

5

A IMPORTÂNCIA DE CATALISADORES NO SEGMENTO DE REFINO NA CADEIA PRODUTIVA DE PETRÓLEO PARA O APROVEITAMENTO DE SEUS RESÍDUOS

Fábyo Santana Carvalho

Graduando em Engenharia de Petróleo e Gás pela Universidade Potiguar.
E-mail: fabyosantana_@hotmail.com

Priscilla Marianne Guimarães de Melo

Graduanda em Engenharia de Petróleo e Gás pela Universidade Potiguar.
E-mail:priscillamarianne@hotmail.com

Ana Catarina Fernandes Coriolano

Doutora em Geodinâmica e Geofísica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
Professora da Universidade Potiguar. E-mail: catarinaufrn@yahoo.com.br

ENVIO EM: Novembro de 2014

ACEITE EM: Novembro de 2014

RESUMO: A indústria do petróleo é um tema que está em constante discussão, e uma das questões que motiva isso é a emissão de resíduos gerados nas etapas de produção, refino, transporte e armazenamento do petróleo, causando inúmeros impactos socioambientais. Com todo o avanço em pesquisas que buscam minimizar essa poluição ambiental, surge a utilização de materiais mesoporosos como uma alternativa para a obtenção de produtos de alto valor agregado, na faixa do diesel e gasolina. Este artigo mostra a produção dos materiais mesoporosos SBA 15 e do Al SBA 15 e seu resultado junto aos resíduos de petróleo, buscando-se um reaproveitamento do mesmo, ou seja, que se é possível obter esses materiais de alto valor agregado.

Palavras-Chave: Resíduos de petróleo. SBA 15. Al SBA 15. Materiais Mesoporosos.

THE IMPORTANCE OF CATALYSTS ON THE SEGMENT OF REFINING THE PRODUCTION CHAIN OIL FOR EXPLOITATION OF ITS WASTE

ABSTRACT: The oil industry is a topic that is in constant discussion, since one of the problems that can be observed is the emission of wastes that are generated at all stages of production, refining, transportation and storage of oil, causing numerous environmental impacts. With all the advancement in research, we seek to minimize the environmental pollution, the use of mesoporous materials as an alternative to obtain products with high added value, in the range of diesel and gas rises. This article shows the production of mesoporous materials SBA 15 and Al 15 SBA and its result with the waste oil, the search for a reuse of the same, that is, it is possible to obtain those high value materials.

Keywords: Waste oil. 15. Al 15 SBA SBA mesoporous materials.



1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um combustível fóssil de grande significado para a economia mundial, porém, apresenta um grave problema devido à sua frequente introdução no meio ambiente, não apenas pelas atividades de transporte desse combustível, como, também, pela sua larga utilização industrial (NASCIMENTO, 2003).

A indústria petrolífera é um tema que está em constante discursão, pois a geração de resíduos, que são tóxicos e poluentes, por essa indústria em todas suas etapas de exploração, produção, refino, transporte e armazenamento, é uma grande causadora de impactos socioambientais, sendo apontada como um dos grandes desafios para as áreas responsáveis pelas pesquisas em planejamento e operação do sistema de destino final de resíduos sólidos (PIRES et al., 2004).

Desde o século XIX, o homem tem desenvolvido e aperfeiçoado várias técnicas e atividades industriais, visando a aumentar o seu potencial na produção, se possível, com melhor qualidade. Desde a década de 60, começaram a surgir as primeiras preocupações com a questão da disposição final dos resíduos industriais, haja vista que o ritmo de exploração dos recursos naturais exigidos pelo desenvolvimento econômico não correspondia ao tempo que a natureza necessitava para decompor partes destes, contribuindo, assim, gradativamente, com a degradação ambiental e para um colapso dos recursos naturais em curto período. Medidas foram estudadas para contornar essa situação (GUIMARÃES, 2007).

