

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

ANDRÉ LUIS ANDRADE DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA OLEOSA DA
INDÚSTRIA DE PETRÓLEO POR EXTRAÇÃO E DECANTAÇÃO

São Cristóvão (SE)

(2018)

ANDRÉ LUIS ANDRADE DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA OLEOSA DA
INDÚSTRIA DE PETRÓLEO POR EXTRAÇÃO E DECANTAÇÃO

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, como
requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: André Luís Dantas Ramos

Coorientador: José Jailton Marques

São Cristóvão (SE)

(2018)

Santos, André Luis Andrade dos
S237c Caracterização e recuperação de óleo de borra oleosa da indústria de
petróleo por extração e decantação / André Luis Andrade dos Santos ;
orientador André Luís Dantas Ramos. – São Cristóvão, 2018.
78 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal
de Sergipe, 2018.

1. Engenharia química. 2. Indústria petrolífera. 3. Processos
químicos. 4. Gás natural. I. Ramos, André Luís Dantas, orient. II. Título.

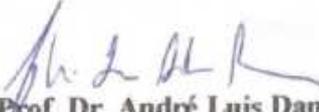
CDU 665.6

ANDRÉ LUIS ANDRADE DOS SANTOS

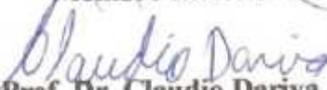
RECUPERAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA OLEOSA DA INDÚSTRIA DE
PETRÓLEO POR EXTRAÇÃO E DECANTAÇÃO

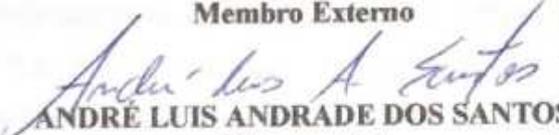
Dissertação de Mestrado aprovado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Sergipe em 30 de maio de 2018

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos
Orientador


Prof. Dr. Gabriel Francisco Da Silva
Membro Interno


Prof. Dr. Claudio Dariva
Membro Externo


ANDRÉ LUIS ANDRADE DOS SANTOS
Mestrando(a)

Dedico este trabalho a minha esposa
Alexsandra, por todo apoio e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me proporcionar a conclusão de mais uma etapa de minha vida. À minha família, que é base para minhas decisões. Em especial a minha esposa Alessandra Andrade que esteve presente nos momentos mais difíceis, obrigado pela paciência, pelo apoio quando tudo parecia dar errado. A minha sogra Fátima, pelos cuidados, preocupação e aquele cafezinho de fim de tarde. Amo todos vocês.

Agradeço ao meu orientador e coorientador, André Ramos e José Jailton, por toda paciência ao me transmitir os conhecimentos, feedback e orientações devidas para o êxito da minha dissertação. A toda a equipe do laboratório da Petrobras de Carmópolis, em especial a Gabriella Souza, Luana Cunha e Jairo Maynard por todo suporte nos experimentos, sugestões valiosas e paciência, no Laboratório da Sede da Petrobras em Aracaju a Jailton Cesar e Anselmo Carvalho pelo suporte técnico, laboratório do NUESC aos colegas Denisson e Dariva, aos Técnicos da Petrobras, Ladyllsson Porto e Jailton Santos pela ajuda nos experimentos e por me apoiarem nos momentos de turbulência no trabalho e ao Engenheiro Alberto Carvalho pelos conselhos em momentos decisivos. A Gerência de Operação da Petrobras de Carmópolis na época, Márcio Leão por todo apoio, ao gerente Genildo Borba pela confiança no projeto e em especial a gerente Selma Fontes, por acreditar e incentivar o meu desenvolvimento profissional.

Enfim, a todos que contribuíram para que esta etapa fosse concluída, e que eu pudesse me tornar Mestre em Engenharia Química. A caminhada foi longa e árdua, mas graças a Deus, concluída com êxito.

Ninguém caminha sem aprender a caminhar, sem aprender a fazer o caminho caminhando, refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs a caminhar (Paulo Freire).

