

## PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS MICROONDAS NA PRODUÇÃO E REFINO DE PETRÓLEO

Montserrat Fortuny\*, André Luis Dantas Ramos, Cláudio Dariva, Sílvia Maria da Silva Egues e Alexandre Ferreira Santos

Universidade Tiradentes e Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Av. Murilo Dantas, 300, 49032-490 Aracaju – SE, Brasil

Márcio Nele

Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, 21945-970 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Raquel Campos Cauby Coutinho

CENPES/PETROBRAS, Cidade Universitária, Q. 7, 21949-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 3/7/07; aceito em 31/10/07; publicado na web em 7/8/08

PRINCIPAL APPLICATIONS OF MICROWAVES IN PRODUCTION AND REFINING OF PETROLEUM. Microwave irradiation offers a clean, inexpensive, and convenient method of heating, which is an alternative way of introducing energy into chemical systems. In particular, applications of microwave irradiation technology for petroleum processing have been developed in the last twenty years. The main objective of this paper is to review the use of microwave irradiation technology as an alternative technique applied during petroleum refining and primary processing of petroleum fluids, presenting and discussing successful applications of this technology as a tool for petroleum emulsion separation and catalytic reactions normally found at hydrotreating plants.

Keywords: microwaves; petroleum refining; primary processing.

### INTRODUÇÃO

A maior parte das descobertas de reservas de petróleo realizadas no Brasil nos últimos anos tem sido de reservatórios de óleos pesados de baixo grau API ( $<20^\circ$ ), alta viscosidade e elevada acidez total. A produção e o processamento desses óleos pesados têm sido de alto interesse na Petrobras, que vem investindo em programas de pesquisa e desenvolvimento (i.e. PRAVAP, PROTER e PROPES) através do seu centro de pesquisa (CENPES) apontando desafios tecnológicos visando viabilizar a recuperação e a comercialização de óleos pesados.

Dentre as melhorias tecnológicas a serem atingidas, destaca-se a necessidade de avanços nas unidades de dessalgação e de hidrotreating envolvendo reações catalíticas da Petrobras. O processo de dessalgação visa reduzir a concentração de sais no petróleo antes do seu processamento nas unidades de destilação. Constitui uma operação indispensável que, em última análise, depende da separação das gotas de água por gravidade ou decantação. Para que as pequenas gotas de água se depositem, deve ocorrer coalescência de gotículas com formação de gotas suficientemente grandes, capazes de sedimentar com o auxílio da ação da gravidade, resultando na formação de uma camada líquida contínua, em um tempo razoavelmente curto. Para que a coalescência das pequenas gotas e o seu assentamento se processem mais fácil e rapidamente, estabelecem-se condições e empregam-se agentes capazes de favorecer a realização de tais objetivos. Essas condições variam desde o simples aquecimento, para diminuir a viscosidade do óleo, até o emprego de agentes químicos ou de aplicações de campos elétricos ou magnéticos, que promovem a coalescência das gotas de água salgada. Porém, as elevadas estabilidades das emulsões de óleos pesados assim como as altas viscosidades dificultam a separação da água emulsionada do óleo durante o processo de dessalgação, tornando deficientes os tratamentos empregados nesse processo.<sup>1</sup>

De modo análogo, as unidades de hidrotreating existentes (hidrotreatment, hidrocracking e hidrogenação) apresentam

limitações quanto à capacidade de processamento de óleos pesados. Estes óleos são ricos em compostos de alto peso molecular e estruturas cíclicas, implicando em maior complexidade das operações de fracionamento e obtenção de derivados realizadas nas unidades de hidrotreating. Estes óleos exigem um maior número de etapas incorrendo em alto consumo energético e intensa geração de poluentes.

Assim, novas técnicas devem ser estudadas com o objetivo de suprir a falta de processos eficazes para separar a água dos óleos pesados e, por outro lado, para o aumento da seletividade e eficiência das operações de hidrotreating. Neste contexto, a irradiação por microondas representa uma alternativa promissora para ambos os processos. Isto se deve ao fato da irradiação por microondas permitir aquecimento rápido e seletivo de materiais, além de possibilitar processos limpos e de baixo custo. O aquecimento de misturas empregando microondas está fundamentado na interação da matéria com o campo elétrico da irradiação incidente, originando a movimentação de íons e de dipolos induzidos ou permanentes das moléculas, movimentação esta que geralmente produz calor. Em particular, o aquecimento de emulsões de petróleo é bastante vantajoso para fins de separação das fases, sendo facilmente atingível via irradiação por microondas. Por outro lado, a absorção seletiva de energia microondas por certas moléculas pode causar a iniciação de reações catalíticas semelhantes às encontradas nas unidades de hidrotreating. Sabe-se que algumas sínteses orgânicas envolvendo sistemas catalíticos podem ser aceleradas quando submetidas à irradiação por microondas. Estas elevadas velocidades reacionais podem ser provocadas pelos efeitos térmicos e, como alguns autores já apontaram, por efeitos específicos (não puramente térmicos) geralmente associados à interação das microondas com a matéria a nível molecular.

O objetivo desta revisão é apresentar os principais fundamentos da irradiação por microondas, os efeitos térmicos e específicos produzidos, principais estudos disponíveis incluindo artigos científicos e patentes no setor de petróleo, com foco nas aplicações de separação de emulsões e reações catalíticas típicas das unidades de hidrotreating. A revisão pretende também apresentar os desafios desta área de pesquisa que ainda é pouco explorada, sobretudo no Brasil.

\*e-mail: fhmontse@yahoo.es

## INTERAÇÃO DAS MICROONDAS COM A MATÉRIA E MECANISMOS DE AQUECIMENTO

As microondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes nas bandas de frequência entre 0,3 e 300 GHz e comprimentos de onda variando entre 0,001 e 1 m.<sup>2</sup> A Figura 1 ilustra a faixa das microondas no espectro eletromagnético, incluindo três bandas de frequência típicas: a frequência ultra-alta (UHF – *ultra high frequency*: 300 MHz a 3 GHz), a frequência super-alta (SHF – *super high frequency*: 3 a 30 GHz) e a frequência extremamente alta (EHF – *extremely high frequency*: 30 a 300 GHz).

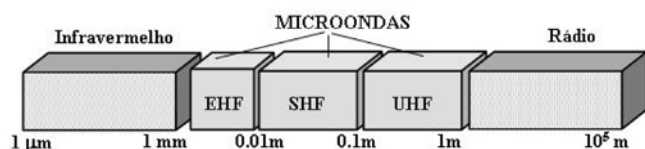


Figura 1. Microondas no espectro eletromagnético

Na faixa das microondas, as energias correspondentes aos fótons são insuficientes para provocar a ruptura de ligações químicas e a conseqüente modificação da estrutura das moléculas. Neste sentido, fenômenos de ativação molecular, como os encontrados nos processos fotoquímicos, são pouco prováveis de ocorrer via irradiação por microondas.<sup>3,4</sup> De fato, o efeito que as microondas ocasionam é baseado na reorganização das cargas das moléculas polares (polarização) e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações. Especificamente, a presença de um campo elétrico promove o alinhamento das cargas livres e dos dipolos na direção do campo. Este deslocamento é também influenciado pela agitação térmica do sistema e pelas interações intermoleculares das cargas com as moléculas próximas, as quais se opõem à movimentação destas cargas. O atrito entre as cargas em movimento e as moléculas resulta na liberação de energia na forma de calor e o conseqüente aumento da temperatura do sistema. Este tipo de efeito é chamado de aquecimento dielétrico.<sup>3,5,6</sup>