Souza e Holanda (2003) afirmam que, diariamente, a indústria petrolífera produz enormes quantidades de resíduos, sendo o mais abundante o oleoso, o qual apresenta capacidade abrasiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10-20 vezes maior que o resíduo inicial (SANTOS et al., 2002). Durante anos, o material oleoso era descartado em diques sobre o solo, valas, trincheiras ou em tambores para posterior aterro. A acumulação desse resíduo pode vir a contaminar os corpos hídricos adjacentes, provocando o assoreamento dos rios, mortandade de peixes, contaminação pela presença de metais pesados, substâncias tóxicas, degradação do solo devido à alta salinidade presente na água produzida e comprometer áreas de preservação ambiental (GUIMARÃES, 2007). Percebe-se, assim, que, por muitos anos, a maior preocupação com os resíduos da indústria do petróleo situou-se, apenas, na redução do teor de óleos contidos nestes. Esse procedimento visava a recuperar a parcela com valor comercial, porém, diante de toda a preocupação com o meio ambiente, em 1979, surgiu um maior cuidado com a deposição desses resíduos sólidos, criando-se, assim, em 2010, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que, em seu artigo 13, define “resíduos industriais” como aqueles gerados nos processos produtivos e instalações industriais. Entre os resíduos industriais, inclui-se, também, grande quantidade de material perigoso, que necessita de tratamento especial devido ao seu alto potencial de impacto ao ambiente e à saúde.

Diante de toda essa problemática e com os avanços das pesquisas, observou-se que os materiais mesoporosos podem ser promissores para o processo de degradação catalítica de resíduos sólidos de petróleo, para obtenção de produtos de alto valor agregado, na faixa da gasolina e diesel. Existe um interesse particular na escolha desse material, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas também, pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, clusters, materiais com propriedades ópticas não lineares, entre outros. Sabe-se que a degradação de resíduos sólidos de hidrocarbonetos utilizando testes catalíticos é um processo ainda muito pouco explorado, mas pode ser muito promissor no reaproveitamento desses resíduos.

O objetivo deste trabalho foi mostrar a produção dos materiais mesoporosos SBA 15 e do Al SBA 15 e a importância deles nos resíduos gerados pela indústria petrolífera.

2 RESÍDUOS DE PETRÓLEO

A poluição ambiental por derivados de petróleo, óleos e graxas é um problema de escala mundial e, a cada ano, a quantidade de resíduos oleosos emitidos por indústrias de diversos ramos aumenta bruscamente (FASANELLA, 2005).

Por definição, resíduos são substâncias, produtos ou objetos que ficaram incapazes de utilização para os fins para que foram produzidos, ou são restos de um processo de produção, transformação ou utilização e, em ambos os casos, pressupõem-se que o detentor tenha que se desfazer deles (PIO et al., 2000).

Qualquer que seja o tipo de classificação que se considere, há resíduos banais e há os que podem ser nocivos ou perigosos para o homem e outros seres vivos. Estes últimos designam-se, genericamente, por resíduos perigosos, em função do seu caráter tóxico, corrosivo, explosivo, radioativo, etc., e do modo como são manipulados no meio ambiente durante o seu ciclo de vida como produto útil ou como resíduo (PIO et al., 2000).

Os materiais sólidos oleosos da indústria de petróleo, em sua maioria, são chamados, tradicionalmente, de borra oleosa (*oil sludge*), por suas características físico-químicas. A Norma N-2622 (PETROBRAS, 1998) define borra oleosa como um resíduo constituído pela mistura de óleo, sólidos e água, com eventual presença de outros contaminantes, normalmente classificados como Classe I (resíduos perigosos). Entretanto, recentes estudos envolvendo este resíduo oleoso, assim como outros compostos orgânicos alifáticos e aromáticos submetidos a processos de inertização ou encapsulamento têm conduzido para uma reclassificação. Em tais processos, são utilizados adsorventes industriais, especialmente desenvolvidos para adsorção e encapsulamento desse tipo de resíduo de forma irreversível, tornando-se estáveis às condições de lixiviação e solubilização. Desses processos, resulta o material adsorvente formalmente saturado, o qual, de acordo com os órgãos ambientais, pode ser disposto em aterros sanitários, sendo classificado como resíduo classe IIA (SILVA et al., 2006).

