturas e siglas

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABS	Alquilbenzeno sulfonato
AlCl ₃	Cloreto de alumínio
ALP	Alquilado Pesado
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BF ₃	Fluoreto de boro
CaF ₂	Fluoreto de cálcio
DDB	Dodecilbenzeno
DOPOLAB	Laboratório de Desenvolvimento e Otimização de Processos Orgânicos
EPA	Extrato Pesado de Alquilado
EPCA	European Petrochemical Association
EUA	United States of America
FID	Flame Ionization Detector (Detector de Ionização de Chama)
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
HCs	Hidrocarbonetos
HF	Ácido fluorídrico
KF	Fluoreto de potássio
LAB	Alquilbenzeno linear
LABSA	Ácido alquilbenzeno linear sulfônico linear
LAS	Alquilbenzeno linear sulfonato
LASNa	Alquilbenzeno linear sulfonato de sódio
LRAP	Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo
NCM	Nomenclatura Comum do MERCOSUL

NPF	Parafinas normais
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
UOP	Universal Oil Products
US EPA	Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos
ZnCl ₂	Cloreto de zinco

Sumário

1	Introdução	15
2	Objetivo	17
3	Revisão Bibliográfica	18
3.1	Alquilação	18
3.1.1	Reação de Alquilação	18
3.1.2	Aplicações	19
3.1.3	Subprodutos de alquilação	20
3.2	Surfactantes	21
3.2.1	Alquilbenzeno linear – LAB	22
3.2.1.1	Propriedades	23
3.2.1.2	LAS	24
3.2.1.3	Mercado	26
3.3	Síntese de LAB por alquilação	31
3.3.1	O processo de produção de LAB	31
3.3.2	Matérias-primas utilizadas	33
3.3.3	Produtos e Coprodutos	34
4	Materiais e Métodos	37
4.1	Curva de Pontos de Ebulição Verdadeiros	38
4.1.1	Destilação	39
4.1.2	Densidade	43
4.1.3	Construção das curvas PEV	44
4.2	Cromatografia gasosa	46
5	Resultados e Discussão	49
5.1	Destilação	49
5.2	Cromatografia Gasosa - Detector por Ionização de Chama (CG - DIC)	53
5.3	Proposta de melhoria do processo	57
6	Conclusão	59
7	Sugestão para trabalhos futuros	60
	Referências	61

	APÊNDICES	65
	APÊNDICE A – Cromatogramas.	66
A.1	Cromatogramas das amostras LF_01, LF_02, LF_03 e LF_04. . . .	66
A.2	Cromatogramas das amostras LF_05, LF_06, LF_07 e LF_08. . . .	67
A.3	Cromatogramas das amostras LF_09, LF_10 e LF_11.	68
	APÊNDICE B – Distribuição gráfica do percentual de hidrocar-	
	bonetos apurados nos cortes destilados.	69
	APÊNDICE C – Sobreposição dos 11 cromatogramas.	70

1 Introdução

A petroquímica é o segmento mais significativo e dinâmico da indústria química nacional em produção e faturamento. Nela, utilizam-se matérias-primas derivadas de petróleo e de gás natural para a obtenção de intermediários e resinas termoplásticas, principais produtos do setor de uso industrial. A indústria do petróleo compreende ainda todas as atividades que envolvem o óleo cru, o gás natural e seus derivados, desde a exploração e importação, ao refino, distribuição e exportação (SCHULTZ; BENINCÁ, 2016).

A produção petroquímica teve sua história - remontada a partir do século XIX - assolada por mudanças econômicas, comerciais, tecnológicas e logísticas, às quais a indústria demonstrou extraordinária resistência em se adaptar. Atualmente, produz insumos para fertilizantes, plásticos, fibras químicas, tintas, corantes, elastômeros, adesivos, solventes, tensoativos, gases industriais, detergentes, inseticidas, fungicidas, herbicidas, bernicidas, pesticidas, explosivos, produtos farmacêuticos, entre outros. Seus produtos substituem com qualidade, principalmente, a madeira, as fibras naturais, o aço, o papel e a borracha natural (TORRES, 1997).

Segundo a European Petrochemical Association (EPCA), os petroquímicos são o maior dos setores de produtos químicos industriais do mundo. Em 2016, representa-ram cerca de 40% do mercado global de químicos, em torno de €2,65 trilhões (THE EUROPEAN PETROCHEMICAL ASSOCIATION (EPCA), 2017). No Brasil, de acordo com os dados de 2018 da ABIQUIM, a petroquímica possui cerca de 65% do faturamento total de US\$ 65,2 bilhões estimado para o conjunto dos produtos químicos de uso industrial, os quais representam quase metade do faturamento total da indústria química brasileira (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2018).

O crescimento do setor petroquímico tem sido uma enorme contribuição para elevar o padrão de vida da população mundial. Em especial, a indústria petroquímica teve enorme impacto na produção de agentes surfactantes - principais constituintes de formulações de produtos de limpeza e higiene pessoal. Também conhecidos como tensoativos, esses produtos ganharam volume a partir da década de 1950. Com a síntese do alquilbenzeno, tornou-se possível à obtenção do primeiro tensoativo sintético eficiente, o Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio (ABS), produzido a partir da reação do alquilbenzeno com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (PENTEADO; SEUD; CARVALHO, 2006).

De modo geral, tensoativos são compostos orgânicos anfipáticos que apresentam em sua molécula uma porção polar e outra apolar. Funcionam como conciliadores de fases imiscíveis, formando emulsões, espumas, microemulsões ou propiciando umectação, formação de filmes líquidos e detergência de superfícies (DALVIN, 2011).

O Alquilbenzeno Linear Sulfonato (LAS) é atualmente o principal representante desse subsegmento. Introduzido comercialmente em 1964, o LAS é produzido a partir

da sulfonação do Alquilbenzeno Linear (LAB), e surgiu como substituto biodegradável do ABS, tornando-se líder no mercado de tensoativos (OLIVEIRA, 2010).

O LAB é o intermediário petroquímico básico para a produção do Ácido Alquilbenzeno Linear Sulfônico – LABSA, que é o precursor do tensoativo mais utilizado na formulação de detergentes, o LASNa (Alquilbenzeno Linear Sulfonato de Sódio) (DETEN QUÍMICA S. A., 2011).

Desde meados de 1980, a empresa Colin A. Houston & Associates produz estudos técnicos a respeito do mercado mundial de LAB. Em seu relatório, de julho de 2015, ela indicou que o mercado de LAB era de 3,2 milhões de toneladas por ano e que deveria crescer 2,5% ao ano até 2025. O relatório ainda citou que, há mais de meio século, o LAB tem sido o intermediário surfactante mais utilizado (COLIN A. Houston & Associates, Inc., 2015).

O LAB é produzido industrialmente no Brasil através da reação de alquilação entre o benzeno e parafinas normais. Contudo, o processo de alquilação gera subpro-dutos de maior ou menor valor comercial que muitas vezes não são aproveitados de maneira a agregar valor ao processo.

2 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar uma corrente residual de um processo industrial de alquilação catalítica para produção de LAB de maneira a identificar potenciais utilizações para tal corrente.

Nesse sentido, os objetivos específicos envolveram:

- Obtenção de uma amostra da corrente residual proveniente de um processo industrial de alquilação catalítica de LAB;
- Realização da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) da amostra obtida;
- Análise por cromatografia gasosa (CG) de cada corte obtido durante a realização da curva PEV;
- Discussão dos resultados e identificação de potenciais aplicações para a corrente residual estudada e proposição de melhorias no processo.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Alquilação

A alquilação é definida como a reação de introdução de grupos alquil ou aril por substituição ou adição, em compostos orgânicos. O primeiro relato sobre a alquilação vem de 1877, quando Charles Friedel e James Crafts descobriram que os anéis de benzeno poderiam ser alquilados pela reação com um cloreto de alquila e em presença de cloreto de alumínio como catalisador; formando, a partir do cloreto de isopropila, o cumeno (isopropilbenzeno) (RODRIGUES, 2013).

Anos depois, Ipatieff e Grosse utilizaram uma mistura de ácido clorídrico ($\text{HCl}_{(g)}$) e cloreto de alumínio (AlCl_3) como catalisador na alquilação de hexenos com eteno. Processo esse comercializado a partir de 1938 (RODRIGUES, 2013).

A partir da década de 40, foram construídas as primeiras plantas de alquilação utilizando o ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador. Em 1942, durante a Segunda Guerra Mundial, surgiram as plantas de alquilação utilizando ácido fluorídrico (HF) como catalisador, em resposta à grande demanda por gasolina de aviação. Desde então, os produtos de alquilação tiveram um enorme crescimento no mercado (PINHEIRO, 2014).

Atualmente, os processos industriais de fabricação dos produtos de alquilação ainda envolvem catalisadores homogêneos como HF, H_2SO_4 e AlCl_3 , apesar dos resíduos gerados pelo uso desses produtos. Considerados tóxicos, corrosivos, de difícil transporte, manuseio e estocagem, podem causar dano ambiental quando descartados de forma incorreta. Por isso, a busca por novos catalisadores alternativos, e que sejam relativamente seguros, tem se intensificado com o decorrer dos anos (RODRIGUES, 2013).

3.1.1 Reação de Alquilação

De forma genérica, a alquilação é a reação química de compostos com o objetivo de inserir radical alquila em suas estruturas, substituindo um de seus átomos de hidrogênio. São considerados três tipos de processos de alquilação, segundo a forma de ligação que se efetua (BARCZA, 2010?):

- **O-alquilação:** ligação de um grupo alquila a um oxigênio. Normalmente ocorre a substituição de um hidrogênio por um grupo alquila na hidroxila de um álcool alifático ou fenol.
- **N-alquilação:** ligação de um grupo alquila a um nitrogênio. Neste tipo de alqui-lação são obtidas as alquil aminas, pela ação de um haleto de alquila e álcool em presença de amônia (ou aminas) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

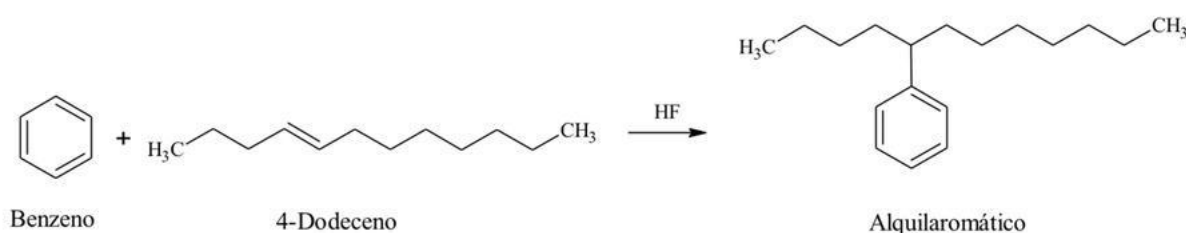
- **C-alquilação:** ligação de um grupo alquila a um carbono. Dentre todos os processos de alquilação, a C-alquilação é a que possui maior aplicabilidade industrial.

Os diferentes tipos de alquilação diferenciam-se, essencialmente, do ponto de vista estrutural. A união de um grupo alquila a um átomo de carbono, oxigênio ou nitrogênio pode efetuar-se em muitos casos com o mesmo agente de alquilação, como, por exemplo, o cloro etano.

A incorporação de radical alquila a hidrocarbonetos alifáticos, dependendo do tipo de catalisador utilizado, requer condições reacionais drásticas, como a geração de radicais livres. No caso dos hidrocarbonetos aromáticos, a ressonância eletrônica de-vida ao anel benzênico permite sua alquilação em condições bem mais amenas, sendo necessária, porém, a utilização de catalisadores adequados. Compostos como olefinas, álcoois, éteres, haletos de alquila, dentre outros, podem ser usados como agentes de alquilação de anéis aromáticos em reações de catálise ácida. As reações de catálise protônica adicional, em que se empregam ácidos minerais - ácido sulfúrico, ácido fluorídrico - ou do tipo Friedel-Crafts, em que se utilizam ácidos de Lewis - cloreto de zinco, cloreto de alumínio ou fluoreto de boro - são particularmente eficientes para alquilações aromáticas (ALMEIDA et al., 1994).

No caso das olefinas, sua alquilação em presença de hidrocarbonetos aromáticos é um importante ramo da indústria química. Os alquil aromáticos, produzidos pela reação de alquilação do benzeno com mono-olefinas (Figura 1), utilizam catalisadores ácidos como o HF, H₂SO₄e AlCl₃ (RODRIGUES, 2013).

Figura 1 – Equação geral da reação de alquilação do benzeno com 4-dodeceno, utilizando o ácido fluorídrico como catalisador.



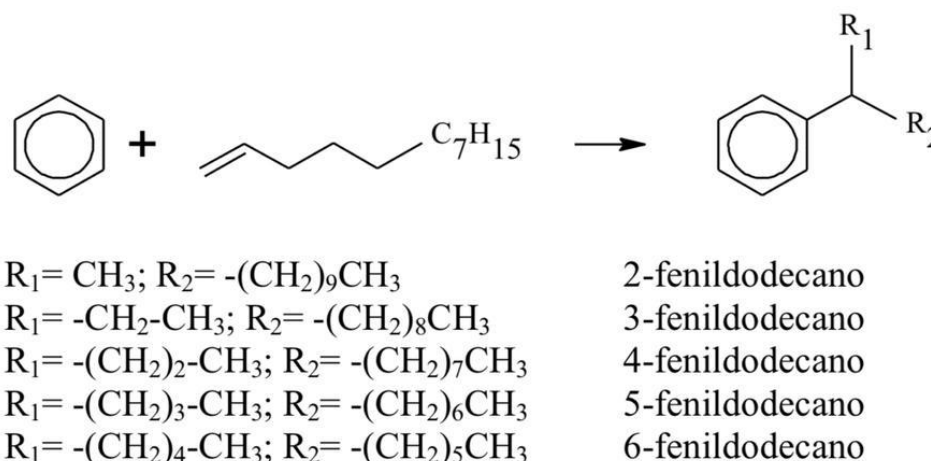
RODRIGUES (2013).