A composição de cada material e o seu estado físico (líquido ou sólido) determinam o tipo de deslocamento das cargas assim como sua capacidade em transformar a energia das microondas em calor. Para materiais constituídos de moléculas polarizáveis, os dipolos se alinham na direção do campo elétrico quando este se encontra ativo e se deslocam de forma aleatória quando o campo se anula. A variação cíclica desta orientação promove o movimento rotacional dos dipolos como resultado da ação do campo elétrico e das forças de interação entre as moléculas.<sup>3,5,6</sup> Este tipo de efeito é altamente dependente da frequência do campo elétrico e do tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial (tempo de relaxação). Para baixas frequências de radiação, o tempo em que o campo elétrico muda de sentido é superior ao tempo de resposta dos dipolos. Neste caso, o campo elétrico está em fase com a polarização e a energia eletromagnética é, sobretudo, empregada na rotação dos dipolos. Para frequências de radiação muito altas, os dipolos não conseguem acompanhar as mudanças do campo elétrico e não se movimentam. Para frequências compreendidas entre estes dois casos limites, os dipolos elétricos se retardam levemente com respeito às mudanças do campo elétrico e parte da energia eletromagnética é armazenada. Esta energia será transformada em calor, devido ao atrito dos dipolos com as moléculas vizinhas. Este mecanismo é conhecido como aquecimento por rotação de dipolo.<sup>7,8</sup>

A eficiência da conversão da energia microondas em calor é, então, distinta para cada material e é medida através do fator de dissipação,  $tg\delta$ . Esta propriedade dielétrica é definida pela razão entre

o fator de perdas ( $\epsilon''$ ) e a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), característicos de cada substância (Equação 1)

$$tg\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

A constante dielétrica,  $\epsilon'$ , quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética e o fator de perdas,  $\epsilon''$ , determina a habilidade do material em converter a energia armazenada em calor. Estas duas propriedades são, respectivamente, a componente real e imaginária da permissividade relativa,  $\epsilon^*$  (Equação 2)

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2)$$

A permissividade do material é altamente influenciada pela frequência da radiação eletromagnética,  $\omega$ , e pelo tempo de relaxação dos dipolos,  $\tau$ . Para líquidos polares ideais possuindo um único tempo de relaxação, a Equação de Debye pode ser empregada na determinação da relação entre estas propriedades<sup>2,7,8</sup> (Equação 3)

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3)$$

onde,  $\epsilon_\infty$  e  $\epsilon_s$  são as permissividades do material para frequências de radiação muito altas ( $\gg\tau^{-1}$ ) e extremamente baixas ( $\ll\tau^{-1}$ ), respectivamente. A separação das partes real e imaginária na Equação de Debye permite estabelecer as seguintes expressões para  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  (Equações 4 e 5)

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (5)$$

É importante notar que o fator de perdas definido a partir da Equação 5 possui um valor máximo para valores de frequência iguais ao tempo de relaxação do dipolo (o que equivale a  $1 + \omega^2\tau^2 = 2$ ). Para faixas de frequência próximas a este valor ótimo, a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência. Finalmente, o valor máximo do fator de dissipação para cada material é obtido para frequências ligeiramente superiores àquelas que maximizam o fator de perdas.<sup>7</sup> Na prática, muitos processos que empregam microondas não são conduzidos sob frequências de radiação variáveis para otimizar as propriedades dielétricas. Os equipamentos de microondas comerciais são geralmente projetados para operar sob frequência constante no valor de 2,45 GHz. Para esta frequência, o único parâmetro capaz de influenciar as propriedades dielétricas é a temperatura do sistema, que aumenta durante o aquecimento do material. Tanto a agitação térmica do sistema, quanto as forças intermoleculares viscosas são afetadas pelo incremento de temperatura do material, o que resulta na diminuição dos tempos de relaxação dos dipolos. O tempo de relaxação para moléculas com geometria esférica submetidas a um movimento rotacional pode ser determinado através da Equação 6<sup>2,7,8</sup>

$$\tau = \frac{8\pi\eta r^3}{2kT} \quad (6)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do meio contínuo,  $r$  é o raio da molécula esférica,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do sistema. Para a maioria dos líquidos relativamente polares (e.g. água, etanol,

tolueno, xileno, acetona,...), o aumento de temperatura conduz à diminuição das propriedades dielétricas e, conseqüentemente, à menor eficiência do aquecimento dielétrico.<sup>9</sup>

Por outro lado, quando a amostra irradiada comporta-se como um semicondutor elétrico (por exemplo, soluções eletrolíticas, líquidos iônicos), os íons podem se movimentar através do material acompanhando as mudanças no campo elétrico. As correntes elétricas resultantes produzem o aquecimento da amostra, devido à resistência elétrica. Este mecanismo é conhecido por condução iônica.<sup>7,8</sup> Para materiais baseados neste mecanismo, a condutividade elétrica e, conseqüentemente, as taxas de aquecimento aumentam com a concentração de espécies iônicas. Ao contrário do mecanismo de rotação do dipolo, o aumento de temperatura durante o aquecimento do material resulta no incremento da mobilidade dos íons e, conseqüentemente, na maior eficiência do aquecimento através do mecanismo de condução iônica.<sup>10</sup> A Equação 7 apresenta a relação entre a condutividade elétrica e a concentração de íons:

$$\sigma = \mu n_i N_A q_e [C] \quad (7)$$

onde,  $\mu$  é a mobilidade média dos íons,  $n_i$  é o número de cargas por molécula,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $q_e$  é a carga elementar e  $[C]$  a concentração molar de íons.

Para sistemas onde ambos os mecanismos de rotação de dipolo e de condução iônica são atuantes, a potência dissipada na forma de calor pode ser determinada a partir do fator de perdas e da condutividade elétrica do material<sup>3,7</sup> (Equação 8)

$$P = (\omega \epsilon_0 \epsilon'' + \sigma) E^2 \quad (8)$$

onde,  $P$  é a potência dissipada por unidade de volume e  $E$  é o campo elétrico aplicado. Desta forma, esta equação explica o conhecido efeito do aumento das taxas de aquecimento de uma amostra com o aumento da sua força iônica e/ou do fator de perdas.

## EFEITOS TÉRMICOS E NÃO-TÉRMICOS

Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura.<sup>4,5,11</sup> Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas. Uma característica marcante do aquecimento dielétrico é sua seletividade a certos tipos de materiais. No caso particular de misturas, o aquecimento preferencial de certos componentes pode resultar na formação de pontos quentes no interior da amostra, ou seja, regiões cuja temperatura é nitidamente superior à temperatura média da amostra.<sup>4,12</sup>

Acredita-se que esta forma peculiar de aquecimento seja responsável por uma série de efeitos observados nos processos conduzidos via microondas. Dentre estes efeitos, a literatura aponta o aumento da temperatura de ebulição de alguns líquidos,<sup>13,14</sup> maiores velocidades reacionais em certas sínteses<sup>14-16</sup> e o aumento da regioselectividade em reações orgânicas.<sup>15,17</sup> Este caráter seletivo das microondas tem sido aproveitado para a condução de reações catalíticas sobre suportes sólidos em ausência de solventes.<sup>13,15,18</sup> Neste caso, os reagentes são aquecidos seletivamente pelas microondas, permitindo que a reação seja conduzida a altas temperaturas com mínima degradação térmica do suporte, quando os mesmos possuem baixa capacidade de absorção de radiação.

Além dos efeitos térmicos, alguns relatos da literatura indicam a existência de efeitos não puramente térmicos quando os sistemas são submetidos à radiação microondas. Segundo este conceito, a irradiação por microondas resulta na alteração de propriedades termodinâmicas de sistemas reacionais. Um exemplo deste efeito seria a redução da energia livre de Gibbs da ativação de reações, seja devido ao armazenamento de energia de microondas como energia vibracional de uma molécula ou grupo funcional (efeito entálpico), ou pelo alinhamento das moléculas (efeito entrópico).<sup>13,16,17,19</sup> Além disso, acredita-se que as microondas favorecem a eficiência das colisões moleculares, devido à orientação das moléculas polares envolvidas na reação.<sup>16</sup> A Tabela 1 resume as principais diferenças entre os tipos de aquecimento via microondas e o convencional.