Conforme já citado, o artigo 13 do PNRS (2010) define “resíduos industriais” como aqueles gerados nos processos produtivos e instalações industriais; e que, entre os resíduos industriais, inclui-se, também, grande quantidade de material perigoso, que necessita de tratamento especial devido ao seu alto potencial de impacto ao ambiente e à saúde.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 313/2002, “resíduo sólido industrial” é todo aquele que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, gasoso – quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d’água, ou exijam, para isso, soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos, nessa definição, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

Em 1998, foi publicada a Resolução CONAMA nº 06, que obrigava as empresas a apresentarem informações sobre os resíduos gerados e delegava responsabilidades aos órgãos estaduais de meio ambiente para a consolidação das informações recebidas das indústrias. Com base nessas informações, seria produzido o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos.

Em 1999, o Ministério do Meio Ambiente (MMA), em parceria com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), lançou edital de demanda espontânea para os estados interessados em apresentar projetos, visando à elaboração de inventários estaduais de resíduos industriais.

Em 2002, com a publicação da Resolução CONAMA nº 313, que dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais (RSI), a Resolução nº 06/1988 foi revogada.

As obrigações impostas pela Resolução CONAMA nº 313/02 serviriam como subsídio à elaboração de diretrizes nacionais, programas estaduais e o Plano Nacional para Gerenciamento de RSI, uma vez que o inventário é um instrumento fundamental de política, visando ao controle e à gestão de resíduos industriais no país.

De acordo com o Art. 4º da Resolução CONAMA nº 313/02, os seguintes setores industriais deveriam apresentar ao órgão estadual de meio ambiente, no máximo um ano após a publicação dessa Resolução, informações sobre geração, características, armazenamento, transporte e destinação de seus resíduos sólidos: indústrias de preparação de couros e fabricação de artefatos de couro; fabricação de coque, refino de petróleo, elaboração de combustíveis nucleares e produção de álcool; fabricação de produtos químicos; metalurgia básica; fabricação de produtos de metal; fabricação de máquinas e equipamentos, máquinas para escritório e equipamentos de informática; fabricação e montagem de veículos automotores, reboques e carrocerias; e fabricação de outros equipamentos de transporte.

Segundo o Art. 8º da Resolução CONAMA nº 313/02, as indústrias, dois meses após a publicação dessa Resolução, estavam obrigadas a registrar mensalmente e a manter, na unidade industrial, os dados de geração, características, armazenamento, tratamento, transporte e destinação dos resíduos gerados, para efeito de obtenção dos dados para o Inventário Nacional dos Resíduos Industriais.

Essas informações deveriam ser repassadas pelos órgãos ambientais estaduais ao IBAMA em até dois anos após a publicação da Resolução, ocorrida em novembro de 2004, e atualizadas a cada dois anos.

Para o registro da geração dos resíduos, as empresas costumam utilizar o Cadastro de Atividades Geradoras de Resíduos ou Inventário de Resíduos, que traz informações técnicas sobre a quantidade gerada, a caracterização e os sistemas de destinação adotados pelas empresas. Entretanto, esse instrumento é um documento confidencial e estratégico das empresas, restringindo-se ao corporativo e aos órgãos ambientais, quando as fiscalizam para quantificação do volume de seus resíduos, como, por exemplo, a borra oleosa, gerado nas refinarias e oleodutos no Brasil (GUIMARÃES, 2007).

Alves (1998) comenta que o gerenciamento dos resíduos sólidos industriais foi apontado, no IV Simpósio Nacional de Gerenciamento Ambiental na Indústria, como um dos principais problemas vivenciados pelas empresas na área de meio ambiente.

3 MATERIAIS MESOPOROSOS

McBain (1932) introduziu o termo “peneira molecular” para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu diâmetro cinético inferior ou superior aos diâmetros dos poros das zeólitas. Essa propriedade, também definida como seletividade de forma, foi, então, tida como a base da arquitetura de novos tipos de matérias zeolíticas.

De acordo com a definição da IUPAC (ROUQUEROL et al., 1994), os materiais porosos são divididos em três classes:

- Microporosos ($dp \leq 2$ nm)
- Mesoporosos ($2 < dp < 50$ nm)
- Macroporosos ($dp \geq 50$ nm)

Na classe dos microporos, já bem conhecida, estão as zeólitas, que apresentam excelentes propriedades catalíticas, em virtude da rede cristalina de aluminossilicato. Porém, suas aplicações são limitadas, pela abertura do poro ser relativamente pequena (0,3-0,72 nm). Portanto, o alargamento do poro foi um dos primeiros aspectos principais na química das zeólitas.