3.1.2 Aplicações

As reações de alquilação são utilizadas em uma variedade de processos industriais. Dentre eles, citamos as indústrias de base (intermediários químicos), química fina (farmacêuticos e defensivos agrícolas) e indústrias de corantes orgânicos. A alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com olefinas de modo a obter intermediários aromáticos é considerada um dos mais importantes ramos da indústria química (BARCZA, 2010?).

Exemplo disso, a alquilação do benzeno com olefinas (C₁₀ - C₁₄) produz alquil-benzenos lineares (Figura 2), utilizados como matéria química básica para a produção de LAS, o tensoativo mais utilizado mundialmente para a produção de detergentes líquidos e em pó (H.OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010).

Figura 2 – Esquema da produção de alquilbenzenos lineares.



Adaptado de H.OLIVIER-BOURBIGOU et al. (2010).

Na indústria do petróleo, a gasolina é obtida, em um primeiro processo, por destilação fracionada. No entanto, grande parte da gasolina que se consome hoje é obtida por procedimentos sintéticos. Nesse contexto, o método mais importante de fabricação tem por base a alquilação de olefinas, que se realiza com ajuda de catalisadores metálicos, combinados com moléculas isoparafínicas (DANTAS NETO; GURGEL, 2008?).

Processos de alquilação são importantes em especial na obtenção de intermediários aromáticos, na produção de fármacos, inseticidas, tintas, perfumes. A alquilação desempenha ainda papel importante na fabricação de plásticos em geral, como o etilbenzeno, utilizado na produção de estireno (FRANCK; STADELHOFER, 1988).

3.1.3 Subprodutos de alquilação

O uso do ácido sulfúrico como catalisador produz uma grande quantidade de resíduos ácidos cujo processo de regeneração é muito caro. No caso do ácido fluorídrico, sua alta toxicidade inviabiliza o processo, além disso, pode produzir aerossóis perigosos. Entre outras desvantagens, pode-se citar a alta corrosão causada nos equipamentos, o difícil transporte e manuseio, o alto consumo de energia (gastos na separação dos produtos do ácido) e o grande dano ambiental associado ao descarte de resíduos. O cloreto de alumínio, além de reagir violentamente com a água, resulta em reações não seletivas. Ao final das reações de alquilação, o AlCl_3 é transformado em $\text{Al}(\text{OH})_3$; não

podendo ser reutilizado, é descartado, alimentando a contaminação ambiental. Devido a isso, vários esforços têm sido feitos a fim de obter processos alternativos que sejam relativamente seguros (RODRIGUES, 2013).

3.2 Surfactantes

Tensoativos, ou surfactantes, são compostos orgânicos que possuem comportamento anfifílico, isto é, possuem duas regiões: hidrofóbica e hidrofílica. A parte hidrofóbica do tensoativo geralmente é composta de cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, contendo de 10 a 18 átomos de carbono. A região hidrofílica é constituída por grupos polares de natureza iônica (aniônica ou catiônica), não iônica ou anfótera, ligados à cadeia carbônica. (DALTIM, 2011).

Os tensoativos aniônicos apresentam em suas moléculas uma região polar de carga negativa. Representam o segmento de tensoativos mais utilizado no Brasil, devido ao custo relativamente mais baixo. Possuem boas propriedades de limpeza, alto poder espumante, alta detergência e alta umectância. Devido a essas características, são insumos na produção de sabões em pó e líquidos para roupas, detergentes para limpeza de louças, xampus e sabões (DALTIM, 2011).

Os tensoativos catiônicos são caracterizados por possuírem em suas moléculas um grupo hidrofílico carregado positivamente. Possuem baixo poder detergente, mas são os tensoativos que apresentam a mais alta capacidade de aderência às superfícies sólidas, mesmo após a retirada da solução do tensoativo. Em formulações, eles podem ser usados como agentes antiestáticos e antibacterianos. Suas principais aplicações são em limpeza industrial e institucional, amaciante e detergente. Além disso, também podem ser aplicados como agente anticorrosivo para o aço, coletor de flotação mineral, entre outros (DALTIM, 2011).

Os tensoativos não-iônicos não apresentam em suas moléculas uma região polar com cargas verdadeiras, ou seja, possuem grupos hidrofílicos sem cargas. Os produtos desse subsegmento possuem diversas aplicações, pois apresentam um conjunto amplo de propriedades físicas: alto poder de redução da tensão superficial e interfacial, elevada resistência à dureza da água e baixa irritabilidade à pele e aos olhos. Porém, apresentam menor poder de detergência e espuma. Essas substâncias são bastante utilizadas na formulação de detergentes, em conjunto com os tensoativos aniônicos, para complemento das propriedades de limpeza. Além disso, possuem como característica sua compatibilidade com a maioria das matérias-primas utilizadas em cosméticos (DALTIM, 2011).

Já os tensoativos anfóteros são caracterizados por apresentarem, na mesma molécula, grupamentos positivo e negativo. Possuem não só boas propriedades de tensão superficial e concentração de partículas, mas também de umectância e penetração. Além disso, são suaves e compatíveis com todas as outras classes de tensoativos,

apresentando excelentes propriedades dermatológicas, tornando-os adequados para aplicações em cosméticos e produtos de limpeza. Costumam ser usados em formulações junto com os tensoativos aniônicos para reduzir as irritações dermatológicas dos produtos (DALTIM, 2011).

3.2.1 Alquilbenzeno linear - LAB

Dentre os surfactantes aniônicos sintéticos, o LAB é o resultado de um processo evolutivo de décadas na fabricação de agentes de limpeza. Até as décadas de 1930/40, os sabões naturais eram os únicos produtos tensoativos utilizados. Apesar de completamente biodegradáveis, esses produtos apresentam problemas de lavagem em águas duras, devido à formação de sais insolúveis com Ca^{++} e Mg^{++} . Com a Segunda Guerra Mundial, outro fator veio pesar contra a utilização dos sabões: escassez das matérias-primas e disponibilidade de insumos petroquímicos para o desenvolvimento de produtos sintéticos (PENTEADO, 2005).

Surgiu então o DDB - Dodecilbenzeno ou Alquilbenzeno ramificado - produto da alquilação do benzeno com o tetrâmero de propileno. A hegemonia do DDB se estendeu por duas décadas (1940 a 1960), quando, então, o número progressivo do problema da poluição de águas tornou-se sério o bastante para forçar o desenvolvimento de um substituto que contornasse a situação. O LAB, foi a solução encontrada, substituindo o intermediário de baixa degradabilidade (ramificado) a partir do início dos anos 60. Desde então, a alta biodegradabilidade do LAB (e de seu derivado LAS) tem sido exaustivamente estudada e testada, sustentando a tese de que a linearidade da cadeia parafínica ligada ao benzeno seja a maior responsável pela alta taxa de biodegradação desses produtos (COUNCIL, 2007?).

Quimicamente, o LAB é um composto orgânico com a fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ que também é conhecido como “alquilato detergente”. Ele possui um uso extensivo como intermediário químico para formar LAS – produto usado como surfactante em detergentes e produtos de limpeza – além de outras aplicações que incluem o uso em herbicidas agrícolas, polimerização em emulsão, agentes umectantes, óleo de cabos elétricos, solventes de tinta e tintas (MARKET RESEARCH FUTURE, 2019).

O LAB é produzido exclusivamente a partir de derivados de petróleo, principalmente, a partir de n-parafinas, querosene e benzeno. É amplamente preferido devido à sua natureza de baixo custo e de pequeno impacto ambiental (PULIDINDI; PANDEY, 2017).

O precursor do LAS é obtido pela reação de alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com olefinas lineares - ou haletos de alquilas - utilizando catalisadores, tais como HF, AlCl_3 e óxidos metálicos - Detal®. Com intuito de aumentar a seletividade sem perder atividade catalítica, pode-se usar o AlCl_3 suportado em sílica, o qual

apresenta melhores resultados em relação ao AlCl_3 não suportado. O processo utilizando HF pouco usado, por ser o catalisador uma substância corrosiva e altamente tóxica, causando problemas ambientais e de segurança de processo. Por outro lado, o catalisador Detal[®] tem-se mostrado promissor, pois possui eficiência reacional superior ao AlCl_3 no processo de alquilação, além de se obter LAB de melhor qualidade, baixo teor de subprodutos insolúveis e maior rendimento de 2-fenilalcanos. A presença de tais isômeros aumenta a solubilidade do tensoativo, melhorando seu poder de detergência (ALMEIDA et al., 1994).

A matéria-prima LAB é transformada no tensoativo LAS pela reação de sulfonação, usando agentes sulfonantes, tais como H_2SO_4 concentrado, oleum ou SO_3 gasoso. O uso dos dois primeiros tem diminuído, uma vez que a sulfonação com SO_3 , empregando reator em filme descendente, é mais eficiente e o produto é de melhor qualidade. No entanto, com a sulfonação incompleta, o LAS geralmente contém de 1 a 3% de LAB, que em seu descarte atinge o ambiente aquático (COUNCIL, 2007?).

3.2.1.1 Propriedades

Entre as propriedades do LAB, pode-se destacar que, em condições normais de temperatura e pressão, é um líquido estável, inodoro, incolor e brilhante. Além disso, a Tabela 1 descreve outras características físico-químicas importantes do composto (DETEN QUÍMICA S. A., 2013).

Tabela 1 – Principais propriedades físico-químicas do LAB.

Propriedades físicas e químicas	
Ponto de fusão:	Inferior à -50 °C
Ponto de ebulição inicial: (faixa de temperatura de ebulição)	285 - 308 °C [ASTM D86-82]
Temperatura de auto ignição:	323 °C
Ponto de fulgor:	Vaso fechado: 140 - 145 °C [Pensky-Martens] Vaso aberto: 128 °C [ASTM D93]
Pressão de vapor:	< 0,13 kPa [20 °C]
Densidade de vapor:	8,1 [Ar=1]
Densidade relativa	0,858 a 0,868 g/cm ³
Solubilidade:	Insolúvel em água
Viscosidade:	Cinemática: 0,0415 cm ² /s (a 40 °C)

Adaptado de DETEN QUÍMICA S. A. (2013).

Em relação a seus concorrentes - outros intermediários biodegradáveis entre as parafinas sulfonadas - o LAB apresenta uma série de vantagens no que diz respeito a:

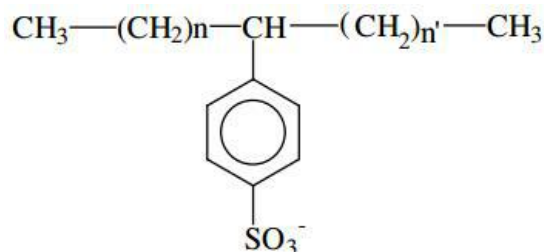
- Facilidade de sulfonação, possibilitando formulações de detergentes em pó;
- Estabilidade do produto LAS;
- Alto grau de biodegradabilidade (até 98%);
- Alta geração de espuma (que em países não desenvolvidos, ainda é uma indicação importante do poder de limpeza para o consumidor leigo).

Tais características reforçam o motivo pelo qual o LAB ainda é tido como a principal fonte de fabricação de detergentes sintéticos (DETEN QUÍMICA S. A., 2011).

3.2.1.2 LAS

O LAS é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C₁₀ a C₁₆ com predominância de C₁₀ a C₁₃ (Figura 3) (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006).

Figura 3 – Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato linear (LAS).



Onde:

$$n + n' = 7 - 11$$

Adaptado de OLIVEIRA (2010).

O grupo fenila do LAS pode apresentar substituição em todas as posições dos átomos de carbono da cadeia linear (alquílica), exceto a posição do carbono 1, podendo formar 26 moléculas diferentes (HUMAN AND ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENTS, 2013).

De acordo com o número de átomos de carbono e a posição do grupo fenila na cadeia linear, o LAS pode apresentar propriedades físico-químicas diferentes (Tabela 2).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos homólogos com isômeros internos e externos de Alquilbenzeno sulfonato linear.

LAS	C ₁₀		C ₁₁		C ₁₂		C ₁₃	
	Interno	Externo	Interno	Externo	Interno	Externo	Interno	Externo
<i>Isômero</i>								
<i>Massa molar</i>	320	320	334	334	348	348	362	362
<i>Solubilidade (g x L⁻¹)</i>	20	20	15	15	10	10	5	5
<i>Constante de biodegradação (d⁻¹)</i>	1,33	2	1,73	2,6	2,25	3,38	2,93	4,39

Adaptado de PENTEADO et al. (2006).

Nessa mistura, estão presentes homólogos que possuem número de átomos de carbono diferentes na cadeia alquílica. De acordo com a posição do grupo fenila na cadeia carbônica, têm-se os diversos isômeros de um determinado homólogo. Os isômeros externos são aqueles em que o grupo fenila está mais próximo ao átomo de carbono terminal da cadeia alquílica, enquanto os isômeros internos são aqueles em que o grupo fenila está mais distante. Os isômeros externos e internos do mesmo homólogo apresentam poucas diferenças de solubilidade. Por outro lado, a solubilidade entre os homólogos é inversamente proporcional ao aumento da cadeia linear (PENTEADO, 2005).

Entre os fatores que afetam a biodegradação de LAS o principal é com relação a sua estrutura. Como mostra a Tabela 2, o tamanho da cadeia linear e a posição do grupo fenila na cadeia alquílica interfere na constante de biodegradação (k). Os isômeros internos possuem constante de biodegradação inferior aos isômeros externos. No entanto, a presença de enzimas (amilase, lipase, protease), polímeros naturais modificados (carboximetil celulose) e sintéticos (poliacrilatos), além de branqueadores ópticos nas formulações comerciais desses componentes, podem afetar a remoção do tensoativo do meio ambiente (PENTEADO, 2005).