**Tabela 1.** Comparação do aquecimento via microondas e convencional

Propriedade	Aquecimento via microondas	Aquecimento convencional
Velocidade	Rápido	Lento
Modo de transferência	Acoplamento energético	Condução/Convecção
Mecanismo	Acoplamento a nível molecular	Aquecimento superficial
Forma de propagação	Volumétrico	Superficial
Dependência das propriedades do material	Maior	Menor
Seletividade	Seletivo	Não-seletivo
Ponto de ebulição do solvente	Maior	Menor
Dimensão dos equipamentos	Reduzida	Elevada

Os efeitos produzidos pela irradiação de microondas são multifacetados e ainda não foram plenamente esclarecidos. Porém, independente da natureza do efeito (térmica ou não-térmica), pode-se concluir pela existência do chamado “efeito microondas”, que resulta em vantagens potencialmente interessantes para uma série de aplicações.

## APLICAÇÕES

### Quebra de emulsões via microondas

A operação de dessalgação de petróleos envolve a diluição da concentração de sais através da mistura de óleo e água com níveis mais baixos de sais. A mistura resulta na formação de emulsões do tipo água em óleo, onde a água é a fase dispersa e o óleo a fase contínua, com teores de água que variam entre 5 e 15%. As emulsões geradas são bastante estáveis devido à presença de tensoativos naturais, tais como asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, entre outros. Estas espécies possuem atividade interfacial e podem se adsorver na superfície das gotas de água formando um filme com rigidez e viscosidade suficientes para evitar a coalescência entre as gotas. Após a etapa de formação da emulsão, é provocada a sua desestabilização até a separação completa das fases água (contendo os sais) e óleo (baixa salinidade). Para tanto, a coalescência entre as gotas de água é geralmente promovida pela ação de um campo elétrico (tratamento eletrostático) sob condições de altas temperaturas e pressões (tratamento térmico) e/ou pela adição de agentes químicos (tratamento químico) capazes de se adsorver na superfície das gotas, provocando

o deslocamento dos tensoativos naturais. A Figura 2 ilustra a coalescência entre gotas de água com conseqüente redução do número de gotas e aumento do diâmetro.

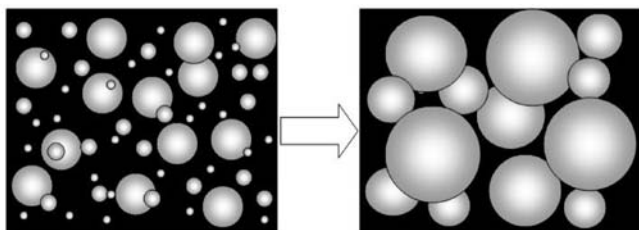


Figura 2. Coalescência de gotas de água dispersas em óleo

A eficiência dos tratamentos térmico, eletrostático e/ou químico depende da viscosidade do meio assim como da estabilidade da emulsão que, por sua vez, é influenciada pela composição dos tensoativos naturais, teor de água e concentração em sais, pela distribuição do diâmetro das gotas de água, assim como pelas condições experimentais, como temperatura, idade da emulsão, etc. Para emulsões geradas a partir de óleos pesados, estes tratamentos têm sido pouco eficientes sendo necessários tempos de processamento muito elevados e/ou a utilização de quantidades elevadas de produtos químicos. Recentemente, processos de separação via microondas têm sido apresentados na literatura como alternativas eficientes para a separação de fases a partir de emulsões muito estáveis.<sup>20</sup>

Os mecanismos que favorecem a desestabilização de emulsões água em óleo via microondas são resultantes da interação das microondas com os componentes polares e os íons encontrados nas fases dispersa e contínua. Especificamente, as moléculas de água e os sais dissolvidos na fase aquosa apresentam grande capacidade de transformar a energia microondas em calor. Por outro lado, o petróleo é majoritariamente composto por hidrocarbonetos de baixa polaridade à exceção das frações asfaltenos e resinas. A Tabela 2 apresenta valores da constante dielétrica dos principais compostos presentes nas emulsões água em óleo. Pode ser observado que as frações asfaltenos e resinas possuem polaridade bastante inferior à da água, sendo então as moléculas de água as principais responsáveis pelo aquecimento dielétrico nas emulsões de petróleo.

Tabela 2. Constantes dielétricas de compostos presentes nas emulsões água em óleo

Composto	$\epsilon'$ (constante dielétrica)	Ref.
Água	76,7	15
Asfaltenos	5,5-18,4	21
Resinas	3,8-5,1	21
Petróleo	2,1-2,6	21

Este aquecimento pode ocasionar a redução eficaz da viscosidade do filme de tensoativos que envolvem as gotas de água, favorecendo assim a coalescência das gotas. Fang *et al.*<sup>22,23</sup> apontam também que a interação das microondas com as moléculas de água provoca a rotação dos dipolos formados durante a ação do campo elétrico, fato que pode produzir perturbações na camada tensoativa e diminuir a estabilidade das gotas. Mudanças na microestrutura de alguns destes tensoativos devido à presença de um campo eletromagnético foram também observadas por Gunal e Islam<sup>24</sup> através de medidas da viscosidade de amostras de petróleos previamente submetidas à irradiação. Os autores observaram que a viscosidade de petróleos com teores de asfaltenos superiores a 3% em massa era alterada após as amostras serem submetidas à irradiação durante 10 min. Tal

efeito não foi observado para amostras destes petróleos em ausência de asfaltenos.

Segundo Xia *et al.*,<sup>25</sup> o aquecimento preferencial das gotas de água nas emulsões de petróleo pode causar pressões internas intensas nestas gotas, o que resulta na expansão da fase dispersa e na diminuição da espessura do filme interfacial. Contudo, os estudos disponíveis na literatura são ainda insuficientes para identificação dos mecanismos dominantes nesta aplicação das microondas. Porém, vários estudos mostraram a elevada eficiência dos processos de separação via microondas quando comparados com os tratamentos de aquecimento convencional.<sup>22,23,25</sup> Além disso, outras vantagens são associadas aos processos via microondas como o tamanho relativamente reduzido dos equipamentos, custos de manutenção baixos e o fato de ser uma fonte de energia limpa.<sup>26</sup>

O primeiro estudo encontrado na literatura sobre a aplicação das microondas na separação de fases de emulsões de água em óleo foi apresentado por Wolf.<sup>27</sup> Neste trabalho foram realizados testes comparativos de separação de emulsões através de tratamento térmico convencional e via microondas. Durante o tratamento térmico convencional, emulsões de petróleo com teores de água de 30% em massa foram aquecidas num banho térmico à temperatura de 60 °C durante 30 min. As amostras tratadas empregando microondas foram submetidas à irradiação durante tempos de exposição de 20 e 30 s à potência constante. Este período foi suficiente para as amostras atingirem a temperatura de 60 °C. Esta temperatura foi mantida constante numa segunda etapa, durante a qual as amostras foram submergidas no banho térmico durante 30 min. No final dos ensaios unicamente as amostras submetidas à irradiação apresentaram formação de água livre. A quantidade de água livre formada foi maior para os ensaios onde as amostras foram expostas inicialmente por 30 s à irradiação das microondas.

A partir do trabalho pioneiro de Wolf outros estudos foram apresentados na literatura comparando eficiências dos processos de separação empregando tratamento térmico e tratamento via microondas. Fang *et al.*<sup>22,23</sup> apresentaram testes de separação de emulsões de petróleo pesado ( $^{\circ}\text{API}=19$ ) realizados em forno microondas convencional empregando tempos de irradiação inferiores a 20 min. Os resultados experimentais mostraram a elevada eficiência das microondas na separação das fases envolvidas quando comparada com a eficiência dos testes realizados por aquecimento convencional. Os autores foram pioneiros na apresentação de estudos de separação de emulsões em escala industrial empregando um gerador microondas que operava a uma frequência de 915 MHz. A exposição às microondas foi de 8 h e as temperaturas de aquecimento foram inferiores a 40 °C. Estas condições foram suficientes para separar completamente as fases água e óleo das emulsões.