Na década de 60, Donald W. Breck (1964) sintetizou a zeólita do tipo Y (NaY) e revolucionou a indústria de refino de petróleo, utilizando, até os dias de hoje, esse material como suporte para catalisadores de craqueamento catalítico (FCC) (COUTINHO, 2006).

Na década seguinte, Argauer e Landolt (1972) sintetizaram a zeólita do tipo ZSM-5, utilizada em vários processos da indústria petroquímica, como isomerização de xilenos, alquilação etc. Schlenker e colaboradores (1978) sintetizaram a ZSM-48 (COUTINHO, 2006).

Mas foi na década de 80 e 90, que várias companhias multinacionais e grupos de pesquisas começaram a direcionar seus esforços no sentido de sintetizar materiais com poros maiores, visando a atender as exigências ambientais nos processos de purificação de petróleo, cujos compostos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio apresentavam diâmetros cinéticos elevados (COUTINHO, 2006).

Nos anos 80, Wilson e colaboradores (1982) descobriram os aluminosfosfatos (ALPO's), enquanto que Lok e colaboradores (1984) sintetizaram os silicoaluminofosfatos (SAPO's), com diâmetros de poros de 0,8 nm. Mais tarde, em 1988, Davis e colaboradores (1988) relataram a síntese do VPI-5, uma peneira molecular tipo AIPO, com 1,3 nm de diâmetro de poro. Desde então, diversos materiais microporosos com essa faixa de abertura de poro têm sido sintetizados, dentre eles estão: o ALPO-8 com diâmetro de poros (dp) de 0,9 nm (DESSAU, 1990), a cloverita com 1,3 nm de dp (ESTERMANN et al., 1991) e JDF-20 com dp de 1,5 nm (JONES, 1993).

No início dos anos 90, pesquisadores do grupo *Mobil Oil Corporation* descobriram a preparação de silicatos e aluminossilicatos mesoporosos do tipo MCM-41 (KRESGE et al., 1992; BECK et al., 1992), com a distribuição do tamanho dos poros uniforme. A novidade desse trabalho foi a utilização de moléculas surfactantes como direcionadoras de estrutura, em vez de espécies catiônicas (VARTULI et al., 1994).

De acordo com os pesquisadores do grupo *Mobil Oil Corporation*, existem três tipos de fases estruturais pertencentes à família M41S:

- Fase hexagonal (MCM-41);
- Fase cúbica (MCM-48);
- Fase lamelar não estável (MCM-50).

No final da década de 90, pesquisadores da Universidade da Califórnia – Santa Bárbara – EUA (ZHAO et al, 1998 a e b) - sintetizaram um material mesoporoso com diâmetro de poros entre 2 e 30 nm, altas áreas superficiais, largas espessuras de paredes e maior estabilidade térmica do que as obtidas pelos materiais MCM-41. Esse material foi chamado de SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous) e empregou-se o copolímero tribloco Pluronic P123 não iônico como agente direcionador de estrutura.

Devido aos seus poros mais largos, foi possível a utilização desses materiais em processos com moléculas maiores (COUTINHO, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparados dois tipos de materiais mesoporosos, sendo um contendo Alumínio e Silício (Al SBA 15) e outro apenas Silício na sua estrutura (SBA 15).

No processo de síntese desses materiais, empregou-se o copolímero tribloco Pluronic P123 não iônico como agente direcionador de estrutura, como mostra a *figura 1*. Nesse mesmo processo, adicionou-se água destilada, como mostra a *figura 2*, e um diluente ácido para esse direcionador, que foi o HCL, *figura 3*.

Figura 1 - Copolímero tribloco pluronic P123.



Fonte: Autor.

Figura 2 - Água Destilada.



Fonte: Autor.

Figura 3 - Diluente Ácido (HCL).



Fonte: Autor.

Passado esse tempo, foi adicionado a pseudobohemita, que é uma fonte de alumina (Al_2O_3), que serviu para melhorar a estrutura do material mesoporoso, *figura 4*; e, junto a essa mistura, também foi adicionado o TEOS, *figura 5*, que é a fonte de sílica utilizada, deve-se verificar o PH dessa mistura, que deve estar ácido, como mostra a *figura 6*; depois disso, ficou por mais 24 horas em constante agitação, como mostra a *figura 7*.