Em virtude da participação majoritária dos tensoativos aniônicos nas formulações de detergentes de uso doméstico e industrial, e do elevado consumo mundial do LAS, esse produto tem despertado interesse de pesquisadores na área de monitoramento e controle ambiental. Os grandes volumes de LAS usados mundialmente, assim como sua ampla distribuição no ambiente, requerem seu monitoramento, o conhecimento do seu destino e dos seus eventuais efeitos deletérios.

O LAS é o tensoativo mais utilizado no mercado mundial de detergentes e um dos poucos comercialmente disponíveis em ácido estável a 96%. A sua utilização em uma extensa gama de formulações está ligada ao seu grande poder removedor de sujeiras, sua boa solubilidade, seu elevado poder de espuma, sua compatibilidade com o meio ambiente e seu baixo custo (PULIDINDI; PANDEY, 2017).

O LAS é empregado em diversos tipos de formulações de detergentes para

lavagem de roupas, incluindo pó de densidade moderada e alta, líquidos concentrados, pastas e barras. Ainda dentro do setor de limpeza doméstica, é utilizado na formulação de detergentes para a lavagem manual de louças, bem como, na formulação de detergentes do setor industrial e institucional (limpeza de superfícies). Encontrado em pesticidas agrícolas, em processos específicos de limpeza, na preparação de emulsões para fluidos lubrificantes, no processamento de metal e na flotação de minérios. No setor petroquímico, pode ser utilizado ainda como agente emulsificante nas reações de polimerização (COUNCIL, 2007?).

Praticamente todo LAB produzido é transformado em LAS, sendo que, de acordo com o relatório de pesquisa da Global Market Insights, as previsões de mercado estimam que o alquilbenzeno linear sulfonato deverá movimentar mais de US\$ 9 bilhões até 2024 (PULIDINDI; PANDEY, 2017).

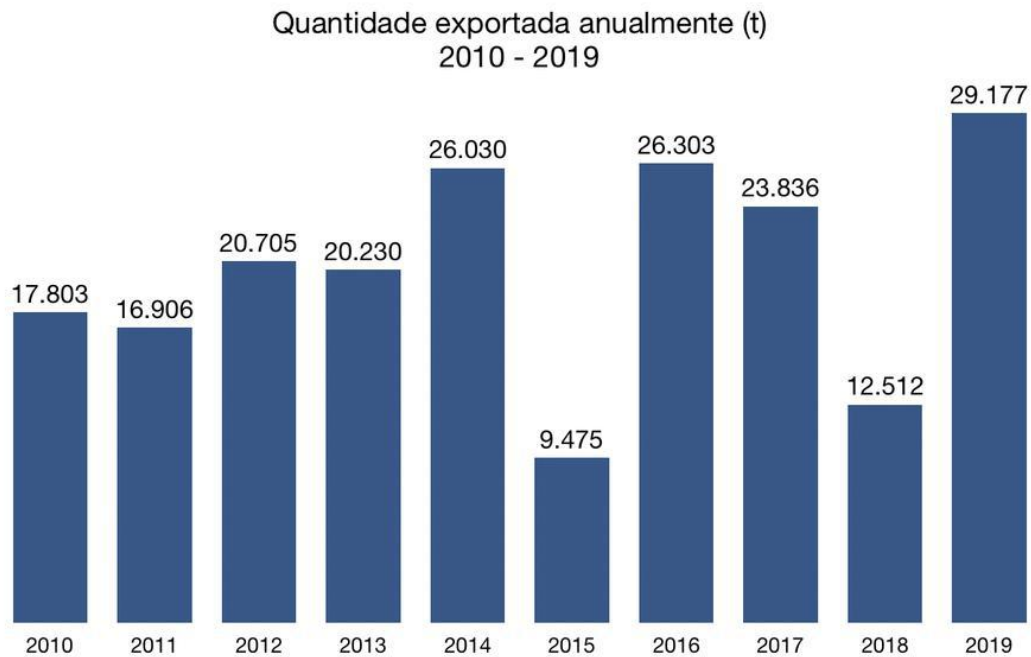
3.2.1.3 Mercado

Brasil

Dados do Ministério da Indústria, Comércio exterior e Serviços mostram o histórico de importação e exportação de “Misturas de alquilbenzenos” pela NCM (Nomenclatura Comum do Mercosul) 38170010.

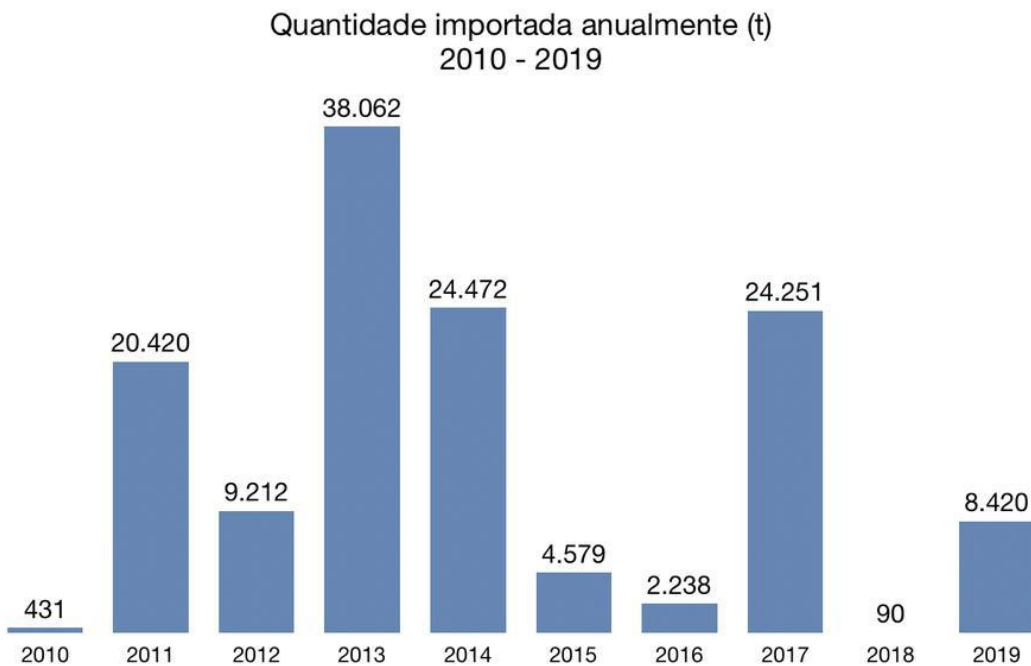
Os gráficos 1 e 2 apresentam, respectivamente, os resultados de exportação (Gráfico 1) e Importação (Gráfico 2) pela NCM 38170010 obtidos pela plataforma online Comex Stat (<http://comexstat.mdic.gov.br>). De acordo com a plataforma, o comércio internacional de LAB na balança comercial brasileira não segue um padrão claro, sazonal e nem representa valores determinantes ao comércio internacional do país (COMEX STAT, 2019).

Gráfico 1 – Quantidade exportada (em toneladas) de misturas de alquilbenzenos - 2010 a 2019.



Dados obtidos do COMEX STAT (2020).

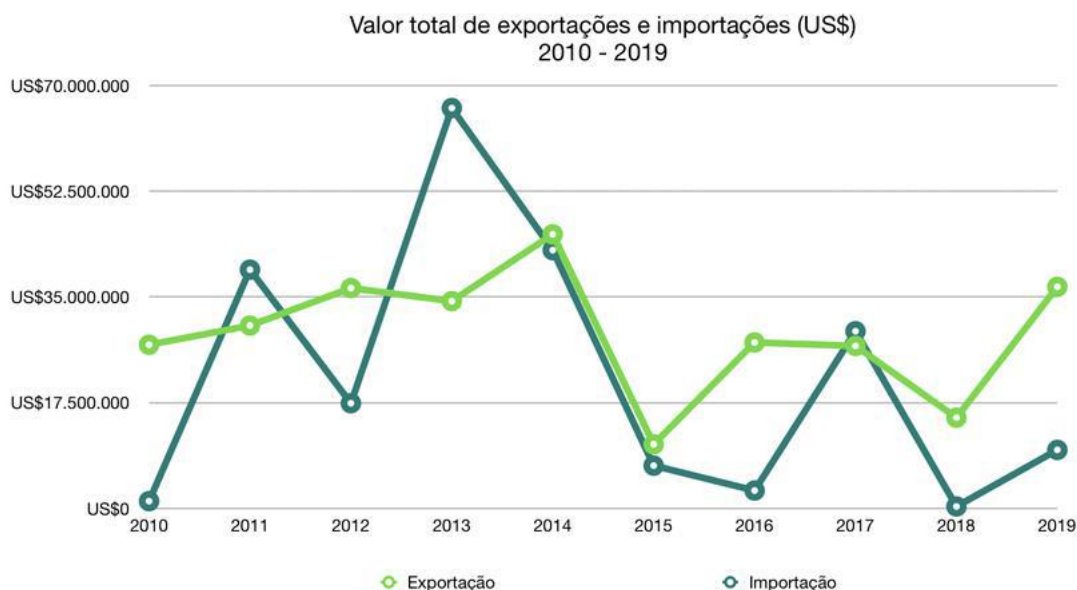
Gráfico 2 – Quantidade importada (em toneladas) de misturas de alquilbenzenos - 2010 a 2019.



Dados obtidos do COMEX STAT (2020).

Além deles, o Gráfico 3 apresenta a variação na balança comercial brasileira de alquilbenzenos nos últimos 10 anos.

Gráfico 3 – Valor total (US\$) exportado e importado de misturas de alquilbenzenos - 2010 a 2019.



Dados obtidos do COMEX STAT (2020).

Nesses 10 anos, a quantidade total exportada de misturas de alquilbenzenos superou as importações em mais 70 mil toneladas. Essa balança comercial, nem sempre favorável ao Brasil, apresentou nesse período um saldo que supera em 70 milhões de dólares o que foi importado.

A produção interna nacional de alquilbenzeno linear atingiu 183 mil toneladas no último ano; 3,9% superior a 2017. Nesse mesmo ano, a única companhia produtora de LAB e LAS no mercado brasileiro obteve um decréscimo de 0,9%, em relação ao ano anterior, nas vendas de LAB no mercado interno. O que se explica em função da retração da demanda gerada pelos efeitos da crise econômica. As exportações diminuíram em 29,8%, influenciadas ainda por menores vendas spots e retração do mercado do Chile (DETEN QÍMICA S. A., 2019).

Em 2018, foi concluída a ampliação da unidade de produção de LAB já existente em Camaçari - BA, gerando um acréscimo na capacidade produtiva correspondente a 30.000 toneladas ao ano; o que permitirá o pleno atendimento da demanda do mercado brasileiro de detergentes (DETEN QÍMICA S. A., 2019).

Mercado mundial e expectativas

Segundo o Market Research Future, a crescente conscientização relativa à higiene, somado à rápida industrialização e urbanização devido ao aumento da população, devem ampliar a demanda por detergentes e produtos de limpeza e, conseqüentemente, o mercado de LAB para aplicação de surfactante durante o período 2018 - 2023. O aumento da preferência por tensoativos de base biológica, particularmente nas economias desenvolvidas, devido aos rigorosos regulamentos contra o uso de dodecilbenzeno

sulfonato não biodegradável, é também causa atribuída ao crescimento do mercado global de LAB ao longo do período previsto (MARKET RESEARCH FUTURE, 2019).

No entanto, os preços voláteis da matéria-prima tendem a ser uma grande restrição para essa indústria. O querosene, por exemplo, é um derivado do petróleo bruto amplamente utilizado na produção de LAB, e passivo de uma grande flutuação de preços no mercado internacional. Portanto, ainda existe uma ameaça de perda de participação de mercado para outros surfactantes.

Em sua classificação, o mercado global de LAB pode ser segmentado por aplicação e região.

Com base na aplicação, o mercado global de LAB é dividido em aplicações de fabricação de LAS e de não surfactante. O LAS é segmentado com base em aplicações em produtos de limpeza para consumidores e produtos de limpeza industriais e comerciais. Os produtos de limpeza do consumidor são ainda classificados com base nos tipos de produtos: detergentes, produtos de limpeza, sabonete, xampu e outros. Aplicações não surfactantes envolvem herbicidas agrícolas, agentes umectantes, óleo de cabos elétricos, solventes de tinta, indústria de tintas e outros (REUTERS, 2019).

O mercado global de LAB pode ainda ser dividido em cinco regiões, nomeadas: Ásia-Pacífico, América do Norte, Europa, América Latina e Oriente Médio e África.

Acredita-se que o Pacífico asiático seja o maior e mais rápido crescimento do mercado de LAB durante os próximos 5 anos. A rápida industrialização e urbanização, o aumento da renda disponível, a crescente conscientização em relação à higiene e o crescimento da indústria de bens de consumo rápido, são os fatores que contribuem para o crescimento do mercado durante o período (BAIN & COMPANY, 2014).

Para América do Norte e Europa as estimativas apontam uma demanda constante por LAB até 2023. A conscientização desenvolvida em relação à higiene, a alta renda per capita, a estabelecida indústria de bens de consumo rápido e as regulamentações rígidas dos EUA contra o uso de surfactantes não biodegradáveis, estão contribuindo para o crescimento do mercado (MARKET RESEARCH FUTURE, 2019).

Regiões do Oriente Médio e da África devem exibir uma demanda crescente por LAB nos próximos anos. O crescimento da indústria da construção, devido às atividades infraestruturais em curso para o florescimento do turismo, deverá contribuir para a forte demanda por surfactante e, conseqüentemente, de alquilbenzeno linear (MARKET RESEARCH FUTURE, 2019).