Xia *et al.*<sup>25</sup> investigaram o efeito da concentração de asfaltenos e resinas, assim como do seu estado coloidal, na velocidade de formação de água livre. As emulsões tratadas foram sintetizadas a partir de óleo querosene e distintas concentrações de asfaltenos e resinas previamente extraídos de petróleos ricos nestas frações. Os autores observaram que para faixas de concentrações de asfaltenos e resinas baixas, estas espécies contribuam na estabilidade coloidal. Por outro lado, concentrações relativamente elevadas de asfaltenos e resinas podem favorecer a formação de agregados pouco solúveis na fase óleo, os quais não participam na estabilização das gotas de água. Foram também comparadas as eficiências na separação de emulsões empregando tratamento térmico convencional e tratamento via microondas. Os autores verificaram que a aplicação das microondas aumenta em uma ordem de grandeza a velocidade de coalescência das gotas dispersas. O rápido aumento do diâmetro das gotas durante a coalescência resulta na completa separação das fases envolvidas na emulsão após tempos de irradiação de somente 120 s à potência

constante. Os experimentos foram realizados em forno microondas doméstico.

Chan e Chen<sup>28</sup> estudaram a influência da adição de sais e ácidos inorgânicos solubilizados na fase aquosa sobre a eficiência da separação de emulsões água em óleo sob a ação das microondas. As emulsões empregadas nestes estudos foram sintetizadas a partir de óleo querosene e óleo de tipo parafínico, monooleato de sorbitan como tensoativo e ácidos orgânicos (ácidos naftênicos, por exemplo) que auxiliam na estabilização das gotas de água. Os testes foram conduzidos em forno microondas doméstico e os tempos de exposição às microondas foram de 15 s à potência constante. Os autores concluíram que a adição de baixas concentrações de eletrólitos e ácidos aumenta a velocidade de coalescência das gotas, devido à maior interação das radiações com a fase dispersa em função da participação do mecanismo de condução iônica. Por outro lado, a adição de concentrações elevadas de sais (>0,5 M) resultou na diminuição da eficiência da separação. Os autores apontam que valores de força iônica da fase dispersa muito elevados poderiam limitar os movimentos rotacionais dos dipolos das moléculas de água diminuindo o fator de dissipação da fase dispersa. Os autores não apresentaram informações sobre as temperaturas de aquecimento nos diferentes testes. Estas informações permitiriam uma maior compreensão da influência da concentração de sais nas propriedades dielétricas do sistema.

Num estudo sobre a separação de emulsões de petróleo do tipo água em óleo via microondas, Liaoyuan *et al.*<sup>29</sup> também observaram um aumento da eficiência de separação com a concentração de sais entre 0,1-1,2 M, verificando uma leve diminuição de eficiência para concentrações próximas ao limite superior da faixa estudada. Os testes de separação foram realizados com emulsões sintetizadas a partir de petróleo pesado e fases aquosas compostas de soluções iônicas de 12 tipos de sais distintos. As emulsões eram irradiadas sob potência constante e com tempos de exposição de 3 min. Apesar dos autores não apresentarem informações sobre a evolução da temperatura de aquecimento, acredita-se que o aumento da eficiência de separação com o aumento da concentração de sais observado nos testes pode ser atribuído ao aumento de temperatura da mistura, conforme previsto pelo mecanismo da condução iônica discutido anteriormente. Segundo este mecanismo, a presença de íons livres auxilia a dissipação de energia microondas sob a forma de calor, reduzindo a viscosidade da fase contínua e favorecendo a separação das fases.

A investigação de Liaoyuan *et al.*<sup>29</sup> relacionou o efeito de distintos cátions e ânions presentes na emulsão sobre a eficiência de separação. Segundo os autores, a ordem de influência dos íons positivos sobre a separação de emulsões A/O seria  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ . Com exceção do  $\text{Al}^{3+}$ , este ordenamento coincide também com o inverso do poder de polarização. Referente aos tipos de ânions, os autores observaram que a eficiência da separação aumenta com o raio do íon. Desta forma, a ordem de influência dos ânions investigados seria:  $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . As diferenças observadas sobre a eficiência da separação são ocasionadas pela diminuição da constante dielétrica das moléculas de água, devido a efeitos de hidratação dos íons presentes na solução.<sup>30,31</sup> Assim, as moléculas de água atraídas pelos íons apresentam menor poder de absorção da irradiação. Por outro lado, tanto o poder de polarização dos cátions quanto o raio dos ânions poderão afetar a capacidade de atração das moléculas de água e a sua contribuição na diminuição da constante dielétrica das moléculas de água.

Recentemente, Abdurahman *et al.*<sup>32-35</sup> apresentaram trabalhos envolvendo a separação de emulsões de petróleo leve e pesado, na presença de tensoativos não-iônicos comerciais, como Triton X-100, monooleato de sorbitan e dodecil sulfato de sódio, entre outros. Os testes foram realizados em forno microondas doméstico devidamente instrumentado com sensores de temperatura e adaptado para condu-

ção de testes em batelada e em contínuo. Os tempos de exposição às microondas foram inferiores a 7 min, tanto nos testes em batelada quanto contínuos. Os testes resultaram em eficiências de separação elevadas para ambos os processos. Além disso, foram comparados os tratamentos envolvendo aquecimento microondas e aquecimento convencional. A partir dos resultados observaram-se velocidades de aquecimento e eficiências de separação maiores para os testes realizados via aquecimento microondas. Os autores mostraram que este aumento na eficiência da separação não foi unicamente causado pelas maiores temperaturas atingidas nos testes via microondas. Assim, amostras com temperaturas finais de aquecimento iguais apresentam eficiências de separação maiores quando aquecidas via microondas.

As diversas vantagens do uso da energia microondas têm incentivado a elaboração de patentes de processos e equipamentos para uso industrial desta tecnologia na quebra de emulsões do tipo água em óleo e óleo em água. Desde a patente pioneira de Wolf<sup>27</sup> descrita anteriormente, na qual o autor propõe o uso de energia microondas como processo complementar ao aquecimento térmico convencional, diferentes propostas têm sido apresentadas na literatura de patentes visando aumentar a eficiência das separações. Em geral, tais propostas consideram modificações no processo ou no desenho dos equipamentos.

Neste sentido e baseando-se no trabalho anterior de Wolf,<sup>27</sup> Hudgins e Wolf<sup>36</sup> propuseram um processo para a separação de emulsões do tipo óleo em água via microondas incluindo um esquema de recirculação contínua da água separada por uma cavidade com irradiação de microondas, a fim de aumentar a eficiência do processo. Na proposta, considera-se que o esquema de separação pode ser acoplado a montante ou a jusante de sistemas convencionais de separação. Wolf *et al.*<sup>37</sup> propuseram a inserção de tramas de madeira ou de polipropileno corrugado na cavidade da unidade apresentada na patente de Wolf.<sup>27</sup> Os autores sugeriram a utilização de tramas de materiais com baixa constante dielétrica, fatores de perda inferiores a 0,05 e de elevada área superficial.