Figura 4 - Pseudobohemita (Al_2O_3).



Fonte: Autor.

Figura 5 – TEOS.



Fonte: Autor.

Figura 6 - Verificação do PH.



Fonte: Autor.

Após as 24 horas, foi observada uma mudança de cor na solução e, novamente, seu PH foi verificado, *figura 8*, pois tem que estar entre 0-1, ou seja, ácido; após isso, essa solução foi colocada em um autoclave a 100°C por 48 horas, como pode ser observado na *figura 9*.

Figura 7 - Após 24 horas, em constante agitação.



Fonte: Autor.

Figura 8 - Medição do PH.



Fonte: Autor.

Figura 9 - Colocação do material no autoclave.



Fonte: Autor.

Após todo esse processo, foi feita uma lavagem a vácuo, usando um compressor e uma solução de ácido clorídrico em etanol, como mostrado na *figura 10*. Segundo Araújo e Jaroniec (2000), esse procedimento facilita a remoção do direcionador orgânico dos poros do material, diminuindo o tempo de calcinação. Após esse procedimento, cada material foi colocado para secar a temperatura ambiente por 24 horas, observado na *figura 11*.

Figura 10- Lavagem do material mesoporoso



Fonte: Autor.

Figura 11 - Material mesoporoso produzido.

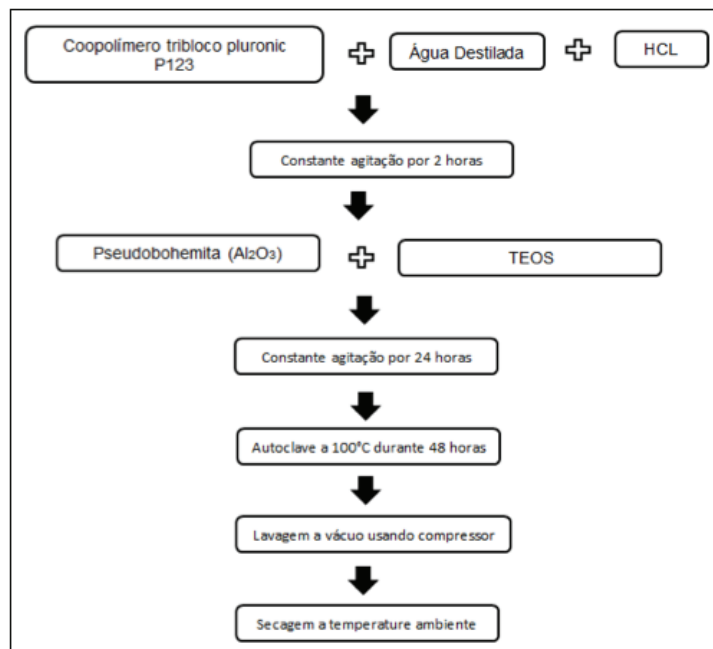


Fonte: Autor.

O processo para a obtenção do SBA-15 foi feito exatamente do mesmo jeito, porém, não foi adicionada, em sua composição, a pseudoboehemita.

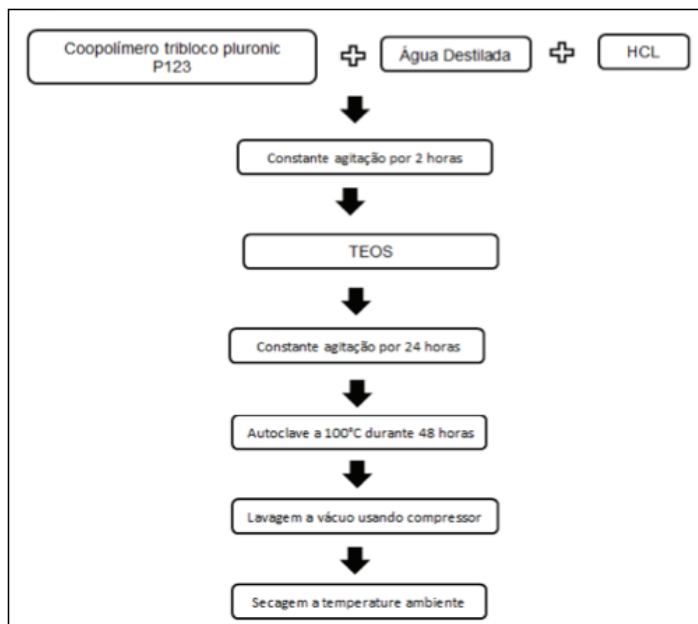
Em seguida, são mostrados os fluxogramas de como foi feito todo o processo de obtenção do AL SBA 15 e do SBA 15.