Já a América Latina, deve apresentar demanda moderada por LAB nesse período, causada pelo lento crescimento regional geral no continente (MARKET RESEARCH FUTURE, 2019).

A Figura 4 e a Tabela 3, a seguir, apresentam a relação das principais empresas produtoras de LAB, bem como a localização e a distribuição mundial desses importantes concorrentes.

Figura 4 – Localização das principais empresas mundiais produtoras de LAB.



Produzido a partir de dados do Market Research Future (2019).

Tabela 3 – Relação das principais empresas mundiais produtoras de LAB e sua localização.

Empresa	Localização (Sede)
Sasol Ltd	Johanesburgo, África do Sul
Clariant AG	Muttenz, Suíça
Hansa Group AG	Genthin, Alemanha
Croda International Plc	Snaith, Reino Unido
Honeywell International Inc	Morristown, New Jersey, EUA
Desmet Ballestra Group N.V.	Paris, França
Indian Oil Corporation Ltd	Nova Delhi, Índia
Reliance Industries Limited	Bombaim, Índia
Deten Química S.A.	Camaçari, Bahia, Brasil
Huntsman International LLC	Salt Lake City, Utah, EUA
Chevron Phillips Chemical Company	The Woodlands, Texas, EUA
PetroChina Company	Pequim, China
ISU CHEMICAL	Seul, Coreia do Sul
Jintung Petrochemical Corp., Ltd	Nanquim, China
PT Unggul Indah Cahaya Tbk	Jacarta, Indonésia

Produzido a partir de dados do Market Research Future (2019).

Tratam-se dos quinze maiores produtores de LAB, distribuídos ao longo de quatro continentes, com destaque para a Europa e os Estados Unidos. No caso do Brasil, a empresa Deten Química S.A., com sede em Camaçari - BA, é a única do segmento na América do Sul.

3.3 Síntese de LAB por alquiação

3.3.1 O processo de produção de LAB

O processo de produção de LAB empregado no Brasil é licenciado pela UOP e utiliza parafinas normais (NPF) e benzeno como matérias-primas. O produto principal é o LAB, tendo como subproduto mais importante o [REDACTED]. Entre os demais subprodutos, o [REDACTED] também pode ser comercializado, enquanto o [REDACTED] e os [REDACTED] gerados têm como único destino o uso como combustível nos fornos (DETEN QUÍMICA S. A., 2011).

Este processo é formado por duas subunidades: [REDACTED] e [REDACTED]. Na unidade [REDACTED], as [REDACTED] [REDACTED]. A subunidade [REDACTED], introduzida como parte da modernização do processo de produção, [REDACTED] [REDACTED] (DETEN QUÍMICA S. A., 2011).

Na unidade [REDACTED], o [REDACTED] reage com as [REDACTED], produzindo o LAB. As reações das [REDACTED] com o [REDACTED] formam subprodutos indesejáveis, que reduzem a qualidade do LAB (DETEN QUÍMICA S. A., 2011).

Somente ao final dessa cadeia, na unidade de [REDACTED], é produzido o LAS, por meio dos processos licenciados pela [REDACTED] e a [REDACTED], pela reação direta do [REDACTED] com o [REDACTED] (DETEN QUÍMICA S. A., 2011).

Esse processo é esquematizado pela Figura 5, que ilustra a produção industrial de LAB e LAS.

Figura 5 – Fluxograma geral do processo de produção de LAB/LAS.



Adaptado de DETEN S.A. (2011).

Na unidade de alquilação, que utiliza [REDACTED] como catalisador, e na unidade de produção de LAS é comum existirem equipamentos que [REDACTED]. O efluente orgânico é encaminhado a [REDACTED] e, posteriormente, [REDACTED]. (CUNHA, 2006).

Neste trabalho, o óleo recuperado compõe a corrente residual amostrada para compreensão e avaliação do seu potencial.

3.3.2 Matérias-primas utilizadas

Segundo a Universal Oil Products (UOP), os processos atuais tornaram a produção de alquilbenzeno linear extremamente lucrativa e o LAS o surfactante mais utilizado em detergentes domésticos biodegradáveis. O LAB é produzido por meio da alquilação do benzeno com olefinas normais derivadas de uma variedade de fontes, como querosene (n-parafinas) ou etileno (HONEYWELL UOP, 2019?b). No entanto, estima-se que, mais de 90% da produção global de alquilbenzeno linear seja realizada utilizando-se n-parafina como matéria-prima (COLIN A. Houston & Associates, Inc., 2015).

n-Parafinas

Parafinas normais (n-parafinas) são hidrocarbonetos de cadeia linear, alifáticos, de comprimento entre C₉ - C₁₇, que são usualmente separados do querosene ou de frações de petróleo bruto. O principal uso final dessas parafinas, principalmente entre C₁₀ - C₁₃, é como matéria-prima para a produção de olefinas ou monocloroparafinas para a fabricação de LAB (IHS MARKIT, 2016).

A demanda por parafinas normais - para utilização como principal matéria-prima na produção de LAB - continua a aumentar em todo o mundo em consonância com a utilização crescente de detergentes biodegradáveis (HONEYWELL UOP, 2019?a).

Dados de 2017 mostram que, a Sasol e a CEPSA Química são os dois maiores produtores mundiais de n-parafinas, com uma quota combinada de mais de 21% da capacidade global. Já a China, possui o maior número de produtores e a maior capacidade nacional: mais de 23% do total global (PARS UNIVERSAL BITUMEN LTD (JAHAN GHIR PARS), 2018).

Benzeno

O benzeno é um composto orgânico volátil, altamente inflamável, com odor característico, possível de ser identificado no ar. É pouco solúvel em água, solubilidade de 0,8 g.L⁻¹, porém, mais solúvel em solventes orgânicos. Apresenta ponto de ebulição de 80,1 °C, sendo sua massa molar de 78,11 g.mol⁻¹ e sua densidade de 0,8765 g.cm³ (BEZERRA, 2017).

O composto foi isolado pela primeira vez em 1825, a partir de uma macha oleosa que havia sido depositada como resultado da queima de gás usado em lamparina.

Atualmente, o benzeno é usado como matéria-prima nas indústrias químicas; seja no refino de petróleo, nas usinas de álcool anidro, na gasolina, na fabricação de alguns tipos de borrachas, lubrificantes, tintas, medicamentos, pesticidas e na produção de detergentes (GUIMARÃES et al., 2011).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), o benzeno é emitido para a atmosfera durante os processos de produção e utilização; durante a extração do petróleo, carvão e gás natural; nos aterros; pelas indústrias de papel; e pelos veículos automotivos - os compostos aromáticos são adicionados aos combustíveis para melhorar o índice de octanagem (BEZERRA, 2017).

O método tradicional de fabricação do benzeno, a partir da destilação de óleos leves produzidos durante a fabricação de coque, foi ultrapassado por vários processos. As principais fontes atuais são através de reforma catalítica ou cracking a vapor de matérias-primas líquidas de petróleo, bem como da hidrodealkilação e da desproporção do tolueno (KENT, 2010).

Na Europa, o benzeno é obtido principalmente da gasolina de pirólise coproduzida no craqueamento a vapor da nafta, gasóleo ou condensados para produzir olefinas. Nesse processo, a quantidade de aromáticos produzidos pode ser aumentada empregando matérias-primas mais pesadas. Já nos EUA, a reforma catalítica é uma das principais fontes de produção de benzeno. A nafta é misturada com hidrogênio e alimentada em um reator contendo um catalisador, sendo o resultado uma fração rica em aromáticos que é, posteriormente, separada da reformada (I.C.I.S., 2009).

Em ambas as rotas, o benzeno precisa ser recuperado da fração de aromáticos. Os métodos incluem extração com solvente, destilação extrativa ou azeotrópica, adsorção sólida (usando peneiras moleculares) e cristalização.

Segundo a Organização Mundial de Saúde, a exposição humana ao benzeno tem sido associada a uma gama de efeitos e doenças adversas agudas e a longo prazo na saúde, incluindo câncer e anemia aplástica. A exposição pode ocorrer ocupacional e domesticamente como resultado do uso onipresente de produtos petrolíferos contendo benzeno, incluindo combustíveis para motores e solventes. Por ser altamente volátil, a exposição ao benzeno ocorre principalmente por inalação, e demanda ações de saúde pública para reduzir o contato dos trabalhadores e da população em geral à substância (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010).

No Brasil, estima-se que, em 2018, a Braskem tenha sido responsável por cerca de 95,3% da produção anual de benzeno (que está em torno de 1 milhão de toneladas), enquanto a Petrobras respondeu por 3,5% e a Gerdau (Carboquímica) por, aproximadamente, 1,2% da produção anual (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018).

3.3.3 Produtos e Coprodutos

A reação de alquilação do benzeno com alquenos (olefinas) superiores, principalmente na faixa compreendida entre C₁₀ e C₁₃, não é a única reação envolvida no sistema. Reações paralelas a essa também podem ocorrer; [REDACTED]. Assim, durante a reação, além da formação do LAB, alguns coprodutos serão encontrados. Dentre eles, os [REDACTED] e os [REDACTED], ou a partir da cicloalquilação, os [REDACTED] e os [REDACTED] (DETEN QUÍMICA S. A., 2011).

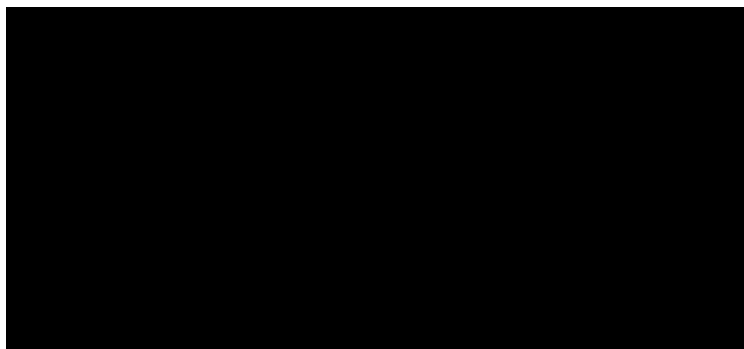
Esses coprodutos pesados são separados do LAB (alquilado leve) por [REDACTED] e denominados de [REDACTED].

Quimicamente, o [REDACTED] é uma fração de compostos com características e estruturas semelhantes e que, em análises químicas de uma amostra industrial, apresentaram temperatura de ebulição [REDACTED].

Outro subproduto observado trata-se de um [REDACTED] denominado [REDACTED], proveniente da [REDACTED], conforme representado no fluxograma do processo (Figura 5), sendo a caracterização dessa corrente o foco do presente trabalho.

No processo industrial em estudo, o [REDACTED] - obtido a partir da [REDACTED] - é armazenado junto a [REDACTED] e, assim, compõem o que se nomeia de [REDACTED]. Utilizado como [REDACTED], bem como os demais produtos da síntese de LAB, é disponibilizado para venda. A Tabela 4 apresenta os valores estimados (em março de 2018 no Brasil) comercializados para esses produtos e coprodutos.

Tabela 4 – Valor comercial dos produtos e subprodutos da síntese industrial de LAB.



Dados obtidos de registros internos da empresa em questão.

Já a formação de [REDACTED] pode ser melhor representada por meio das reações químicas envolvidas. Durante a etapa de alquilação, são comuns perdas de [REDACTED] por emanação gasosa e líquida. Essas frações são, posteriormente, neutralizadas

e transformadas após tratamento em resíduos sólidos (■), de acordo com as reações (CUNHA, 2006):



Nesse sentido, a busca constante por redução de perdas líquidas na fonte, se explica com a intenção de reduzir a geração de emissões gasosas (■) e, consequentemente, de ■ no processo.

4 Materiais e Métodos

As amostras foram obtidas de uma unidade industrial de alquilação de benzeno e parafinas normais para a produção de LAB. As análises descritas no presente estudo foram realizadas em laboratórios do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, seguindo-se as normas ASTM específicas para cada ensaio.

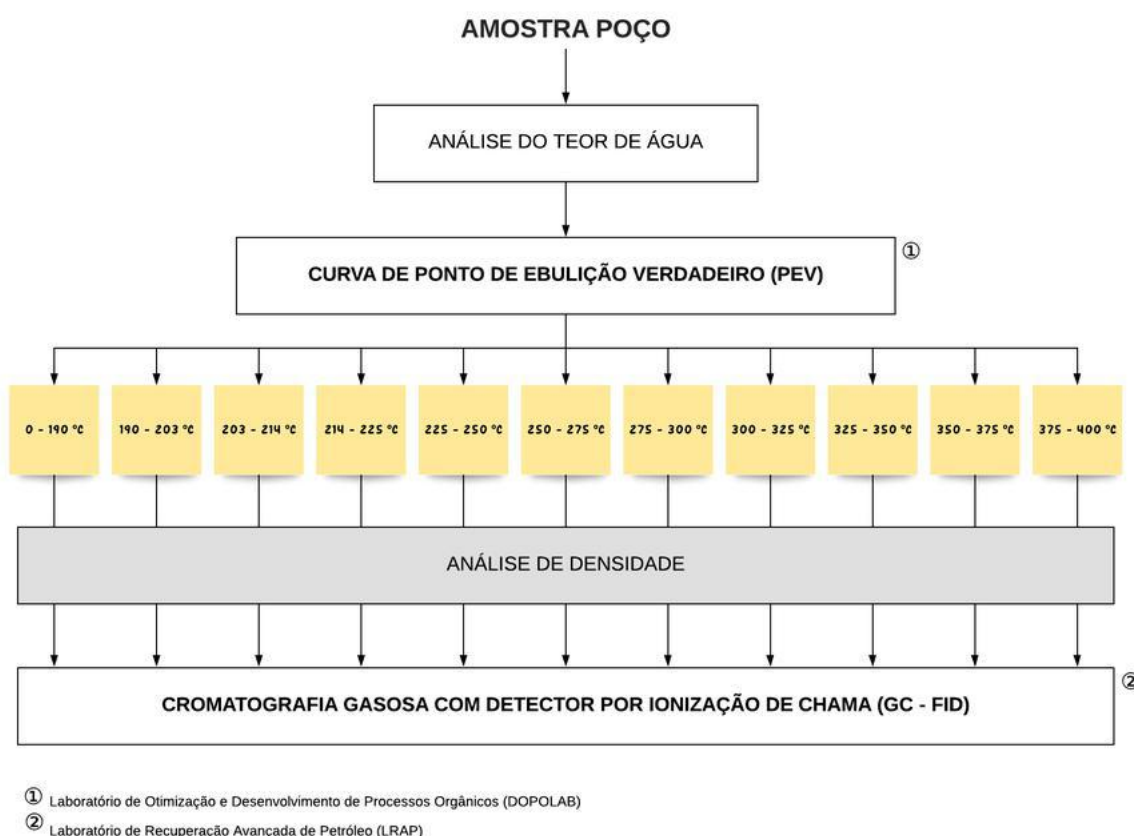
As amostras foram coletadas de um tanque chamado POÇO, como mostra a Figura 6. O [REDACTED], proveniente do processo de alquilação catalítica, é encaminhado para o [REDACTED]. [REDACTED]. Em seguida, essa corrente é direcionada para um [REDACTED] para a composição da corrente [REDACTED]. O [REDACTED] proveniente do [REDACTED] é enviado para [REDACTED].