RESUMO

Atualmente, os resíduos oleosos gerados na indústria do petróleo, oriundo de diversas unidades, como: separadores de produção, caixa API, flotores de água produzida, tratadores de óleo, tanques de armazenamento ou derramamentos acidentais, são descartados em diques, valas ou armazenados para posterior aterro. As borras são materiais com aspecto pastoso, na forma de emulsões, constituídas por areia, óleo, água e produtos químicos diversos utilizados no processo de produção. Em geral, não há recuperação do óleo presente no resíduo, o que gera um grande passivo ambiental e prejuízo financeiro. A literatura mostra diversas técnicas para tratamento/disposição final desta borra oleosa, são elas: centrifugação, extração por solvente, incineração ou combustão controlada, co-processamento em fábricas de cimento, incorporação em materiais cerâmicos, encapsulamento para inertização dos resíduos, degradação biológica em landfarming, biorremediação, entre outros. O presente trabalho aborda a caracterização da borra oleosa e desenvolvimento de uma técnica para recuperar o óleo da borra oleosa de petróleo, baseado em uma etapa de extração (com condensado de gás natural – C5+), seguido de uma separação por força de campo, capaz de agregar valor ao resíduo. As amostras de borras oleosas foram previamente caracterizadas: teor de água livre e sedimentos - BSW, sólidos totais, salinidade, distribuição tamanho de gotas, teor de asfaltenos e resinas e teor de óleo e graxas. Em seguida, tratadas com um agente surfactante (Dissolvan) e misturadas com C5+. Após a mistura dos constituintes, fez-se a separação por duas rotas: centrífuga ou gravitacional. Foram encontrados BSW médio da borra de 60%, salinidade de 31734 mg/L, densidade de 0,9794 g/cm³ e °API de 8,29. As eficiências de separação foram mensuradas em termos da recuperação de óleo, tendo sido alcançados valores médios de 84 e 59% para os processos centrífugos e gravitacionais, respectivamente. Os resultados encontrados são similares aos verificados na literatura e na indústria do petróleo.

Palavras-chave: borras oleosas; condensado de gás natural; extração líquido-líquido.

ABSTRACT

Currently, the oily sludge generated by the petroleum industry, from different primary processing units, such as: production separators, API boxes, produced water flotators, storage tanks or accidental spills, are then disposed in dikes, ditches, or stored for later use in landfills. The sludge has a paste-like composition, in the form of emulsions, made up of sand, oil, water, and different chemical products used in the process of production. In general, there is no recovery of the oil present in the sludge, which generates great environmental and financial losses. The literature shows diverse techniques for the treatment/final disposal of sludge, as follow: centrifugation, solvent extraction, incineration or controlled combustion, co-processing in cement factories, incorporation into ceramic materials, encapsulation for inertization of the sludge, biological degradation in landfarming, and bioremediation, among others. This work discusses the characterization of oily sludge and the development of a technique for recuperation the oil present in the sludge, based on a stage of the extraction process (with condensed natural gas – C5 +), which is then followed by the separation of these elements using gravitational and centrifugal force fields, adding value to the once-discarded sludge. The samples of oily sludges were analyzed based on their content of basic sediment and water (BSW), total solids, salinity, drop size distribution, levels of asphaltenes and resins, and levels oil and grease. The samples were then treated with a surfactant agent (Dissolvan) and mixed with C5 +. After the mixing of the constituents, they were separated by two different methods: centrifugal or gravitational processing. An average product containing 60% BSW, a salinity level of 31734 mg/L, a density of 0,9794 g/cm³, and an °API of 8,29 was found. The efficiencies of the separation were measured in terms of the recovery of oil, reaching average values of 84,0 and 59,0% for the centrifugal and gravitational processes, respectively. These results are similar to those found in the literature and in the petroleum industry.