Fluxograma 1- Preparação do ALSBA 15.



Fonte: Autor.

Fluxograma 2 - Preparação do SBA 15.



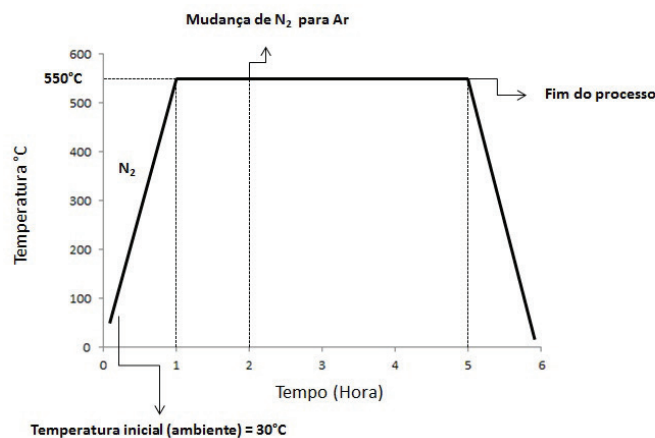
Fonte: Autor.

4.1 CALCINAÇÃO

Após a obtenção do material mesoporoso com função catalítica, para que ele, posteriormente, possa ser utilizado junto a qualquer resíduo gerado na indústria petrolífera, faz-se necessária a sua calcinação.

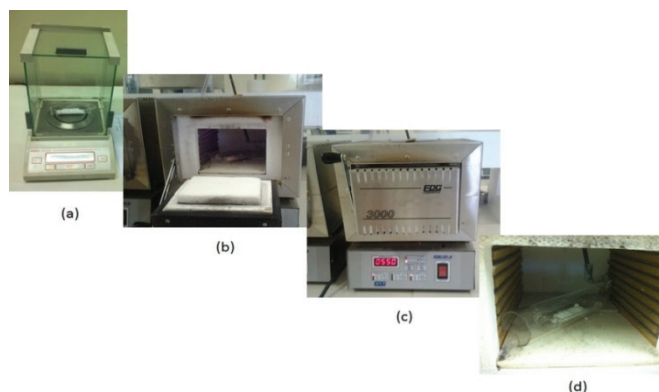
Nesse processo, inicialmente, fez-se uma pesagem do material mesoporoso, para se obter uma massa de aproximadamente 1g da amostra. Após isso, o material foi colocado em uma mufla, onde foi aquecido até atingir a temperatura de 550°C, com uma rampa de aquecimento igual a 10°C/min-1 a gás nitrogênio (N₂), com um volume de 100 mL/min-1. Após ter atingido a temperatura pré-estabelecida, deixou-se por mais uma hora nessa mesma atmosfera de N₂. Passado esse tempo, o gás nitrogênio foi trocado por ar sintético com volume também de 100 mL/min-1, ficando sob essa atmosfera por mais quatro horas. Com o término, a mufla foi desligada, esperou-se o material esfriar (rampa de resfriamento) e o material calcinado foi coletado e pesado novamente, para se saber o rendimento desse novo material agora livre do direcionador orgânico. Todo o processo de calcinação do material mesoporoso Al SBA-15 está representado nas *figuras 12 e 13a, 13b, 13c e 13d*.

Figura 12 - Gráfico representando o processo de calcinação do material mesoporoso Al SBA-15, mostrando a temperatura inicial final, as mudanças de gás e o fim do processo com a rampa de esfriamento.



Fonte: Autor.

Figura 13 - Esquema mostrando o processo de calcinação no laboratório de catálise e petroquímica da UFRN. (a) Pesagem do material mesoporoso; (b) material dentro da mufla para iniciar a calcinação; (c) temperatura ideal atingida (550°C) e (d) material mesoporoso final, sem material orgânico, final do processo de calcinação.