Kartchner<sup>38</sup> propôs uma unidade de irradiação para quebra de emulsões formada por duas cavidades justapostas construídas por materiais condutivos separadas por um guia de onda central. O autor defende que nestas cavidades as microondas são refletidas repetidamente e fenômenos de ressonância conduzem a elevadas taxas de absorção das microondas. O fluxo da emulsão por ambas as cavidades é ascendente, com o intuito de retardar a deposição de sólidos como areias. A entrada da emulsão nesta unidade é precedida por uma etapa de aquecimento empregando-se técnicas convencionais, através das quais o fluido atinge temperaturas na faixa de 49 a 52 °C. O autor alega que esta etapa de aquecimento permite, por um lado, a fusão de alguns sólidos como graxas e hulhas, aumentando assim a constante dielétrica das emulsões e, por outro lado, a redução da viscosidade das emulsões facilitando o seu escoamento. Nesta unidade, a temperatura nas cavidades pode ser mantida constante através de modificações na vazão de entrada da emulsão nas cavidades. O autor propôs um processo para separação de emulsões em duas etapas, que consiste na exposição da emulsão às microondas empregando a unidade apresentada na patente pioneira de Wolf,<sup>27</sup> seguida da separação completa das fases por centrifugação ou por separação gravitacional em um vaso separador.

Na patente de Nilsen *et al.*<sup>39</sup> foi proposto um processo de separação para emulsões do tipo água em óleo via microondas baseado na escolha de frequências ótimas de irradiação, para as quais a potência consumida no processo é minimizada. Neste processo, o tempo de exposição das amostras às microondas é inferior a 5 s, durante os quais a temperatura da emulsão aumenta em 10 °C. A frequência ótima deve ser escolhida em função das condições experimentais, tais como temperatura, concentração de sal, tamanho das gotas de água e porcentagem de água

na emulsão. Os autores afirmam que esta frequência deve garantir o aquecimento seletivo da água, evitando a interação das microondas com o óleo e maximizando, ao mesmo tempo, o fator de perda dielétrica. Como comentado anteriormente, o fator de perdas apresenta valores máximos diferentes segundo o tipo de fluido a ser aquecido: para óleos encontram-se valores máximos do fator de perdas para frequências inferiores a 1 GHz; para a água estas frequências situam-se em torno de 20 GHz e para a água salgada, frequências inferiores a 3 GHz resultam em fatores de perda ótimos. Por outro lado, a frequência de irradiação ótima está influenciada pelo tamanho das gotas de água. O diâmetro das gotas deve ser bastante inferior à profundidade de penetração das radiações. Cabe destacar que a profundidade de penetração diminui com o aumento da frequência, assim, identificam-se profundidades de penetração de 3 mm para frequências de 20 GHz. Os autores ressaltam a importância de incluir um sistema de agitação para favorecer o contato entre as gotas de água. Outras informações referentes ao processo como o tipo de petróleo ou a temperatura e potência de trabalho não constam no documento publicado.

Apesar dos processos existentes, a tecnologia disponível atualmente não contempla o ajuste das condições de irradiação (potência, temperatura, tempo de residência, agitação) em função das características das emulsões (teores de água e sal da emulsão, pH da fase aquosa, teores de asfaltenos, resinas e sólidos, viscosidade etc.). Em parte, isto se deve à complexa relação existente entre a estabilidade das emulsões de petróleo e sua composição, assim como pela falta de estudos sistemáticos sobre as relações existentes entre o aquecimento dielétrico e as características composicionais das emulsões. Além disso, a maior parte dos estudos envolvendo irradiação de microondas considera o uso de dispositivos domésticos, que nem sempre possibilitam a homogeneidade da irradiação, o controle da temperatura e da potência aplicada.

O trabalho recente de Fortuny *et al.*<sup>20</sup> constitui uma das poucas investigações que buscam compreender os efeitos das características das emulsões de água em petróleos no desempenho da separação via irradiação de energia microondas sob condições controladas. Uma série de corridas de separação em batelada foi efetuada a fim de avaliar o teor final de água emulsionada de amostras de emulsões após exposição às microondas. Os testes consideraram temperaturas e velocidades de aquecimento distintas, usando amostras de emulsão sob diferentes condições de pH da fase aquosa e teores de sal e água. Perfis de temperatura definidos foram estabelecidos a fim de controlar a quantidade de energia aplicada à emulsão e, portanto, sua viscosidade. Os testes foram conduzidos em um equipamento comercial específico para sínteses assistidas por microondas, o qual possibilitava o controle da temperatura das amostras ou da potência aplicada, além de permitir o registro das pressões e temperaturas de aquecimento das amostras, bem como da potência aplicada. Com base nos resultados, os autores concluíram que toda condição operacional ou composicional que acentue a absorção de energia microondas pela amostra deverá favorecer a separação da emulsão, exceto se tal condição também contribuir para a estabilidade da emulsão. Assim, as maiores eficiências de separação foram obtidas para sistemas contendo elevados teores de água (45%) sob altas temperaturas, exceto quando os sistemas envolviam elevados teores de sais e pHs que contribuíssem para a estabilidade das emulsões. Em testes conduzidos a temperatura constante, a presença de sal na fase aquosa reduziu a quantidade de energia necessária para aquecimento da amostra, resultando em queda da eficiência de separação.

### Aceleração de reações catalíticas na indústria de petróleo

As reações aceleradas pela irradiação microondas envolvem a absorção seletiva da radiação microondas pelas moléculas polares.<sup>40</sup> Os experimentos iniciais com a técnica de microondas centravam-se no uso

de solventes com altos coeficientes dielétricos, tais como dimetilsulfóxido e dimetilformamida, causando um superaquecimento durante as reações. Porém, a aplicação da técnica de microondas floresceu recentemente com os estudos de reações sobre suportes sólidos, em condições livres de solventes. Nestas reações, os compostos orgânicos adsorvidos nas superfícies de óxidos orgânicos, tais como alumina, absorvem irradiação microondas, ao passo que os suportes sólidos não absorvem.<sup>41</sup>

O mecanismo de ação das microondas para acelerar reações químicas heterogêneas é discutido na literatura, mas ainda carece de estudos mais aprofundados. Há dúvidas se o “efeito microondas” resulta da interação do campo eletromagnético (microondas) com a matéria a nível molecular, que poderia promover transferência de elétrons do catalisador e iniciar reações químicas (efeito não-térmico), se é um fenômeno baseado nas diferenças principais dos mecanismos de aquecimento (efeito térmico), isto é, as microondas auxiliariam no aquecimento do leito catalítico,<sup>42</sup> ou se ambos os mecanismos poderiam ocorrer.

A oportunidade de utilizar radiação para processamento de petróleo foi demonstrada experimentalmente nos anos 60.<sup>43</sup> Estes estudos foram limitados a reações de degradação iniciadas pela radiação em hidrocarbonetos modelos e em frações de óleo leve. Wan<sup>44</sup> propôs que a radiação microondas aumenta razoavelmente a energia cinética dos elétrons livres na superfície metálica (efeito não-térmico). Quando estes elétrons adquirem energia cinética suficiente, isto é, quando atingem um certo modo plasma, reações químicas se iniciam por transferência de elétrons da superfície metálica para o substrato orgânico.

Ioffe *et al.*<sup>45</sup> observaram que a aplicação de microondas pode alterar a seletividade de uma reação química (no caso, seletividade para acetileno a partir de metano). O calor da radiação é liberado para a superfície do catalisador, normalmente um material de condutividade relativamente baixa, e posteriormente para a fase gás. Se o catalisador consiste de partículas randomicamente orientadas, a distribuição de temperatura não é uniforme devido à interação com o campo eletromagnético. Como resultado, um sistema altamente não equilibrado é criado e intermediários químicos formados na superfície do catalisador são desorvidos termicamente durante o pulso de absorção de radiação e resfriados na fase gás relativamente fria. Desta forma, as etapas de reação podem diferir consideravelmente de um sistema com aquecimento térmico convencional.