Figura 6 – Esquema atual do destino das correntes de efluentes do processo de produção de LAB.



A Figura 7 apresenta as etapas realizadas para caracterização do material coletado do POÇO. A análise de Destilação TBP C7+, com objetivo de obtenção da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Otimização de Processos Orgânicos (DOPOLAB). Já as análises de Cromatografia Gasosa (CG) foram realizadas no Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo (LRAP) da COPPE.

Figura 7 – Etapas realizadas para caracterização da amostra coletada do POÇO.



Produção própria

4.1 Curva de Pontos de Ebulição Verdadeiros

A curva PEV é uma análise físico-química obtida em laboratório a partir dos métodos ASTM D2892 (destilação atmosférica) e ASTM D5236 (destilação a vácuo). Primeiramente, o método ASTM D2892 é aplicado para uma amostra até que ela atinja a temperatura de 400 °C. Em seguida, o resíduo 400 °C+ é destilado até atingir a temperatura de aproximadamente 565 °C. Tais procedimentos são descritos e padronizados pela ASTM (American Society for Testing Materials) (ASTM INTERNATIONAL, 2018).

O produto final dessas duas destilações é a curva de Pontos de Ebulição Verda-

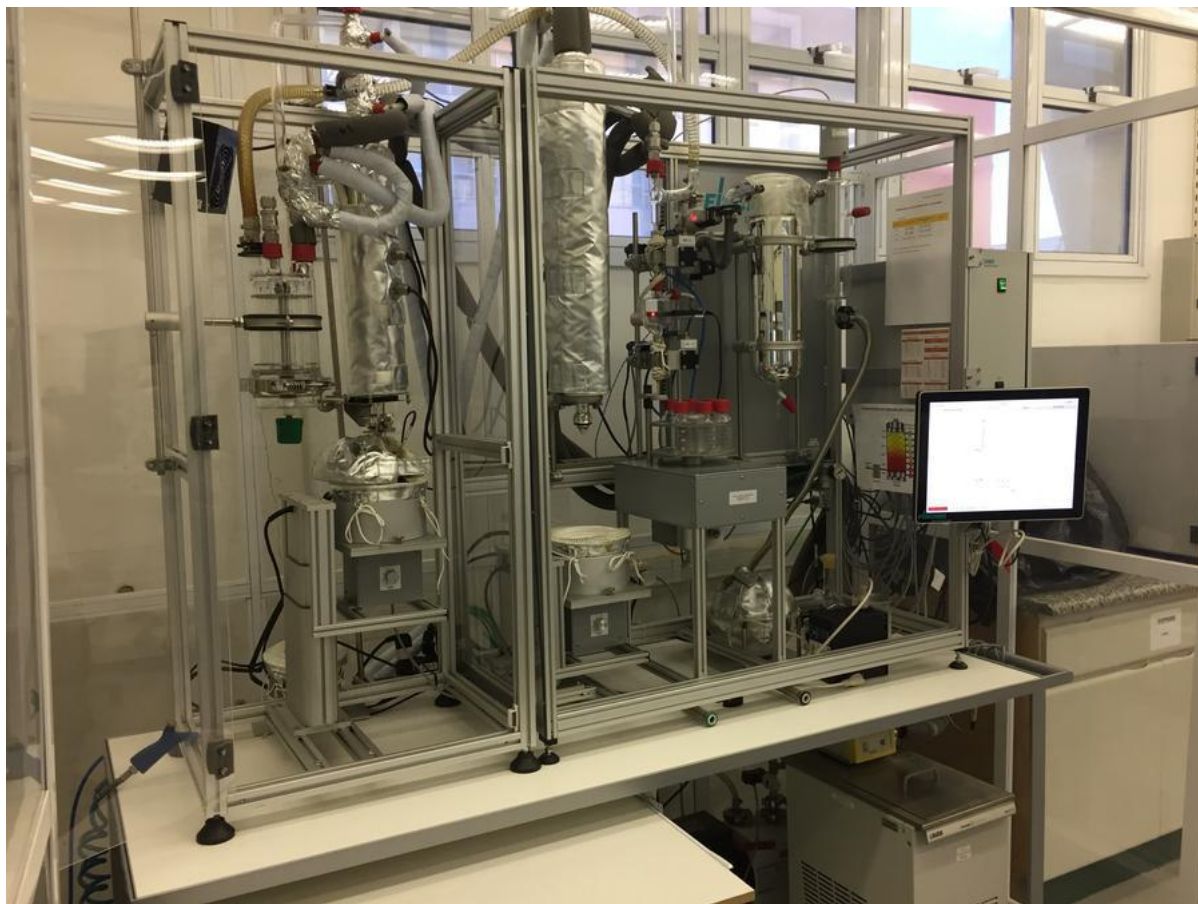
deiros, considerada a principal ferramenta para definir os rendimentos dos derivados do petróleo, o pagamento de “royalties”, o preço do petróleo para comercialização; além de suporte a atividade logística de alocação do óleo, em projetos de novas unidades de destilação, e em estudos de otimização (MARQUES; MEDINA; MENDES, 2008).

No presente estudo, adotaram-se os fundamentos estabelecidos pela ASTM D2892. Esse método é utilizado para a destilação de óleo cru estabilizado até o ponto de corte de 400 °C da AET (Atmospheric Equivalent Temperature). A coluna utilizada deve ter eficiência de 14 a 18 pratos teóricos e ser operada a uma taxa de refluxo de 5:1 na pressão atmosférica. O objetivo desse método é oferecer um compromisso entre eficiência e tempo, de modo a facilitar a comparação de dados de destilação entre diferentes laboratórios. São detalhados os procedimentos de forma padronizada, para a determinação das quantidades de cada fração de petróleo desejada por massa ou por volume. (LIMA et al., 2007)

4.1.1 Destilação

A destilação foi conduzida em sistema de mini destilação i-Fischer HMS-500 utilizando coluna Spaltrrohr, e podendo destilar cargas de 10 a 500 mililitros. A Figura 8 apresenta a unidade utilizada.

Figura 8 – Unidade de mini destilação de Fischer utilizada na determinação da curva de pontos de ebulição, localizada no DOPOLAB



Nesse equipamento são utilizados dois sensores de temperatura, um para o topo da coluna e um para o balão de destilação, além de um sensor de pressão. A coluna de saturação possui uma manta de aquecimento que ajuda a mantê-la aquecida durante a destilação - cerca de 10 °C abaixo da temperatura do topo. Faz-se uso também de dois banhos de refrigeração: um para o topo da coluna, com temperatura abaixo de 0 °C, e um para o condensador lateral, variando de 10 a 35 °C dependendo das características do destilado.

Por não dispôr de um modelo adequado para o recolhimento dos hidrocarbonetos mais leves (de C₁ a C₄), o destilador possui dois frascos de vidro que têm como objetivo reter os vapores que possam ter passado pelo condensador sem se liquefazerem e, assim, proteger o sensor de pressão. O primeiro desses frascos é conectado à unidade por traqueias e trata-se de um recipiente fechado, com encamisamento duplo e um espaço central vazado, aberto para a atmosfera. Durante toda a destilação, esse espaço central deve ser preenchido com gelo seco, de modo a reduzir a temperatura e condensar quaisquer vapores que passem por dentro do frasco.

A unidade dispõe ainda de um sistema automatizado para o descarte das frações destiladas. Os fracos ficam em um carrossel que se move conforme a necessidade. No momento do descarte do destilado, um pistão eleva o frasco contra as “agulhas”

de ejeção, que perfuram o septo de silicone do frasco. Um gás inerte, neste caso N_2 , é injetado pela lateral do frasco intermediário, de forma a facilitar a ejeção do líquido destilado.

Figura 9 – Equipamento de destilação utilizado, localizado no DOPOLAB.



Antes de cada destilação, realiza-se um “teste de vácuo”, no qual é verificado se a unidade possui qualquer vazamento. Além disso, conferem-se as temperaturas dos banhos e também a quantidade de gelo seco do frasco de proteção ao sensor de pressão. Os frascos de recolhimento das frações foram pesados e tiveram seus valores registrados.

Neste procedimento, uma alíquota de 350 mL de amostra foi transferida para um balão de vidro contendo um agitador magnético, utilizado para facilitar a homogeneização da amostra e a difusão do calor. O conjunto “balão + agitador” foi pesado antes e depois da adição da amostra e as massas foram registradas.

Conectou-se o balão à coluna e posicionou-se o sensor de temperatura inferior de forma a mantê-lo no interior da solução. Iniciou-se então o aquecimento, com agitação da amostra.

Essa etapa se iniciou sob pressão atmosférica, 1013,2 mbar, com um tempo de equilíbrio de 10 minutos e uma razão de refluxo de 5:1 (15 segundos de refluxo total e 3 segundos sem refluxo).

Optou-se por interromper a destilação após a retirada da primeira fração, pois a temperatura de topo aproximava-se de 210 °C (temperatura limite estabelecida pelo método ASTM D2892), e a próxima fração, cuja temperatura de corte era maior que a temperatura limite, teria que ser destilada em duas pressões distintas. A fração obtida nessa etapa foi pesada e armazenada sob refrigeração.

Segundo o método D2892, a pressão intermediária a ser usada deveria ser igual a 100 mmHg, o equivalente a 133,3 mbar. No entanto, o máximo da escala de leitura do sensor de pressão utilizado na unidade de mini-destilação era igual a 135 mbar e, por julgar-se que a pressão de trabalho estaria muito próxima ao final da escala do sensor, optou-se por trabalhar com uma pressão intermediária de 100 mbar, ou 75 mmHg.

Para dar continuidade à destilação, esperou-se que a amostra resfriasse até uma temperatura que não fosse causar ebulição instantânea - em função da redução da pressão - e só então acionou-se a bomba de vácuo, reduzindo a pressão gradativamente. Uma vez estabilizada a pressão, reiniciou-se o aquecimento e prosseguiu-se a destilação, novamente respeitando-se um tempo de equilíbrio de 10 minutos e uma razão de refluxo de 5:1. As frações obtidas foram pesadas e armazenadas sob refrigeração.

Mais uma vez interrompeu-se a destilação para a redução da pressão, desta vez para 2,7 mbar, ou 2 mmHg. O procedimento para a redução da pressão foi o mesmo realizado anteriormente e a destilação foi continuada até a obtenção do último corte, com temperaturas atmosféricas equivalente final igual a 400 °C. Novamente, as frações obtidas foram pesadas e armazenadas sob refrigeração.

Como o programa de controle da unidade utilizada não fornece a temperatura equivalente atmosférica, apenas a temperatura lida pelo sensor de topo, foi necessário calcular quais seriam as temperaturas observadas para as temperaturas de corte desejadas. Essas temperaturas podem ser calculadas através das equações fornecidas pelo método D2892, conforme já mencionado anteriormente. Na prática, porém, utilizou-se uma ferramenta de conversão, usada na unidade de destilação convencional.

A Tabela 5 apresenta os valores de pressão utilizados no processo de destilação, bem como os valores de temperatura verificados no termômetro superior do sistema. A partir desses dados, as temperaturas foram convertidas então a temperaturas sob pressão atmosférica.

Tabela 5 – Temperatura de corte das frações obtidas de acordo com a pressão do sistema de destilação.

Fração	Pressão (mmHg)	Temperatura observada (°C)	Temperatura atmosférica equivalente (°C)
01	760	190,0	190,0
02	75	125,7	203,0
03	75	135,7	214,0
04	75	145,5	225,0
05	75	167,7	250,0
06	75	190,0	275,0
07	75	212,4	300,0
08	2	145,8	325,0
09	2	165,7	350,0
10	2	185,9	375,0
11	2	206,3	400,0

Produção própria

Esperou-se que o resíduo de destilação resfriasse para desfazer o vácuo do sistema de destilação. O conjunto “balão + agitador” contendo o resíduo atmosférico foi, então, pesado, de modo a definir o quanto de resíduo restou após a destilação.

4.1.2 Densidade

As densidades das frações obtidas na destilação foram medidas à temperatura de 20°C, preservando os hidrocarbonetos mais leves presentes nas amostras e, ao mesmo tempo, garantindo que elas estariam fluidas e homogêneas. A análise foi feita em um aparelho de densidade digital da marca Anton Paar, modelo DMA™ 4500 M, apresentado na Figura 10, seguindo-se o método ASTM D4052.

Figura 10 – Densímetro digital utilizado para aferição de densidade das frações destiladas, localizado no DOPOLAB.