Keywords: oily sludge; condensation of natural gas; liquid-liquid extraction

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1	A indústria do petróleo.....	3
2.2	Impactos ambientais das atividades de exploração do petróleo.....	5
2.3	Etapas do processamento do petróleo.....	7
2.3.1	Separação do gás, óleo e água.....	8
2.3.2	Tratamento do óleo.....	10
2.3.3	Tratamento da água produzida.....	10
2.4	Geração de resíduos oriundos do petróleo.....	12
2.4.1	A borra oleosa.....	12
2.4.2	Tratamento e disposição final da borra oleosa.....	16
2.4.3	Principais processos.....	16
2.4.4	Comparação dos métodos de recuperação e eliminação.....	19
2.4.5	Solvente C5+.....	20
2.4.6	Extração por solvente.....	21
2.5	Teoria das emulsões.....	24
2.5.1	Fatores que interferem na estabilidade das emulsões.....	26
2.5.2	Tensoativos naturais.....	28
2.5.3	Desestabilização das emulsões.....	29
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	Caracterização da área e do material de estudo.....	33
3.1.1	Descrição do local da coleta.....	33
3.1.2	Caracterização das borras oleosas.....	34
3.1.3	Determinação de água, sedimentos e sólidos totais na fase oleosa.....	34
3.1.4	Determinação de salinidade.....	35
3.1.5	Determinação da densidade.....	35

3.1.6	Determinação de distribuição de tamanho de gotas – DTG	35
3.1.7	Difração de raio-X	36
3.1.8	Determinação de asfaltenos e resinas	37
3.1.9	Determinação de teor de óleo e graxa – TOG	37
3.1.10	Determinação de pH	38
3.2	Sistema misturador-decantador para tratamento da borra oleosa	38
3.3	Ensaio preliminares	40
3.4	Procedimento experimental	41
3.4.1	Preparo da amostra de borra oleosa	41
3.4.2	Testes de quebra da emulsão	41
3.5	Planejamento experimental	42
3.6	Análise de dados	43
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Caracterização da borra oleosa	44
4.2	Análises complementares	47
4.2.1	Difração de raios-X (DRX)	47
4.2.2	Distribuição tamanho de gotas.....	49
4.3	Eficiência do sistema misturador-decantador na separação de fases.....	50
4.4	Efeitos das variáveis (Vd, Vs e t) no processo gravitacional e centrífugo.	53
4.5	Qualidade e disposição da água produzida	57
5.	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE TABELA

TABELA 1- CARACTERÍSTICAS DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO E SUAS RESPECTIVAS ORIGENS.	13
TABELA 2 - COMPOSIÇÕES DE SATURADOS, AROMÁTICAS, RESINAS E ASFALTENOS (SARA) - LODO DE ESGOTO DE PETRÓLEO (LEP) E LODO DE FUNDO DE TANQUE DE ÓLEO (OFT).	14
TABELA 3- COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE BORRAS OLEOSAS DE PETRÓLEO	19
TABELA 4-COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE ELIMINAÇÃO DE BORRAS OLEOSAS DE PETRÓLEO.	20
TABELA 5-CROMATOGRAFIA DA CORRENTE DE C5+ (%MOL).	21
TABELA 6 - ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE BORRAS OLEOSAS SEMI-SÓLIDAS EM VÁRIOS VOLUMES DOS SOLVENTES.	23
TABELA 7- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO E NORMAS UTILIZADAS NAS ANÁLISES DA AMOSTRA BRUTA DA BORRA OLEOSA.....	34
TABELA 8- VARIÁVEIS INDEPENDENTES E RESPECTIVOS NÍVEIS	42
TABELA 9 -BLOCO ORTOGONAL DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O RESÍDUO – SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL (SG)E CENTRÍFUGO (SC).....	43
TABELA 10 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA DAS BORRAS OLEOSAS	44
TABELA 11- CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA	46
TABELA 12- RESULTADOS COMPARATIVOS DOS DIFRATOGRAMAS.....	48
TABELA 13- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS DA EMULSÃO SINTETIZADA	49
TABELA 14– RESULTADOS DA SEPARAÇÃO CENTRÍFUGA DA FASE SOBRENADANTE.....	50
TABELA 15 – RESULTADOS DA SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DA FASE SOBRENADANTE.....	50