Will *et al.*<sup>42</sup> destacaram a dificuldade de medição de temperatura do leito catalítico, especialmente dos sítios ativos, sobre radiação microondas, visto que os termopares não podem ser utilizados por sofrer interferência. A idéia da catálise assistida por microondas seria aquecer os sítios ativos a temperaturas significativamente maiores que a temperatura medida no leito catalítico e na fase gás, de modo a evitar reações secundárias. Esta formação de pontos quentes (*hot spots*) seria um efeito térmico responsável pelo aumento da taxa de reação e dependeria das diferentes interações da matéria com a radiação microondas. A seguir, algumas aplicações das microondas em reações específicas relacionadas à indústria do petróleo serão revisadas.

### Reações de refino

Estima-se que os depósitos de óleo pesado mundiais são duas vezes maiores que os de óleo leve,<sup>43</sup> o que indica que a obtenção de derivados do petróleo de maior valor comercial exige o processamento do óleo bruto. O processamento do óleo pesado envolve vários tipos de reações químicas, dentre as quais se destacam: remoção de impurezas, tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, que envenenam os catalisadores das outras etapas e geram emissões gasosas; quebra (craqueamento, pirólise) das moléculas pesadas em moléculas mais leves, de maior valor agregado; modificação (reforma) catalítica das moléculas sem alterar o número de átomos de carbono, com o objetivo de melhorar a qualidade do combustível através do aumento da octanagem.

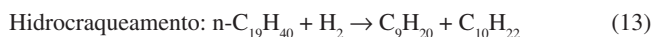
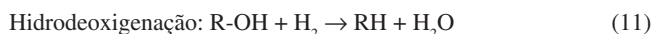
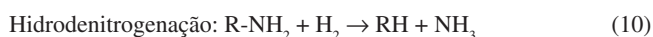
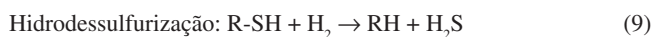
Antes da década de 30, o craqueamento do óleo bruto era simplesmente térmico, exigindo um alto custo energético e tendo baixa seletividade para os produtos de interesse. A partir daí, catalisadores sólidos ácidos começaram a ser utilizados. O uso de zeólitas ácidas, sílico-aluminatos com alta cristalinidade, foi o último salto tecnológico neste processo e é empregado até os dias de hoje, com as reações ocorrendo em reatores de leito fluidizado.

El Harfi *et al.*<sup>46</sup> estudaram a pirólise de óleo de xisto do Marrocos sob irradiação microondas em uma unidade especialmente adaptada para este fim. Tanto o reator quanto a cavidade de microondas foram adaptadas para assegurar uma boa transferência de energia microondas para o material. O óleo obtido por este processo era mais maltênico, menos polar e continha menos enxofre e nitrogênio que o óleo obtido pelo processo convencional de pirólise. O processo mostrou-se mais rápido e com um rendimento em óleo similar ao obtido por aquecimento clássico.

Zaykina *et al.*<sup>43</sup> mostraram que o craqueamento térmico de frações de óleo pesados foi muito mais eficiente com o uso de radiação microondas que o craqueamento térmico tradicional, com o rendimento em gasolina cerca de três vezes maior e a relação querosene/gasóleo 1,5 vezes maior. Barnwenda *et al.*<sup>47</sup> estudaram o craqueamento do benzeno induzido por microondas sobre zeólitas contendo níquel, obtendo uma seletividade de 90% para acetileno. Gardner<sup>48</sup> realizou a reação de conversão do etilbenzeno a estireno em um reator de leito fixo também utilizando o aquecimento induzido por microondas.

Zholobenko e House<sup>49</sup> avaliaram catalisadores à base de ferri-rita na isomerização do 1-buteno em reator contínuo operando com aquecimento convencional e por microondas, com uma cavidade de microondas em modo único, de maior eficiência de aquecimento que os fornos tradicionais de microondas. Não foi observada degradação estrutural do catalisador por infravermelho e difração de Raios-X. O desempenho do catalisador com ou sem microondas foi bastante similar, com uma conversão e seletividade para isobuteno ligeiramente maiores sob aquecimento por microondas, atribuída à forte interação das espécies intermediárias de alta polaridade e polarizabilidade com o campo eletromagnético, com formação de pontos quentes e aquecimento preferencial da fase sólida e deslocamentos no equilíbrio de adsorção/dessorção. Outras possibilidades levantadas foram a mudança no modo de formação do coque sobre o catalisador e variações nas condições de ativação e de reação, resultando em diferenças pequenas na concentração de sítios ácidos na zeólita.

Reações catalíticas com hidrogênio podem ser realizadas tanto no intuito de remoção de impurezas quanto no craqueamento em um único reator, sendo conhecidas como hidroprocessamento ou hidrorrefino catalítico.<sup>50</sup> Diversas classes de reações ocorrem simultaneamente no hidroprocessamento - hidrodessulfurização (HDS), hidrogenitrogenação (HDN), hidroxigenação (HDO), hidrogenação e hidrocrackeamento, entre outras, conforme apresentado genericamente nas Equações 9 a 13



A necessidade de diminuição gradativa dos teores de enxofre do diesel e gasolina, muitas vezes por exigências legais, têm levado a um interesse crescente na reação de hidrodessulfurização. Diversos proces-

so, catalíticos ou não, tem se apresentado como alternativas para esta reação. Especialmente na dessulfurização do diesel, alguns compostos aromáticos sulfurados têm baixa reatividade no processo tradicional. Aliado a isto, reações como o hidrocrackeamento são endotérmicas, requerendo considerável energia para se iniciar. Normalmente, esta energia é fornecida diretamente para o leito catalítico através de trocas de calor, com baixa eficiência e alto custo. Nestes casos, comumente têm sido utilizados uma fonte de energia com potência suficiente para iniciar a decomposição dos compostos sulfurados e/ou aquecer eletromagneticamente o leito catalítico, com maior eficiência energética, tais como a radiofrequência e as microondas.<sup>51</sup>

Kirkbride<sup>52</sup> desenvolveu um processo para reduzir o teor de enxofre do carvão e do óleo cru misturando-os com hidrogênio, usualmente à alta pressão, e submetendo a mistura às microondas. Propõe que as microondas causam um aumento localizado de temperatura no sítio de cada átomo de enxofre, ativando-os e permitindo a reação do mesmo com átomos de hidrogênio adjacentes, produzindo ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), que é removido da fase gasosa. O carvão necessita de uma etapa prévia de secagem antes da aplicação das microondas, caso contrário, as moléculas de água também seriam ativadas, causando um significativo aumento da temperatura de todo o carvão, resultando na conversão das moléculas de carvão em indesejáveis produtos líquidos ou gasosos.

Bradhurst e Worner<sup>53</sup> avaliaram o óleo produzido a partir de xisto australiano, comparando o processo tradicional (ensaio Fisher) com o de retorta com microondas. O uso de microondas resultou em um óleo de qualidade superior, com hidrocarbonetos mais leves, com menos enxofre e nitrogênio. Uma amostra de óleo produzida por purificação com microondas foi submetida ao hidrotreatamento, seguido de destilação fracionada. Foi verificada a obtenção de combustíveis com qualidade especificada para aviões e veículos a diesel, com um valor adicional de US\$ 1,19 por barril. Recomendam o uso de aquecimento por microondas apenas na região de alta temperatura do ciclo de retorta, utilizando calor reciclado para secar e pré-aquecer o xisto, de forma a tornar o processo econômico. Finalmente, foi concluído que a adição de um estágio de retorta com microondas na planta de retorta do xisto pode agregar valor ao óleo, a fim de que o mesmo seja utilizado como matéria-prima nas refinarias.