Fonte: Autor.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Reconhecendo-se que a indústria petrolífera é causadora de impactos ambientais, sendo estes os de maior significância entre os associados à liberação de resíduos para o meio ambiente, começaram a surgir as primeiras preocupações com a questão da disposição final dos resíduos industriais. Diante de toda essa problemática e com os avanços das pesquisas, observou-se que os materiais mesoporosos são de interesse particular, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas, também, pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, clusters, materiais com propriedades ópticas não lineares, entre outros (COUTINHO, 2006), e podem ser promissores para o processo de degradação catalítica de resíduos sólidos de petróleo para obtenção de

produtos de alto valor agregado, na faixa da gasolina e diesel. O material mesoporoso produzido foi o Al SBA 15, e o SBA 15, um com uma fonte de Alumínio e Sílica em sua estrutura e outro apenas com a sílica, o catalisador foi produzido com sucesso, como mostra o artigo, a sua calcinação foi perfeita.

REFERÊNCIAS

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. *U. S. Patent 3,702,886*, 1972.

COUTINHO, A. C. S. L. S. **Hidrodessulfurização do tiofeno sobre materiais nanoestruturados do tipo SBA-15 contendo cobalto e molibdênio**. Tese de Doutorado. UFRN, Natal, 2006.

ESTERMANN, M., Molecular Sieves With 20-tetrahedral atom pore opening, **Nature**, v. 352, 1991.320p.

FASANELLA, C. C. **Produção de biosurfactantes em quatro linhagens fúngicas com potencial para futuro processo de biorremediação em derramamentos de petróleo provenientes de refinarias**. 2005, 59f. Monografia (Bacharel em Ciências Biológicas)- Centro Universitário da Fundação de Ensino Octávio Bastos, São João da Boa Vista (SP).

GUIMARÃES, A. K. V. **Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra oleosa de petróleo para fins de reuso**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, 1992. 710p.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E., Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, 1984. 6092p.

MCBAIN, J. W., **The Sorption of Gases and Vapors by Solids**, Rutledge and Sons, London, 1932.

NASCIMENTO, A. R. do. **Avaliação do desempenho do método de determinação de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) em areia por detecção no infravermelho**. 2003. 108f. Dissertação (Mestrado em Metrologia para Qualidade Industrial)- Centro Técnico Científico, Programa de Pós- graduação em Metrologia para Qualidade Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO SA. **N-2622**: Classificação, armazenamento temporário, transporte, tratamento e disposição de resíduos sólidos oleosos. Rio de Janeiro.1998.

PIO, C. A.; BARROS, H. B.; CARVALHEIRO, J. R.; FORMOSINHO, S. J. **Parecer Relativo Ao Tratamento De Resíduos Industriais Perigosos**. Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-Incineração - criada pelo Decreto-Lei 120/99 de 16 de Abril. 2000.

PIRES, P. J. M., **Desenvolvimento de um sistema de dessorção térmica in situ para remediação de materiais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo**. 2004 189f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PLANO NACIONAL DE GERENCIAMENTO DE RESIDUOS SOLIDOS – PNRS. **Resíduos Sólidos industriais**, p. 28-33, 2010.

ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W., Characterization of Porous Solids III, **Elsevier**, Amsterdam, 1994.

SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural. **Cerâmica**. São Paulo, v.48, n.307, 115-120p, 2002.

SCHLENKER, J. L.; ROHRBAUGH, W. J.; CHU, P.; VALYOCSIK, E. W.; KOKOTAILO, G. T, The framework topology of ZSM-48: A high silica zeolite. **Zeolites**, v. 5, 355p, 1978.

SILVA, F. A. N.; MONTEIRO, D. N.; VIEIRA, C. M. F.; LOPES, M. F. S. Influence of barium sulfate on the characteristics of red ceramic incorporates with oily waste. **Cerâmica**. São Paulo, v.52, n.321,15-21p., 2006.

SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero. **Cerâmica**. São Paulo, v.49, n.311, 128-132p., 2003.

VARTULI, J. C. et al. Development of a mechanism for M41S materials, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 84, 53p, 1994.

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 104, 1146p, 1982.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, **Science**, v. 279, b. 548p, 1998.

_____; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, . 6024p, 1998a.