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-- DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE ESTAÇÃO DE PROCESSAMENTO PRIMÁRIO.....	8
FIGURA 2- ESQUEMA ILUSTRATIVO DE UM SEPARADOR BIFÁSICO.	9
FIGURA 3- ESQUEMA ILUSTRATIVO DE UM SEPARADOR TRIFÁSICO.....	10
FIGURA 4- ESQUEMA REPRESENTATIVO DO FUNCIONAMENTO DE UM TANQUE FLOTADOR.....	12
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CENTRIFUGAÇÃO UTILIZADA NO TRATAMENTO DA BORRA OLEOSA.	18
FIGURA 6- PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO DE ÓLEO UTILIZANDO MEK E LPGC.	22
FIGURA 7- REPRESENTAÇÃO DE UMA GOTA DE ÁGUA DE UMA EMULSÃO DO TIPO A/O E O/A.	25
FIGURA 8- CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS (ADAPTADO DE ALVES, 2017).....	26
FIGURA 9- REPRESENTAÇÃO DO IMPEDIMENTO ESTÉRICO DA EMULSÃO.	29
FIGURA 10- FENÔMENO ENVOLVIDO NA SEPARAÇÃO DAS FASES.....	30
FIGURA 11- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MISTURADOR-DECANTADOR.	39
FIGURA 12- ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	39
FIGURA 13- APARELHO JAR TEST UTILIZADO COMO MISTURADOR.....	39
FIGURA 14- PROVETA ADAPTADA DE 1000ML.	40
FIGURA 15- ESPECTROS DE DRX OBTIDOS NA BR-3.	47
FIGURA 16- CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES SINTETIZADAS A PARTIR DO PETRÓLEO BR-3.....	49
FIGURA 17- COMPARATIVO DOS MÉTODOS (A) VS =100ML E VD (10,25 E 40ML), (B) (A) VS =200ML E VD (10,25 E 40ML), E (C) (A) VS =300ML E VD (10,25 E 40ML).....	52
FIGURA 18- CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PARA A EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO CENTRÍFUGA.....	54

FIGURA 19-SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA EFICIÊNCIA PROCESSO CENTRÍFUGO (EF) (A) (VSXVD) (B) (VSXT) (C) (VD X T).	54
FIGURA 20- CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PARA A EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL.....	55
FIGURA 21- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA EFICIÊNCIA PROCESSO GRAVITACIONAL. (EF) (A) (VSXVD) (B) (VSXT) (C) (VD X T)	56

1. INTRODUÇÃO

Na indústria petrolífera, uma grande quantidade de borra oleosa de petróleo é gerada e processada durante a exploração, produção, transporte e refino. As borras oleosas contêm quantidades de hidrocarbonetos de petróleo, sendo assim classificadas como resíduos perigosos (HU et al ., 2013). A borra oleosa de petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos contendo quantidades diferentes de resíduos de petróleo, águas residuais e partícula solidas, tais como areia, cascalho, metais pesados e matéria mineral (SAEEDI; AMINI, 2007; PAZOKI; HASANIDARABADI, 2017).

Sedimentos das borras se formam no fundo dos vasos e tanques de armazenamento, que consistem em composições pesadas como asfalto e ceras, enquanto os hidrocarbonetos mais leves flutuam no topo. A borra oleosa no fundo do tanque de armazenamento forma uma emulsão estável (SAEEDI; AMINI, 2007).

Na sua caracterização, a quantificação dos parâmetros mais relevantes deve ser prioridade, de forma a correlacioná-los com as especificidades de cada tratamento. Deve-se realizar a classificação de lamas oleosas e a identificação de cada processo que a gera, determinando a características físico-químicas dos resíduos e comparando. Existem impactos conhecidos para saúde e meio ambiente, que são descritos pela norma técnica NBR ISO 10004 (ABNT, 2004), norma Petrobras N-2622 e as diretrizes USEPA (United States Environmental Protection Agency).

No início do refino do petróleo, a gestão das borras oleosas foi incorretamente executada em diques, no solo, valas, trincheiras ou barris para descarte sem preparação prévia da área a ser impactada. A acumulação desses resíduos oleosos resultou na contaminação de regiões aquáticas, que proporcionaram sedimentação de rios, morte de espécies e contaminação por metais pesados nas áreas de preservação ambiental (AYOTAMUNO et al., 2007).