4.1.3 Construção das curvas PEV

Conhecendo-se a massa da amostra inicial, de cada fração destilada e do resíduo remanescente, assim como a densidade de cada um deles, foram então calculados os volumes e os rendimentos mássicos e volumétricos. Posteriormente, realizou-se, então, um fechamento de balanço mássico de forma a garantir a qualidade dos resultados obtidos no processo.

Uma vez feito o balanço mássico e determinada a perda ocorrida durante o processo de destilação, deve-se determinar em que momento da operação ocorreu essa perda. É uma prática comum da indústria do petróleo realizar essa análise através do cálculo do °API do petróleo. Isso porque, o °API é uma propriedade aditiva em base mássica e seu uso facilita o cálculo da alocação de perda. Para o cálculo do °API do petróleo, utilizam-se os rendimentos e as densidades (em °API) dos hidrocarbonetos leves (Equação 1), do destilado (Equação 2) e do resíduo (Equação 3). Além disso, são feitas tentativas de alocação da perda, analisando hipóteses em relação a qual momento da destilação ocorreu a perda; se no recolhimento dos hidrocarbonetos leves, se durante a obtenção das frações, ou ainda, se durante a retirada de resíduo. (SÁ, 2016)

- 1ª Hipótese: perda nos leves (Equação 1)

$$^{\circ}\text{API} = (\%m_{\text{leves}} + \%m_{\text{perdas}})^{\circ}\text{API}_{\text{leves}} + \%m_{\text{dest}}^{\circ}\text{API}_{\text{dest}} + \%m_{\text{res}}^{\circ}\text{API}_{\text{res}}$$

- 2ª Hipótese: perda no destilado (Equação 2)

$$^{\circ}\text{API} = \%m_{\text{leves}}^{\circ}\text{API}_{\text{leves}} + (\%m_{\text{dest}} + \%m_{\text{perdas}})^{\circ}\text{API}_{\text{dest}} + \%m_{\text{res}}^{\circ}\text{API}_{\text{res}}$$

- 3ª Hipótese: perda no resíduo (Equação 3)

$$^{\circ}\text{API} = \%m_{\text{leves}}^{\circ}\text{API}_{\text{leves}} + \%m_{\text{dest}}^{\circ}\text{API}_{\text{dest}} + (\%m_{\text{res}} + \%m_{\text{perdas}})^{\circ}\text{API}_{\text{res}}$$

$\%m_{\text{dest}}$: Percentual mássico de hidrocarbonetos destilados.

$\%m_{\text{leves}}$: Percentual mássico de hidrocarbonetos leves (C₁ a C₄).

$\%m_{\text{perdas}}$: Percentual mássico de perdas.

$\%m_{\text{res}}$: Percentual mássico de resíduo ao final da destilação.

$^{\circ}\text{API}_{\text{dest}}$: Grau API da fração destilada.

$^{\circ}\text{API}_{\text{leves}}$: Grau API da fração de leves (C₁ a C₄).

$^{\circ}\text{API}_{\text{res}}$: Grau API do resíduo não destilado.

Para fins de cálculo, considera-se a densidade dos leves igual a 0,6000 g/cm³ e o $^{\circ}\text{API}_{\text{leves}}$ igual a 100,0. Para obter-se o $^{\circ}\text{API}_{\text{dest}}$ calcula-se a densidade média de tudo que foi destilado, dividindo-se a soma das massas obtidas pelo volume total recolhido e utiliza-se essa densidade para obter o $^{\circ}\text{API}$ médio do destilado.

A hipótese que fornece o $^{\circ}\text{API}$ calculado mais próximo ao $^{\circ}\text{API}$ medido a partir da densidade do petróleo é escolhida e a perda atribuída ao produto relacionado, ou seja, aos leves, ao destilado ou ao resíduo. No caso do destilado, a perda é distribuída proporcionalmente entre as frações que foram destiladas.

É aceitável que ocorra uma variação de até 0,5 $^{\circ}\text{API}$ entre o valor calculado e o valor obtido a partir da densidade da carga inicial. Caso haja uma variação maior do que essa, torna-se necessário a repetição das medidas de massa e de densidade da carga, dos destilados e do resíduo.

No caso da mini-destilação, como a unidade não possui os artifícios necessários para garantir o recolhimento de todos os hidrocarbonetos leves (de C₁ a C₄), seria necessário o uso dos rendimentos obtidos a partir do ensaio da desbutanização. No entanto, como a unidade não possui esse sistema a parte, a contabilização do percentual de leves destilados ocorreu por estimativa.

Por fim, uma vez fechado o balanço e corrigidas as porcentagens de acordo com a perda ocorrida, monta-se um gráfico de rendimento, mássico e/ou volumétrico versus temperatura atmosférica equivalente. Pode-se ainda, construir um gráfico de $^{\circ}\text{API}$ versus temperatura atmosférica equivalente.

4.2 Cromatografia gasosa

As composições químicas das amostras de óleo foram obtidas por meio de cromatografia gasosa, usando como base o método GPA-2186. Para isso, foi utilizado o cromatógrafo Agilent, modelo (Figura 11) 7820A, e Coluna DB-PETRO no laboratório LRAP.

Figura 11 – Unidade de Cromatografia Gasosa similar a utilizada na análise, localizada no DOPOLAB.



Foram estudadas as 11 amostras (Figura 12) referentes às diferentes frações obtidas na curva PEV, para determinação da composição de hidrocarbonetos presentes em percentual total. Na preparação de cada uma das análises, foi pesada cerca de 1g de amostra de óleo e 0,05 g de hexeno (padrão interno), diluídos com 500 mL de dissulfeto de carbono.

Figura 12 – Amostras utilizadas para análise de cromatografia gasosa no LRAP.

Neste procedimento, toma-se uma alíquota de 1mL da amostra preparada que é submetida a separação por cromatografia gasosa e detectada em Detector de Ionização de Chama (DIC ou FID - Flame Ionization Detector), seguindo metodologia ASTM D2887.

Esse tipo de detector é muito utilizado em cromatografia gasosa, pois apresenta alta sensibilidade, largo intervalo de resposta e baixo nível de ruído. Além disso, possui alta resistência e é de fácil utilização; sua desvantagem é que destrói a amostra (CENTRO DE TECNOLOGIA EM GÁS, 2010?).

O método GPA 2186 requer um cromatógrafo a gás equipado com três válvulas - duas para injeção e uma para retrolavagem. Entretanto, a maioria dos parâmetros de análise do procedimento é sugerida, e não obrigatória, para que o analista consiga selecionar valores e otimizar a cromatografia.

O método utiliza, por exemplo, uma coluna compactada com detector por condutividade térmica e uma coluna capilar. No entanto, não especifica o tipo de coluna, permitindo que se selecione qualquer uma que realize satisfatoriamente as separações. Uma fase líquida de dimetilpolisiloxano é sugerida para a coluna capilar e silício DC 200/500 para a coluna compactada. Tratam-se de colunas não polares de uso geral,

amplamente utilizadas para hidrocarbonetos, portanto, espera-se que várias outras colunas não polares funcionem igualmente bem (HUTCHISON et al., 2013).

Utilizando gás hélio como gás de arraste da eluição, a amostra iniciou a corrida a partir de um injetor a 350 °C. Juntos, percorreram a coluna em uma rampa de temperaturas que se iniciou em 50 °C, variando 5 °C/min, até que atingiram 325 °C. Ao final do processo de separação, um detector a 340 °C gerou um sinal elétrico proporcional à quantidade eluída de cada analito.

No presente trabalho, o software usado na análise é o COREX, que é um software de extensão Chemstation desenvolvido pela Agilent. Nele, os dados dos dois cromatógrafos de amostra são automaticamente mesclados e transferidos para o Microsoft Excel.

As amostras analisadas ganharam diferentes codificações, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Nomenclatura utilizada para descrição de cada uma das amostras analisadas.

Código LRAP	Descrição da amostra
LF_01	Dest 001/18 Temp. 190 °C
LF_02	Dest 001/18 Temp. 203 °C
LF_03	Dest 001/18 Temp. 214 °C
LF_04	Dest 001/18 Temp. 225 °C
LF_05	Dest 001/18 Temp. 250 °C
LF_06	Dest 001/18 Temp. 275 °C
LF_07	Dest 001/18 Temp. 300 °C
LF_08	Dest 001/18 Temp. 325 °C
LF_09	Dest 001/18 Temp. 350 °C
LF_10	Dest 001/18 Temp. 375 °C
LF_11	Dest 001/18 Temp. 400 °C

Produção própria

5 Resultados e Discussão

5.1 Destilação

Por se tratar de uma corrente residual de um processo industrial de alquilação, a amostra em estudo apresenta uma grande variedade de compostos, sendo muito complexo identificar quimicamente cada componente. Para viabilizar a caracterização do efluente, realizou-se inicialmente uma destilação, onde foram obtidos cortes. Esses cortes foram definidos pela faixa de temperatura de ebulição.

O procedimento completo para obtenção da Curva PEV foi composto por três processos de destilação em batelada que ocorreram em sequência, conforme as particularidades e restrições definidas na metodologia. Cada um deles, sob um valor de pressão diferente (760 mmHg, 100 mmHg e 2 mmHg), mas que tiveram suas temperaturas convertidas simulando um processo único sob pressão atmosférica.

Neste procedimento, uma alíquota de 350 mL de amostra foi destilada no sistema mencionado, sendo recolhidas frações com cortes - em sua maioria - de 25 em 25 °C, que foram identificadas quanto a sua densidade e peso. De posse desses dados, foram feitos cálculos de balanço de massa e a distribuição percentual em massa e volume das frações obtidas durante as destilações, em função de suas temperaturas finais de ebulição.

Além do mais, foi medida a densidade para as diferentes amostras de destilado. Isso porque, trata-se de um indicador da qualidade desse resíduo, correlacionando-o quanto a sua aromaticidade, naftenicidade e parafinicidade, sendo de fácil e precisa determinação. Outra classificação muito utilizada se baseia na propriedade física da densidade do petróleo, o grau API, criado pelo American Petroleum Institute (API). Nele, a escala varia inversamente à densidade relativa; isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. Logo, o grau API é maior quando o petróleo é mais leve.

Os resultados obtidos na Tabela 7 referem-se aos cálculos de balanço de massa dos dados experimentais obtidos durante a destilação.

Tabela 7 – Resultados dos cálculos de balanço de massa da destilação.

Massa Destilada - 20070,48

Temperatura (°C)	V (ml)		M (g)		Porcentagem Acumulada (%)	
	Teórica	Real	Teórica	Real	Teórica	Real
100	10	10	10	10	10	10
150	20	20	20	20	20	20
200	30	30	30	30	30	30
250	40	40	40	40	40	40
300	50	50	50	50	50	50
350	60	60	60	60	60	60
400	70	70	70	70	70	70
450	80	80	80	80	80	80
500	90	90	90	90	90	90
550	100	100	100	100	100	100

Produção própria

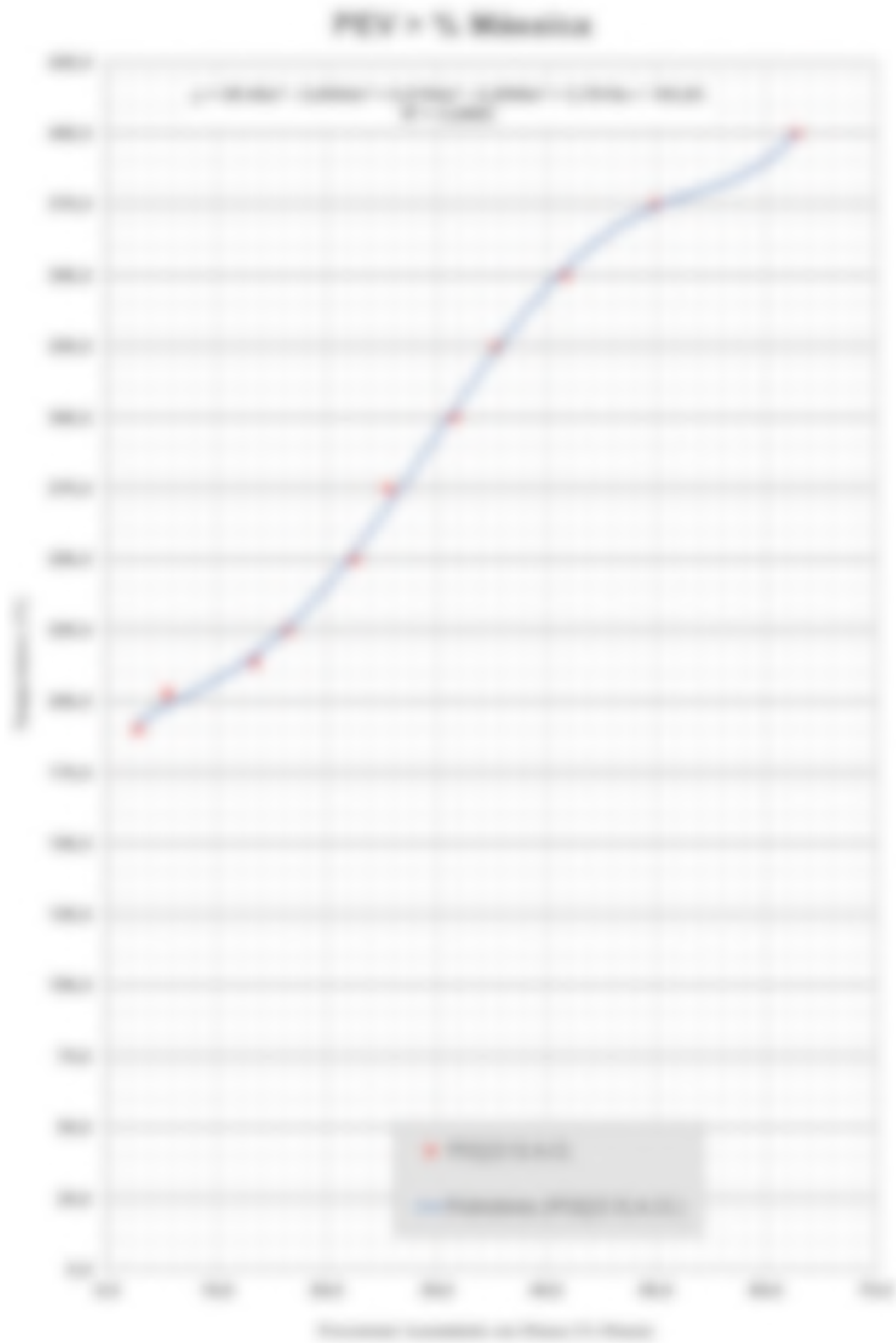
Como pode se verificar na Tabela 7, coletaram-se mais de [redacted] em massa da amostra em temperaturas de até 400 °C. Esse resultado é bastante interessante, uma vez que, [redacted]

[redacted]. Os derivados petroquímicos são materiais termicamente sensíveis e faixas muito elevadas de temperatura promovem a degradação térmica do material. Devido à baixa pressão utilizada no experimento, cerca de 2 mmHg, foi possível trabalhar com essas faixas de temperatura relativamente baixas sem promover o craqueamento no processo de destilação.