Al-Mayman e Al-Zahrani<sup>54,55</sup> testaram três diferentes zeólitas (13X, 5A e NH<sub>4</sub>Y) quanto às suas propriedades dielétricas, área superficial e distribuição de tamanho de poros no craqueamento catalítico e hidrocrackeamento de gasóleo utilizando aquecimento dielétrico por radiofrequência. Todos os sistemas mostraram potencial para serem aquecidos em reator com aquecimento dielétrico por radiofrequência, o que pode ser estendido para as microondas. Esta conclusão é bastante importante, pelo fato destes catalisadores serem os mais utilizados comercialmente para craqueamento catalítico. A zeólita 13X mostrou a maior condutância e se apresentou como o catalisador mais promissor, devido sua excelente performance dielétrica. A temperatura limite de trabalho (devido à fusão) foi de 1023 K. Em relação ao craqueamento, foram obtidas olefinas, H<sub>2</sub>S e compostos aromáticos. Os autores defendem o uso do aquecimento por radiação para qualquer reação endotérmica que exige altas temperaturas e baixos tempos de residência. A técnica pode ser utilizada também para a ativação de reações exotérmicas, tais como oxidação parcial de hidrocarbonetos, tendo um significativo benefício ambiental e podendo ser considerada uma tecnologia limpa.

Algumas patentes<sup>56,57</sup> descrevem um método aonde a carga é primeiramente misturada com fotossensibilizadores (ex: NiO), uma fonte sólida de hidrogênio (ex: hidretos metálicos) e, preferencialmente, com um catalisador (ex: Cu, Fe) ou um agente dessulfurizante (ex: CaCO<sub>3</sub>). A mistura é então submetida às microondas, sendo promovidas as reações de dessulfurização e craqueamento de hidrocarbonetos para produção de óleo combustível.

### Ativação do metano

Reações de conversão do metano têm sido bastante estudadas, motivadas pelas abundantes reservas de gás natural no mundo. O metano é o hidrocarboneto mais estável termodinamicamente nas temperaturas e pressões padrões, necessitando-se utilizar altas temperaturas, o que implica em alto custo energético e baixa seletividade.<sup>58</sup> O uso de microondas apresenta-se como uma alternativa de aquecimento que pode tornar os processos de conversão do metano menos onerosos e tem sido estudada por alguns autores. Muitos autores relatam o uso de plasma de microondas por pulso sem a utilização de catalisador,<sup>59,60</sup> processo que exige elevadas temperaturas e não será abordado neste trabalho.

Wan<sup>44</sup> relatou a aplicação de aquecimento por microondas por pulso para conversão de metano a etileno utilizando pós metálicos de níquel, cobalto e ferro como catalisadores. Ioffe *et al.*<sup>45</sup> aplicaram tanto radiação de radiofrequência quanto microondas na decomposição de metano, utilizando carvão como catalisador, obtendo hidrocarbonetos com 2 átomos de carbono como produtos principais, com maior seletividade para acetileno. A potência utilizada e o tempo de exposição da radiação influenciaram a conversão e seletividade da reação. Já Bond *et al.*<sup>61</sup> relataram o uso de microondas para aquecimento de catalisadores óxidos para a reação de acoplamento oxidativo do metano. Roussy *et al.*<sup>62</sup> também estudaram esta reação assistida por microondas em catalisadores do tipo  $(\text{SmLiO}_2)_{0,8}(\text{CaOMgO})_{0,2}$ , obtendo uma seletividade para compostos de 2 átomos de carbono muito maior que com aquecimento convencional, atribuindo o resultado à redução dos produtos de oxidação (etano, etileno) em fase gás sob radiação microondas.

Tanner *et al.*<sup>63</sup> estudaram a conversão de metano e alguns alcanos leves em fase gás a etileno, etano, acetileno e hidrogênio, catalisado por carvão e promovido por radiação microondas. No caso do metano, os produtos obtidos foram similares a aqueles provenientes do processo de pirólise convencional, isto é, hidrogênio e etileno como produtos principais e etano e acetileno como subprodutos.

Marín *et al.*<sup>64</sup> utilizaram o aquecimento por microondas para promover a reação de oligomerização do metano sobre catalisadores de níquel e ferro em pó e carvão ativado. No geral, CO e oligômeros de 2 a 6 átomos de carbono (benzeno) foram produzidos, com a seletividade dependendo do catalisador, da natureza do gás diluente e da potência da fonte de microondas utilizada. Ferro em pó foi ativo apenas com a aplicação de alta potência (1130 W). Nestas condições, apenas etileno e etano foram produzidos em proporções similares, evitando-se a produção de acetileno. À baixa potência (378 W) e com pó de níquel, etano foi o produto principal. A proporção de produtos foi alterada de etano>etileno>acetileno para etileno>acetileno>etano quando a potência foi aumentada de 378 para 1130 W. O emprego de carvão ativado proporcionou uma seletividade para benzeno de até 33%, enquanto o uso de hélio como diluente, em catalisadores de níquel, proporcionou seletividade para C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> de 16 a 18%. Alguns óxidos de manganês não foram ativos na reação, sugerindo que a constante dielétrica não é o fator mais importante na oligomerização do metano via aquecimento microondas.

### Tratamento de emissões gasosas

Alguns trabalhos da literatura relatam o uso de microondas em reações de abatimento de poluentes gasosos. Will *et al.*<sup>42</sup> estudaram a oxidação completa do propano catalisada por perovskitas ( $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{BO}_3$ ; B=CO, Mn) assistida por microondas. Observaram um gradiente de temperatura axial devido à interação com as microondas, que foi responsável por um aumento da conversão do propano. Tang *et al.*<sup>65</sup> investigaram a redução de NO com CH<sub>4</sub> na presença de excesso de O<sub>2</sub> em catalisadores de cobalto, níquel e manganês suportados em H-ZSM-5 utilizando aquecimento por microondas. Foi demonstrado que o aquecimento com microondas pode reduzir substancialmente

a temperatura de reação e expandir a janela de temperatura de operação do catalisador. Por exemplo, com o catalisador Co/H-ZSM-5, a janela de temperatura de conversão máxima no modo microondas foi de 260-360 °C, ao invés da temperatura de 420 °C no modo convencional.

## DESAFIOS NA ÁREA E CONCLUSÕES

O interesse industrial pela tecnologia microondas tem aumentado nos últimos anos juntamente com a necessidade de processos mais rápidos e equipamentos mais compactos. Diversas aplicações vêm sendo desenvolvidas com base no aproveitamento dos efeitos térmicos produzidos durante a irradiação por microondas e em função do aquecimento seletivo de materiais. Entretanto, apesar do conhecimento acumulado ao longo do último século sobre fundamentos e princípios eletromagnéticos envolvidos, o uso das microondas para fins tecnológicos encontra-se ainda no estágio inicial de desenvolvimento. Em particular, a falta de empresas especializadas na elaboração de equipamentos adequados para irradiação de microondas para aplicações industriais vem constituindo um importante obstáculo para o avanço da área.

Neste trabalho, foi feita uma revisão das aplicações da tecnologia microondas no âmbito do refino de petróleo, mostrando os principais estudos sobre o uso da tecnologia microondas em processos normalmente encontrados nas refinarias, incluindo a separação da água emulsionada no petróleo, remoção de impurezas do óleo cru, craqueamentos térmico e catalítico e hidrorrefino. Nestas aplicações, a irradiação por microondas é essencialmente utilizada para fins de aquecimento rápido e seletivo de sistemas, pairando dúvidas sobre a capacidade das microondas em acelerar reações químicas heterogêneas, devido a eventuais efeitos não-térmicos. A compreensão dos efeitos produzidos pelas microondas depende do conhecimento das propriedades dielétricas dos materiais, do uso de sensores para acompanhamento da temperatura em diferentes pontos, bom nível de automação do equipamento utilizado e do uso de esquemas de amostragem. Neste contexto, é possível concluir que um dos principais desafios na área envolve a confecção de equipamentos adequados para irradiação de microondas sob condições controladas (frequência, potência de irradiação, temperatura, pressão, etc.), considerando esquemas de medição de temperatura e coleta de amostras. Além de viabilizarem a condução de estudos sistemáticos para compreensão dos efeitos das microondas sobre as propriedades dos materiais e misturas, tais equipamentos podem ser úteis na dissociação dos efeitos térmicos dos supostos efeitos não-térmicos, contribuindo assim para o avanço do conhecimento da tecnologia microondas e o desenvolvimento de novas aplicações.

## AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da Petrobras e do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

## REFERÊNCIAS

1. Coutinho, R. C. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
2. Roussy, G.; Pearce, J. A.; *Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields: Physical and Chemical Processes*, John Wiley & Sons: Chichester, 1995.
3. Meredith, R.; *Engineer's Handbook of Industrial Microwave Heating*, The Institution of Electrical Engineers: Herts, 1988.
4. Berlan, J.; *Radiat. Phys. Chem.* **1995**, *45*, 581.



5. Thuéry, J.; *Les microondes et leurs effets sur la matière*, Lavoisier: Paris, 1989.
6. Barboza, A. C. R. N.; Cruz, C. V. M. X.; Graziani, M. B.; Lorenzetti, M. C. F.; Sabadini, E.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 901.
7. Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E. H.; Halstead, B. S. J.; Mingos, D. M. P.; *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*, 213.
8. Stuerge, D.; Demotte, M. A. Em *Microwaves in Organic Synthesis*; Loupy, A., ed.; Wiley-VCH, 2002, p. 1-33.
9. Hayes, B.; *Microwave synthesis – Chemistry at the speed of light*, CEM Publishing: Matthews, 2002.
10. Strauss, C. R. Em ref. 8, cap. 2.
11. Ku, H. S.; Siores, E.; Taube, A.; Ball, J. A. R.; *Comput. Ind. Eng.* **2002**, *42*, 281.
12. Stuerge, D.; Gaillard, P.; *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5505.
13. Fini, A.; Breccia, A.; *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 573.
14. De la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Moreno, A.; *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164.
15. Sanseverino, A. M.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 660.
16. Perreux, L.; Loupy, A. Em ref. 8, cap. 3.
17. Loupy, A.; Perreux, L.; Liagre, M.; Burle, K.; Moneuse, M.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 161.
18. Graebin, C. S.; Eifler-lima, V. L.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 73.
19. Miklavc, A.; *Chem. Phys. Chem.* **2001**, *8/9*, 552.
20. Fortuny M.; Oliveira, C. B. Z.; Melo, R. L. F. V.; Nele, M.; Coutinho, R.; Santos, A. F.; *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1358.
21. Goual, L.; Firoozabadi, A.; *AIChE J.* **2002**, *48*, 2646.
22. Fang, C. S.; Chang, B. K. L.; Lai, P. M. C.; *Chem. Eng. Commun.* **1988**, *73*, 227.
23. Fang, C. S.; Lai, P. M. C.; Chang, B. K. L.; *Environ. Progress* **1989**, *8*, 235.
24. Gunal, O. G.; Islam, M. R.; *J. Petrol. Sci. Eng.* **2000**, *26*, 263.
25. Xia, L.; Lu, S.; Cao, G.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *271*, 504.
26. Jones, D. A.; Lelyvels, T. P.; Mavrofidis, S. D.; Kingman, S. W.; Miles, N. J.; *Resources, conservation and recycling* **2002**, *34*, 75.
27. Wolf, N. O.; *US pat.* 4,582,629 **1986**.
28. Chang, C. C.; Chen, C.; *Sep. Sci. Technol.* **2002**, *37*, 3407.
29. Liaoyuan, M.; Shanlin, Z.; Qikai, Z.; Ping, L.; Wenling, G.; Chengming, L.; *Petrol. Refin. Eng.* **2006**, *36*, 15 (em Chinês).
30. Little, V. I.; *Proc. Phys. Soc.* **1955**, *68*, 357.
31. Hasted, J. B.; Ritson, D. M.; Collie, C. H.; *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 1.
32. Abdurahman, H. N.; Rosli, M. Y.; *J. Appl. Sci.* **2006**, *6*, 1698.
33. Abdurahman, H. N.; Rosli, M. Y.; Zulkify, J.; *J. Appl. Sci.*, **2006**, *6*, 2060.
34. Abdurahman, H. N.; Rosli, M. Y.; *J. Appl. Sci.*, **2006**, *6*, 1868.
35. Abdurahman, H. N.; Rosli, M. Y.; *J. Appl. Sci.*, **2006**, *6*, 2307.
36. Hudgins, R. L.; Wolf, N. O.; *US pat.* 4,810,375 **1989**.
37. Wolf, N. O.; Hudgins, R. L.; Seidner, D. S.; *US pat.* 4,853,119 **1989**.
38. Kartchner, H. H.; *US pat.* 6,086,830 **2000**.
39. Nilsen, P. J.; Kornfeldt, A.; Nygres, T.; Fdhila, R. B.; *WO pat.* 0,112,289 **2001**.
40. Varma, R. S.; Meshram, H. M.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5427.
41. Prado, A. G. S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 738.
42. Will, H.; Scholz, P.; Ondruschka, B.; *Top. Catal.* **2004**, *29*, 175.
43. Zaykina, R. F.; Zaykin, Yu. A.; Mirkin, G.; Nadirov, N.K.; *Radiat. Phys. Chem.* **2002**, *63*, 617.
44. Wan, J. K. S.; *US pat.* 4,345,983 **1982**.
45. Ioffe, M. S.; Pollington, S. D.; Wan, J. K. S.; *J. Catal.* **1995**, *151*, 349.
46. El Harfi, K.; Mokhlisse, A.; Chanâa, M. B.; Outzourhit, A.; *Fuel*, **2000**, *79*, 733.
47. Barnwenda, G.; Depew, M. C.; Wan, J. K. S.; *Res. Chem. Intermed.* **1993**, *19*, 553.
48. Gardner, D. A.; *Chem. Br.* **1991**, *Dec.*, 1120.
49. Zholobenko, V. L.; House, E. R.; *Catal. Lett.* **2003**, *89*, 35.
50. Girgis, M. J.; Gates, B. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2021.
51. Ito, E.; Rob van Veen, J. A.; *Catal. Today* **2006**, *116*, 446.
52. Kirkbride, C. G.; *US pat.* 4,234,402 **1980**.
53. Bradhurst, D. H.; Worner, H. K.; *Fuel* **1996**, *75*, 285.
54. Al-Mayman, S. I.; Al-Zahrani, S. M.; *Catal. Lett.* **2002**, *78*, 331.
55. Al-Mayman, S. I.; Al-Zahrani, S. M.; *Fuel Process. Technol.* **2003**, *80*, 169.
56. Shariveker, V. Honeycutt, T.; *WO pat.* 02/086022 **2002**.
57. Purta, D. A.; Portnoff, M. A.; Pourarian, F.; Nasta, M. A.; Zhang, J.; *US pat.* 0,074,759A **2004**.
58. Wan, J. K. S.; *US pat.* 4,574,038 **1986**.
59. Heintze, M.; Magureanu, M.; Kettlitz, M.; *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 7022.
60. McCarthy, R. L. J.; *Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1360.
61. Bond, G.; Moyes, R. B.; Whan, D. A.; *Catal. Today* **1993**, *17*, 427.
62. Roussy, G.; Thiebaut, J. M.; Souiri, M.; Marchal, E.; Kiennemann, A.; Maire, G.; *Catal. Today* **1994**, *21*, 349.
63. Tanner, D. D.; Kandanarachchi, P.; Ding, Q.; Shao, H.; Vizitui, D.; Franz, J. A.; *Energy Fuels* **2001**, *15*, 197.
64. Marún, C.; Conde, L. D.; Suib, S. L. J.; *Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4332.
65. Tang, J.; Zhang, T.; Liang, D.; Lin, L.; *Top. Catal.* **2003**, *22*, 59.