O setor petrolífero é confrontado com o problema de como lidar com grandes quantidades desses resíduos, uma das principais fontes de poluição ambiental (TAIWO; OTOLORIN, 2009). Segundo Pazoki e Hasanidarabi (2017), a gestão dos resíduos industriais e perigosos é um dos problemas mais significativos devido ao alto risco de lixiviação no meio ambiente. Portanto, o tratamento e manejo das borras oleosas são essenciais para promover a gestão ambiental sustentável, a extração rentável de recursos naturais, com preferência para a redução, reutilização e reciclagem destes resíduos. Processos biológicos, físicos e químicos usados em diversos arranjos são utilizadas para tratar e diminuir a contaminação ambiental gerada por esses resíduos de petróleo a níveis permitidos pelas agências ambientais. A escolha

do método de tratamento depende das propriedades físico-químicas dos resíduos, bem como da disponibilidade de instalações para processar esses resíduos (DA SILVA et al., 2012).

A literatura descreve uma ampla gama de possibilidades para processos de recuperação e tratamento de borras oleosas de petróleo, incluindo: aterro, incineração, co-processamento em fornos de clinquerização, liquefação em micro-ondas, centrifugação, destilação destrutiva, plasma térmico, extração, conversão a baixa temperatura, incorporação em materiais cerâmicos, desenvolvimento de materiais de impermeabilização, encapsulamento, biodegradação em landfarming, biopilhas e biorreatores (DA SILVA et al., 2012) .

Entre os principais métodos utilizados, a extração com solvente apresenta-se como uma alternativa adequada e não dispendiosa para separar e recuperar os hidrocarbonetos de petróleo (PHCs) da borra oleosa de petróleo, sendo relatado como um método bem sucedido. Após a separação, o hidrocarboneto recuperado é devolvido ao processo, para otimizar os custos de tratamento e atendimento a regulamentações ambientais (DA SILVA *et al.*, 2012).

Analisando o efeito do solvente, Taiwo e Otolurin (2009) utilizaram solventes hexano e xileno para recuperar hidrocarbonetos de petróleo de borra oleosa e conseguiram recuperar 67,5% de hidrocarbonetos. Naggar *et al* (2010) usaram vários solventes como nafta, querosene, n-heptano, tolueno, dicloreto de metileno, dicloreto de etileno, tolueno e éter dietílico para recuperar o óleo a partir da borra oleosa de petróleo , dentro das mesmas condições operacionais, tendo recuperação máxima de óleo variando de 80-97%, dependendo da razão borra/óleo e solvente utilizado, para maior a razão borra oleosa/solvente maior a eficiência de recuperação.

A UPGN é uma instalação industrial responsável pela separação das frações pesadas (propano e mais pesados) existentes no gás natural, do metano e etano, gerando GLP e gasolina natural (C₅+) (PETROBRAS, 2017). Coelho (2010), analisando propriedades físico-químicas do C₅⁺, mostrou a sua inviabilidade de emprego como gasolina, sendo possível seu aproveitamento para esse fim apenas através de misturas com outras naftas. Além disso, na maioria dos locais onde é produzido C₅⁺ no país, esta corrente não é utilizada diretamente, sendo simplesmente misturada ao petróleo. O autor destaca a possibilidade de utilização do mesmo como solvente para extração. Nesse contexto, o C₅⁺ produzido na UPGN do Tecarmo de Aracaju-SE foi o solvente escolhido para o presente trabalho.

No presente estudo, algumas das propriedades físico-químicas das borras oleosas de petróleo foram analisadas de diferentes fontes, como: fundos de tanques de armazenamento de

petróleo, fundo de separadores de produção, resíduos de poços, drenagem de vasos de produção, óleo sobrenadante do processo de flotação, resíduos de Caixa API, entre outros.

O desenvolvimento de uma rota tecnológica que possibilite o tratamento e a recuperação do óleo emulsionado na borra oleosa é o objetivo principal deste trabalho de dissertação. Trata-se de um sistema para extração líquido-líquido que utiliza como solvente um subproduto do próprio processo de produção do petróleo, a gasolina natural C_5^+ , extraída durante a recuperação do gás natural e pelo processo de decantação. Na busca de tal objetivo foi desenvolvida uma metodologia que resultasse em uma boa eficiência na recuperação do óleo, de modo a viabilizar sua aplicação na indústria.