Além disso, como esperado, a [redacted] para os cortes com faixas de destilação mais altas.

Os destilados acumulados podem ainda ser expressos em termos mássicos ou volumétricos. No Gráfico 4, são apresentados os resultados da destilação de acordo com a temperatura e o percentual acumulado em massa. A partir desses dados, traça-se o modelo matemático que melhor descreve esses valores, verificando-se o ajuste do coeficiente de determinação.

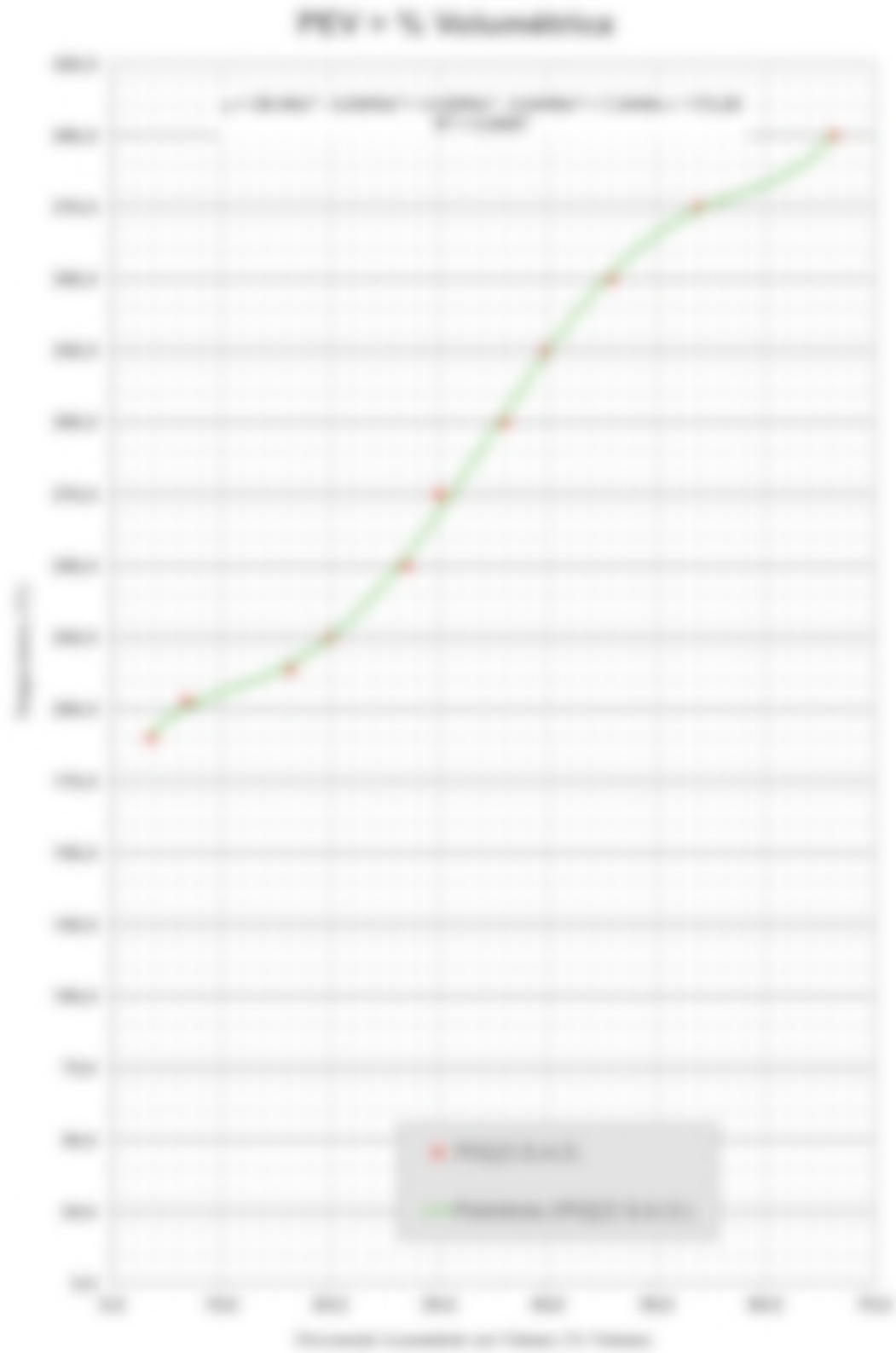
Gráfico 4 – Curva PEV do percentual mássico acumulado da amostra POÇO.



Produção própria

Já o Gráfico 5, apresenta os resultados da mesma destilação, porém, plotados a partir do percentual volumétrico de destilado em função da variação da temperatura de ebulição.

Gráfico 5 – Curva PEV do percentual volumétrico acumulado da amostra POÇO.



Produção própria

Ao executarmos apenas a metodologia ASTM D2892, a destilação se limitou a trabalhar em temperaturas até 400 °C. Ao fim desse processo, verificou-se um [REDACTED]; tanto que inviabilizou a [REDACTED]

medição de sua densidade pelos equipamentos convencionais de bancada. Isso condiz com o esperado, já que acima desse valor de temperatura de ebulição, espera-se um aumento no percentual de componentes de maior peso molecular; tornando-se uma mistura [REDACTED]. A [REDACTED] [REDACTED] após a realização da curva PEV representa [REDACTED] da amostra POÇO em termos mássicos e [REDACTED] em termos volumétricos, indicando que uma quantidade significativa da amostra é constituída de moléculas [REDACTED].

As misturas de hidrocarbonetos com composições conhecidas, misturas definidas, podem ser caracterizadas a partir de componentes puros, ponto normal de ebulição, densidade, peso molecular e propriedades críticas mediante o uso das regras de mistura. Quando se trabalha com misturas não definidas, com composições que não são bem conhecidas (volume, peso e frações molares de todos os componentes presentes), tais como a amostra residual em estudo, métodos específicos de caracterização são necessários para uma melhor compreensão química do efluente.

5.2 Cromatografia Gasosa - Detector por Ionização de Chama (CG - DIC)

A respeito da técnica, quase todos os compostos orgânicos podem ser detectados pelo FDI. Apenas substâncias não inflamáveis (CCl_4 , H_2O) ou algumas poucas que não formam íons na chama (HCOOH) não emitem sinal. Assim, trata-se de um detector praticamente universal, em que, de modo geral, quanto mais ligações C-H tiver o composto, maior será a sensibilidade na resposta (CENTRO DE TECNOLOGIA EM GÁS, 2010?).

A Tabela 8 mostra os resultados das cromatografias gasosas realizadas para as 11 frações obtidas após realização da curva PEV. O percentual de hidrocarbonetos compreendidos entre moléculas com [REDACTED] foi quantificado e, assim, uma análise qualitativa a respeito da composição da corrente residual em estudo pôde ser realizada.

A amostra chamada de LF_01 é resultante do primeiro corte de destilado da análise realizada em laboratório, que alcançou temperatura de ebulição de até 190 °C. Como verificado na Tabela 8, essa fração é rica em moléculas que possuem entre [REDACTED] átomos de carbono. Com menor relevância, podem ser observados ainda compostos com [REDACTED] carbonos, [REDACTED], e de componentes acima de [REDACTED] (aproximadamente, [REDACTED]).

Assim como a fração LF_01, outros cortes de destilado apresentaram baixos índices de constituintes com [REDACTED]; caso das frações LF_02, LF_03 e LF_04, que se destacam com predomínio de hidrocarbonetos entre [REDACTED].

Em adição a isso, a amostra LF_05 que, apesar de uma maior distribuição de [REDACTED], não apresentou predomínio de substâncias [REDACTED] em sua composição. No entanto, hidrocarbonetos entre [REDACTED] respondem pela maior participação.

Como esperado, as frações com [REDACTED] temperatura de ebulição apresentaram maior percentual de [REDACTED]. Assim, os cortes LF_06, LF_07, LF_08, LF_09, LF_10 e LF_11 possuem componentes com [REDACTED] em relação às demais cargas destiladas, com presença crescente de cadeias carbônicas [REDACTED].

Ao compararmos os picos obtidos nos cromatogramas com os presentes nos padrões ASTM, para o mesmo tempo de retenção, identificaram-se frações ricas em [REDACTED] nessas amostras - com predomínio em moléculas com [REDACTED] átomos de carbono. Para os demais hidrocarbonetos, a técnica cromatográfica unicamente não possibilita afirmar nada em relação à estrutura molecular desses componentes. Para isso, seria necessário analisar padrões de cada um dos compostos suspeitos de integrarem a corrente amostrada, relacionando os picos com igual separação.

Como não tivemos acesso aos demais padrões, a alternativa foi identificar as substâncias presentes na amostra a partir do processo químico industrial que a originou, embasando a teoria com os resultados cromatográficos em questão.

Ao multiplicar os percentuais mássicos correspondentes a cada corte de destilado (Tabela 7 e Tabela 8), obtém-se, percentualmente, a quantidade total de hidrocarbonetos - de mesma composição carbônica - presentes na amostra analisada. Dessa forma, a Tabela 9 apresenta esses dados, evidenciando a distribuição desses componentes no resíduo amostrado.

férica, por exemplo, o [REDACTED] puro apresenta ponto de ebulição em torno de [REDACTED], enquanto o [REDACTED] por volta de [REDACTED] (COMMERCE, 2018?).

Dessa forma, pode-se inferir que uma parte da amostra em estudo, cerca de [REDACTED], é formada por [REDACTED] que não [REDACTED]; seja como [REDACTED] ou com [REDACTED] devido às condições reacionais.

Já os compostos considerados [REDACTED], compreendem a [REDACTED]. No entanto, a respeito deles, não é possível identificá-los somente com as análises realizadas no presente trabalho.

Como dito na Seção 3.3.3, em análises químicas do ALP produzido industrialmente, o ponto de ebulição final desses compostos não superou os [REDACTED] (dados internos fornecidos pela empresa em questão). Sendo assim, acredita-se que no resíduo remanescente após o processo de destilação não deve haver presença significativa de [REDACTED]. Dessa forma, grande parte dos [REDACTED] mássicos não destilados tratam-se de [REDACTED] que podem ser incorporados a corrente de [REDACTED] para, então, serem [REDACTED]. Além deles, sabe-se que [REDACTED] da massa da corrente em estudo, formada por hidrocarbonetos maiores que [REDACTED], não pôde ser definida; sendo possivelmente constituída em grande parte por frações compatíveis com o [REDACTED].

Os cromatogramas relativos a cada uma das amostras analisadas encontram-se no Apêndice A deste trabalho. É possível averiguar os picos correspondentes a cada uma das respostas dos analitos - compreendendo uma faixa de hidrocarbonetos com até [REDACTED].

O Apêndice C apresenta uma sobreposição entre esses 11 cromatogramas de amostras caracterizadas. É possível atentar-se a discrepância entre os sinais emitidos, principalmente, por moléculas contendo de [REDACTED] átomos de carbono, assim como de hexeno - utilizado na preparação das amostras injetadas no cromatógrafo - em relação aos demais componentes. As frações destiladas até [REDACTED] se destacam no gráfico.

5.3 Proposta de melhoria do processo

Tendo em vista a caracterização da amostra POÇO discutida na Seção 5.2, buscou-se propor uma separação e reciclo das frações de [REDACTED] da corrente residual em estudo. Acredita-se que esses compostos correspondem a [REDACTED] e que poderiam, portanto, serem [REDACTED], uma que vez que [REDACTED], segundo dados internos da empresa em questão praticados em março de 2018).

Trata-se de frações que, como evidenciado na Figura 9, compõem mais de [REDACTED] da massa da amostra POÇO. Sabendo disso, e de que sob pressão atmosférica esses [REDACTED] possuem temperatura de ebulição inferior a [REDACTED], enquanto o [REDACTED] apresenta ponto de bolha por volta de [REDACTED], e que a corrente estudada não apresenta quantidades significativas de hidrocarbonetos de [REDACTED], propõe-se a utilização de um tanque de Flash no processo para recuperação [REDACTED].

A destilação Flash é considerada a mais simples das destilações. Nela, a corrente de alimentação (líquida) é aquecida em um trocador de calor, passando posteriormente por uma rápida despressurização, dando origem a duas correntes saturadas em equilíbrio: uma de líquido e outra de vapor. Nesse caso, o tanque Flash permite facilmente a separação e remoção dessas duas fases, que possuem pontos de ebulição tão distintos, operando de maneira simples e fácil (UNIVERSIDADE DE COIMBRA, 2018?).