São objetivos específicos a serem alcançados:

- ✓ Caracterização da borra oleosa produzida e água produzida da Petrobras na UO-SEAL/ATP-ST/OP-CP;
- ✓ Desenvolvimento de uma rota tecnológica que possibilite o tratamento e a recuperação do óleo emulsionado na borra oleosa da indústria do petróleo;
- ✓ Aplicação de um sistema para separação da borra (óleo e água) através do processo de extração líquido-líquido e decantação;
- ✓ Avaliação do efeito de parâmetros operacionais, tais como: temperatura, agitação e razão de extração;
- ✓ Avaliar o efeito da distribuição de tamanho de gotas na estabilidade da emulsão via determinação de DTG,

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A indústria do petróleo

O petróleo é formado pela modificação de matéria orgânica, restos vegetais e restos de animais marinhos, que aconteceu durante centenas de milhões de anos. O petróleo é em sua forma natural um líquido inflamável, viscoso, de odor característico, com várias cores, variando do castanho-claro ao preto. Entretanto, não há qualquer utilidade prática para o petróleo extraído da terra. O valor de mercado crescente ocorre graças à transformação do petróleo em produtos mais úteis, que são fabricados nas refinarias: gasolina, óleo diesel, asfalto, gás de cozinha etc. (DA SILVA et al., 2008).

Conforme citado por Thomas et al. (2004), o petróleo é um combustível fóssil, líquido oleoso, rico em hidrocarbonetos, principalmente alcanos. Esse combustível é encontrado no subsolo, não como uma espécie de rio subterrâneo ou camada líquida entre as rochas sólidas, mas sim impregnado nas rochas sedimentares, em profundidades que variam de poucos metros da superfície, chegando até mesmo a mais de 3 km abaixo da superfície, tanto em terra, quanto em terras submersas. Percebe-se neste conceito, características químicas e geológicas do petróleo e seu processo de formação, que são de suma importância para a produção do mesmo.

É a principal fonte de energia utilizada pela sociedade moderna, apesar de ser um recurso natural não renovável. A exploração, produção, transporte e consumo desse recurso geram impactos ao ambiente. Estes impactos afetam direta e indiretamente os seres vivos. Na etapa de exploração pode ocorrer, por exemplo, afogamento de espécies marinhas devido às ondas provenientes da sísmica, além de *blowout* na fase de perfuração. A etapa de produção e transporte, no mar, estão susceptíveis a acidentes com derramamento de óleo os quais causam danos catastróficos ao meio ambiente. Na etapa de consumo ocorre a liberação de gases provenientes da queima dos derivados do petróleo, sendo estes os principais responsáveis pelo agravamento do efeito estufa e conseqüentemente do aquecimento global. Outro fator relacionado à emissão de gases que contribuirão para o aumento do efeito estufa está relacionado às reservas do pré-sal, que possuem alta concentração de CO₂ (PETRÓLEO, 2012).

Esse combustível fóssil é um dos principais constituintes da economia do Brasil e do mundo. Ou seja, o petróleo é um recurso energético que é responsável por boa parte das divisas que integram a economia nacional. No contexto atual, ou seja, a partir do século XXI, com a descoberta e a produção do pré-sal a partir de 2008, o Brasil passou a apresentar um grande potencial de evolução econômica e aumento do produto interno bruto (PIB) fundamentado na passagem do papel de país produtor autossuficiente para o de produtor exportador. (MARTINS et al., 2015). Martins et al., (2015) enfatiza que a produção de petróleo como sendo uma fase constituinte da indústria petrolífera, a qual compreende a exploração, a terminação, a produção e o refino do mesmo. A produção de petróleo pode ocorrer em terra (*onshore*) e em mar (*offshore*). A produção de petróleo no Brasil cresceu de 750 m³/dia na época da criação da Petrobras para mais de 335.000 m³/dia no início de 2018, graças aos contínuos avanços tecnológicos de perfuração e produção, principalmente em águas profundas e explorações no pré-sal (PETROBRAS, 2018).

2.2 Impactos ambientais das atividades de exploração do petróleo

Os impactos ambientais decorrente da produção são marcantes das empresas de petróleo e gás. Portanto, existe uma especial preocupação quanto ao controle de indicadores ambientais relatados por grandes empresas do setor. Existem muitos entendimentos na literatura no que diz respeito ao conceito de desenvolvimento sustentável, existe um consenso compartilhado sobre três dimensões básicas: ambiental, social e econômico. A dimensão ambiental se relaciona com princípios de minimização do uso de recursos naturais, energia e substâncias perigosas e tóxicas. Além disso, a sociedade como um todo não deve afetar a natureza com impactos ambientais negativos e as empresas deveriam usar princípios de sustentabilidade ambiental em suas operações para minimizar a poluição, a degradação da natureza e outras condições que prejudicam a futura qualidade do meio ambiente para as próximas gerações (FRANK et al., 2016).

Segundo estudos realizados por Guimarães *et al.*, (2007), a indústria do petróleo é responsável por grande parte da geração de resíduos, resultando quase sempre em descartes que, muitas vezes, são lançados inadvertidamente no meio ambiente sem tratamento prévio, impactando o solo, a água e conseqüentemente o homem. Essa prática acarreta prejuízos econômicos e ambientais incalculáveis. Dentre estes resíduos, são citados os resíduos oleosos e viscosos formados durante as etapas de produção, transporte e refino de petróleo. Esses resíduos oleosos, denominados borras, são emulsões basicamente compostas por: óleo, água, sólidos grosseiros, agentes tensoativos e estabilizadores. Devido a sua composição extremamente variável, a borra de petróleo possui difícil reaproveitamento e sua disposição constitui um dos maiores problemas ambientais da indústria petroquímica.

Alshammari *et al.*, (2008) comentaram que a alta taxa de crescimento dos produtos petrolíferos que resultaram na geração dessa enorme quantidade de resíduos citada anteriormente por Guimarães *et al.*, (2007). O esgotamento dos recursos naturais reforça a necessidade de utilizar processos mais limpos. Assim, os resíduos são considerados ativos, no que diz respeito aos recursos e a sua gestão é de grande importância. O autor menciona também que as operações de refinaria são geralmente divididas em quatro categorias básicas: produção de combustível, subproduto em processamento, operações auxiliares e gestão resíduos. Muitos modelos matemáticos tem sido desenvolvidos para estudar o tratamento de resíduos perigosos por processos físicos, químicos e biológicos. Além da matemática, técnicas de programação tais como: programação linear, programação dinâmica e modelos de rede têm sido utilizados

para auxiliar na gestão dos aspectos logísticos, como encontrar a localização e o tamanho ideal das instalações e se tais resíduos são ou não classificados como perigosos.

Os resíduos de borras oleosas devem ser minimizados por meio da redução na fonte, reutilização ou reciclagem, conforme orienta a política dos 3 R's (redução, reutilização e reciclagem) oficializada na Agenda 21, a qual apresenta um planejamento estratégico para o século XXI, promovendo mecanismos de parcerias entre governos e sociedades, e fornecendo um guia para as ações governamentais que almejam o desenvolvimento protegendo o meio ambiente. A Agenda 21 é um planejamento do futuro com ações de curto, médio e longo prazo, apresentando um guia de ações concretas, com metas, recursos e responsabilidades definidas (GARCIA e LA ROVERE, 2011). Existem diferentes formas de classificar o petróleo. Uma delas seria definir o tipo pelos hidrocarbonetos presentes na mistura: petróleo parafínico, petróleo naftênico, petróleo aromático. Outra classificação muito utilizada se baseia na propriedade física da densidade do petróleo, o grau API, criado pelo American Petroleum Institute (API). As classificações apresentadas ajudam a traçar o perfil do petróleo que será direcionado para o refino nas refinarias. As características influenciam diretamente nos processos, que são ajustados de forma a obter o perfil de produção necessário para o atendimento do mercado (ANP,2018).