6 Conclusão

Com o presente trabalho, pode-se caracterizar a corrente residual estudada. Inicialmente, segundo a curva PEV realizada, verificou-se que cerca de ██████ em massa e ██████ em volume correspondem a componentes com ponto de ebulição inferior a ██████, o que mostra uma potencialidade de uso desta corrente.

Após submeter cada fração obtida na destilação a CG, identificaram-se os tamanhos das cadeias hidrocarbônicas presentes em cada fração. A partir disso, concluiu-se que ██████ da massa presente na amostra POÇO é formada por ██████ na faixa de ██████, o que confirma a viabilidade desses cortes.

Sendo assim, propõe-se a utilização de um tanque de Flash para a recuperação da fração ██████, matéria-prima de interesse e de alto custo para o processo.

Com essa sugestão de melhoria do processo, também ocorrerá uma menor geração de resíduos e conseqüente diminuição de efluentes líquidos gerados, podendo ser obtido um processo com menor impacto ambiental, onde os insumos possam ser otimizados, minimizando as perdas.

7 Sugestão para trabalhos futuros

Mediante a caracterização da corrente residual em estudo, com obtenção da curva de destilação e a definição dos principais componentes presentes e seus percentuais, sugere-se a utilização do software Aspen Plus para simular um processo de separação das frações desejadas em torres de Flash.

Por meio da simulação computacional, e a partir das considerações adotadas, desenvolver um modelo que descreva o comportamento do sistema de destilação no estado estacionário, validando-o com os dados operacionais de produção da empresa em questão. Após análises de sensibilidade e ajustes no modelo, espera-se obter uma importante ferramenta para testes de inferências, que permitam prever as propriedades dos produtos da separação em diversas situações.

Referências

- ALMEIDA, J. de et al. Linear Alkylbenzene. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 7, p. 675 – 694, 07 1994.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **O desempenho da indústria química brasileira**. [S.l.], 2018. Disponível em: <https://www.abiquim.org.br/>. Acesso em: 12/09/2019.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2892 - 18a**. 2018. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/D2892.htm>.
- BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira: Relatório 4 - Tensoativos**. [S.l.], 2014. Disponível em: https://www.bndes.gov.br/arquivos/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_tensoativos.pdf.
- BARCZA, M. V. **Alquilação: Processos Unitários Orgânicos**. Escola de Engenharia de Lorena - USP, 2010? Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/63/Alquilacao.pdf>. Acesso em: 12/06/2019.
- BEZERRA, J. K. de A. **Remoção de benzeno e tolueno em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir do lodo doméstico**. 2017. 93 p. Dissertação (Engenharia química) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/23099/1/JessycaKaennyDeAndradeBezerra DISSERT.pdf>. Acesso em: 29/08/2019.
- CENTRO DE TECNOLOGIA EM GÁS. **Inspeção de sistemas de medição de gás natural: Cromatografia e Qualidade do Gás Natural**. 2010? Disponível em: http://ead2.ctgas.com.br/arquivos/inspecao_sistemas_de_gas/Cromatografia/Modulo_1_-_Desafio_1_-_Definicao_de_Cromatografia_-_Parte_I_PDF.pdf. Acesso em: 25/11/2019.
- COLIN A. Houston & Associates, Inc. **Detergent Alkylates - World Markets to 2025**. [S.l.], 2015. Disponível em: http://colinhouston.com/Research/multiclient/Detergent_Alkylates2025/PDF/Detergent%20Alkylates%20-%20World%20Markets%20to%202025%20Prospectus.pdf.
- COMEX STAT. **Dados de importação e exportação do comércio exterior brasileiro**. 2019. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>. Acesso em: 15/09/2019.
- COMMERCE, U. D. of. **Database of Hazardous Materials**. 2018? Disponível em: <https://cameochemicals.noaa.gov>. Acesso em: 09/12/2019.
- COUNCIL, E. C. I. **LAS INFO**. 2007? Disponível em: <http://www.lasinfo.eu>. Acesso em: 28/07/2019.
- CUNHA, E. **METODOLOGIA PARA REDUÇÃO DE EFLUENTE LÍQUIDO INDUSTRIAL NA FONTE: UMA PROPOSTA A PARTIR DA EXPERIÊNCIA DA DETEN QUÍMICA S.A.** 2006. Dissertação (Engenharia Ambiental) — Universidade Federal da Bahia. Disponível em: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=18&ved=2ahUKewi31eaVtpvnAhWpK7kGHZJKBEcQFjARegQICRAB&url=https%3A%2F%2Frepositorio.ufba.br%2Fri%2Fbitstream%2Fri%2F21650%2F1%2Fdis_erisvaldo_cunha.pdf&usg=AOvVaw2s9YeWwzzYME2jZAqHe1-s. Acesso em: 10/06/2019.

DALTIN, D. **Tensoativos**: química, propriedades e aplicações. Editora Edgard Blücher Ltda., 2011. Disponível em: <http://www.usp.br/massa/2014/qfl2453/pdf/Tensoativos-livrodeDecioDaltin-Capitulo1.pdf>. Acesso em: 23/07/2019

DANTAS NETO, A. A.; GURGEL, A. **Refino de petróleo e petroquímica**: Departamento de Engenharia química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008? Disponível em: http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/Curso_de_Refino_de_Petroleo_e_Petroquimica.pdf. Acesso em: 12/08/2019.

DETEN QUÍMICA S. A. **Balço Patrimonial 2018**. [S.l.], 2019. Disponível em: <http://www.deten.com.br/info/balanco-patrimonial>.

DETEN QUÍMICA S. A. **ALA**: Autoavaliação para o Licenciamento Ambiental. [S.l.], 2011.

DETEN QUÍMICA S. A. **FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO**: LINEAR ALQUILBENZENO. [S.l.], 2013. Disponível em: http://www.deten.com.br/Files/pdf/produtos/detlab240/FISPQ_LAB_portugues.pdf.

FRANCK, H.; STADELHOFER, J. W. **Industrial Aromatic Chemistry**: Raw Materials · Processes · Products. [S.l.]: Springer-Verlag, 1988.

GUIMARÃES, J. C. et al. **Benzeno**: Química Ambiental. Juiz de Fora: [s.n.], 2011. Disponível em: <http://www.ufjf.br/analiseambiental/files/2011/11/NAGEA-2011-QUIM-AMB-JM-BENZENO.pdf>. Acesso em: 29/08/2019.

H.OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA, L.; MORVAN, D. **Applied Catalysis A: General**: Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. Elsevier, 2010. v. 373. 1-56 p. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09007030?via%3Dihub>. Acesso em: 15/09/2019.

HONEYWELL UOP. **Fueling LAB production: Normal paraffins from kerosene**. 2019?a. Disponível em: <https://www.uop.com/processing-solutions/petrochemicals/detergents/nparaffin-production/>. Acesso em: 28/08/2019.

HONEYWELL UOP. **Greater profitability and flexibility with every new LAB development**. 2019?b. Disponível em: <https://www.uop.com/processing-solutions/petrochemicals/detergents/#lab>. Acesso em: 29/08/2019.

HUMAN AND ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENTS. **LAS**: Linear Alkylbenzene Sulphonate (CAS No. 68411-30-3). [S.l.], 2013. Disponível em: <https://www.heraproject.com/files/HERA-LAS%20revised%20February%202013.pdf>. Acesso em: 25/06/2019.

HUTCHISON, B. et al. **Analysis of Gas Liquids by GPA 2186**. USA, 2013. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-3610EN.pdf>. Acesso em: 05/11/2019.

I.C.I.S. **Benzene Production and Manufacturing Process**. 2009. Disponível em: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/01/9075160/benzene-production-and-manufacturing-process/>. Acesso em: 29/08/2019.

- IHS MARKIT. **Paraffins (C9-C17), Normal - Chemical Economics Handbook**. 2016. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/normal-paraffins-chemical-economics-handbook.html>. Acesso em: 28/08/2019.
- KENT, J. A. **Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology**. 11. ed. Springer Science & Business Media, 2010. v. 1. 1875 p. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=AYjFoLCNHYUC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false. Acesso em: 28/08/2019.
- LIMA, N. M. N. et al. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CURVA PEV NA SENSIBILIDADE DA SIMULAÇÃO DO REFINO DE PETRÓLEO. In: **4º PDPETRO**. Campinas, SP: [s.n.], 2007. p. 4.2.0431-3-1 – 4.2.0431-3-5. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_4_2_0431-3.pdf. Acesso em: 01/10/2019.
- MARKET RESEARCH FUTURE. **Linear Alkyl Benzene Market Research Report – Forecast to 2023**. [S.I.], 2019. Disponível em: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/linear-alkyl-benzene-market-6074>. Acesso em: 27/07/2019.
- MARQUES, M. de L. S. P.; MEDINA, L. C.; MENDES, L. de J. MICRO DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO PARA OBTENÇÃO DA CURVA PEV. In: PETRÓLEO, G. e Biocombus-tíveis - IBP Instituto Brasileiro de (Ed.). **Rio Oil & Gas Expo and Conference**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2008. p. 1 – 8. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/21197106>. Acesso em: 25/11/2019.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **ANÁLISE DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA EM SEGMENTOS INDUSTRIAIS SELECIONADOS: SEGMENTO QUÍMICO**. [S.I.], 2018. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/105176754/Produto+8+-+Relatorio+de+qu%C3%ADmica.pdf/227279a6-c308-4078-a20d-d25c5cb720c2>. Acesso em: 06/09/2019.
- OLIVEIRA, L. L. D. **Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e Caracte-rização Microbiana em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado**. 2010. 157 p. Tese (Engenharia) — Universidade de São Paulo.
- PARS UNIVERSAL BITUMEN LTD (JAHAN GHIR PARS). **Normal Paraffin**. 2018. Disponível em: <https://pub-ltd.com/paraffin/normal-paraffin/>. Acesso em: 28/08/2019.
- PENTEADO, J. C. P. **Desenvolvimento e Aplicação do Método Analítico para Determinação de LAB em Detergentes por SPME-GC/MS**. 2005. 123 p. Tese (Instituto de Química) — Universidade de São Paulo.
- PENTEADO, J. C. P.; SEOUD, O. A. E.; CARVALHO, L. R. F. ALQUILBENZENO SULFONATO LINEAR: UMA ABORDAGEM AMBIENTAL E ANALÍTICA. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1038 – 1046, 05 2006.
- PINHEIRO, C. A. de A. **Alquilação de tolueno com propeno, através de complexo Ferro (II) beta-diimina homogêneo e heterogeneizado em MCM-41, AI-MCM-41 e SBA-15**. 2014. 94 p. Dissertação (PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

PULIDINDI, K.; PANDEY, H. **Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) Market Size By Application (Dish Washing Liquids, Household Detergents & Cleaners, Industrial Cleaners, Personal Care Products), Industry Analysis Report, Regional Outlook (U.S., Canada, Germany, UK, France, Spain, Italy, China, India, Japan, Australia, Indonesia, Malaysia, Brazil, Mexico, South Africa, GCC), Growth Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2016 – 2024.** [S.I.], 2017. Disponível em: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/linear-alkylbenzene-sulfonate-LAS-market>. Acesso em: 28/07/2019.

REUTERS. **Linear Alkyl Benzene Market 2019 Share, Global Industry Size, Market Share, Growth, Opportunities, Production Revenue, Driver Analysis Research Report 2023.** 2019. Disponível em: <https://www.reuters.com/brandfeatures/venture-capital/article?id=93875>. Acesso em: 12/07/2019.

RODRIGUES, M. M. **OTIMIZAÇÃO DO EMPREGO DE LÍQUIDOS IÔNICOS ÁCIDOS COMO CATALISADORES NO PROCESSO DE ALQUILAÇÃO DO BENZENO E TOLUENO COM 1-HEXENO.** 2013. 143 p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/102023/000932708.pdf?sequence=1>. Acesso em: 25/03/2019.

SÁ, A. D. Q. de. **Estudo da Aplicabilidade da Mini-destilação para Obtenção da Curva de Pontos de Ebulição Verdadeiros.** 2016. 72 p. Monografia (Engenharia química) — Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SCHULTZ, D. C. A.; BENINCÁ, C. Identificação de aspectos e impactos ambientais da indústria petroquímica. In: GRANDE, U. F. do R. (Ed.). **5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente.** [s.n.], 2016. p. 1 – 7. Disponível em: https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=16&ano=_quinto.

THE EUROPEAN PETROCHEMICAL ASSOCIATION (EPCA). **PETROCHEMICALS & EPCA A PASSIONATE JOURNEY: THE STORY OF AN INDUSTRY THAT SHAPED OUR PAST, IMPROVES OUR PRESENT AND BUILDS OUR FUTURE.** [S.I.], 2017. Disponível em: <https://newsroom.epca.eu/petrochemicals-epca-a-passionate-journey/>. Acesso em: 12/09/2019.

TORRES, E. M. M. A evolução da indústria petroquímica brasileira. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, dezembro 1997. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421997000700009. Acesso em: 13/09/2018.

UNIVERSIDADE DE COIMBRA. **Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos.** 2018? Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=223&Itemid=413. Acesso em: 21/01/2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **EXPOSURE TO BENZENE: A MAJOR PUBLIC HEALTH CONCERN.** [S.I.], 2010. Disponível em: <https://www.who.int/ipcs/features/benzene.pdf>. Acesso em: 29/08/2019.

Apêndices

APÊNDICE A – Cromatogramas

A.1 Cromatogramas das amostras LF_01, LF_02, LF_03 e LF_04.



A.2 Cromatogramas das amostras LF_05, LF_06, LF_07 e LF_08.

A.3 Cromatogramas das amostras LF_09, LF_10 e LF_11.

APÊNDICE B – Distribuição gráfica do percentual de hidrocarbonetos apurados nos cortes destilados.



APÊNDICE C – Sobreposição dos 11 cromatogramas.