De acordo com Mariano (2005), o petróleo brasileiro está agrupado em dois conjuntos distintos: óleos com teor de hidrocarbonetos saturados acima de 55%, que apresentam valores de °API superiores a 29; e óleos com °API inferior a 29 e possuem uma composição em que os saturados estão abaixo de 55%, e ambos os teores de aromáticos e polares estão abaixo de 35%. Entre os hidrocarbonetos do petróleo, de um modo geral, a toxicidade dos compostos pesados é maior. Entretanto, na água, os efeitos tóxicos são maiores com os hidrocarbonetos mais leves, como parafinas de C12 a C14 pelo fato de serem mais solúveis. Da Silva (2013) explana que os metais pesados constituintes de borras oleosas são, também, agravantes na contaminação do solo e das águas. Ele relata que o Decreto no. 4.136, de 20 de fevereiro de 2002 dispõe sobre a especificação das sanções aplicáveis às infrações às regras de prevenção, controle e fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas do território nacional. A alta reatividade e a indestrutibilidade dos metais pesados são as principais características desses compostos tóxicos, e o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Esses podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais, acumulando-se em todos os organismos que fazem parte da cadeia alimentar do homem,

tornando-os tóxicos e perigosos. Os elementos químicos mais perigosos ao homem são o mercúrio, cádmio, chumbo, zinco, níquel, cobre, arsênio, cromo e cobalto(GIUSTI, 2009).

Alshammari *et al.*,(2008) no seus estudos de gestão de resíduos sólidos em refinarias de petróleo relatam que os sais presentes nas borras oleosas podem gerar alguns impactos ambientais como: a salinização, que é a degradação do solo, afetando a germinação e a densidade das culturas vegetais, bem como seu desenvolvimento vegetativo, reduzindo sua produtividade e nos casos mais sérios, acarretando em morte generalizada das plantas.

2.3 Etapas do processamento do petróleo

Os fluidos produzidos pelos campos de petróleo são óleo, gás e água, com presença de impurezas e são chamados de petróleo bruto. Por várias razões, é necessário instalar nas proximidades dos campos (marítimos ou terrestres) as unidades de processamento primário, com a finalidade de separar os fluidos, efetuar o tratamento e enviá-los especificados cada um a seu destino final (BRASIL *et al.*,2012). Todo sistema de produção de petróleo começa na cabeça do poço, por meio de um equipamento constituído por um conjunto de válvulas, denominado árvore de natal, cujo objetivo é controlar a produção dos fluidos. Nesse equipamento, ocorre a maior queda de pressão entre o reservatório e o primeiro vaso separador. Quando dois ou mais poços são alinhados para a mesma instalação de superfície é indicado o uso de um equipamento, conhecido como “*manifold de produção*”, que reúne todos os fluidos e equaliza a pressão de alimentação da instalação de processamento primário (BRASIL *et al.*,2012). O *manifold* de produção é o equipamento utilizado para convergir às linhas de fluxo dos poços, quando dois ou mais poços produzem para uma mesma unidade, além de combinar as vazões e pressões desses poços, e direcioná-los por uma única linha de fluxo para a entrada do primeiro separador de produção que será explicado no próximo tópico (SOUZA, 2010).Cada poço deve possuir a válvula de abertura regulável, chamada de choke para o ajuste do fluxo dos fluidos, de acordo com as características do reservatório, definições das equipes de medição, elevação e escoamento de petróleo, objetivando a otimização de sua produção. O ciclo do processo termina com a transferência de cada fluido separadamente especificado.

Conforme mostrado na Figura 1, os principais processos da unidade de processamento primário são: coleta, separação primária e atmosférica do óleo e gás natural, tratamento termoquímico e/ou eletrostático da emulsão, depuração do gás, dessulfurização do gás, compressão, desidratação do gás para transferência ou para injeção de *gás- lift*, Separação da água livre e da água emulsionada, tratamento da água por meio de hidrociclones e/ou flutuadores

para descarte ou reinjeção no reservatório, separação do óleo, tratamento e estabilização, bombeamento do óleo para transferência e recuperação do óleo não especificado.

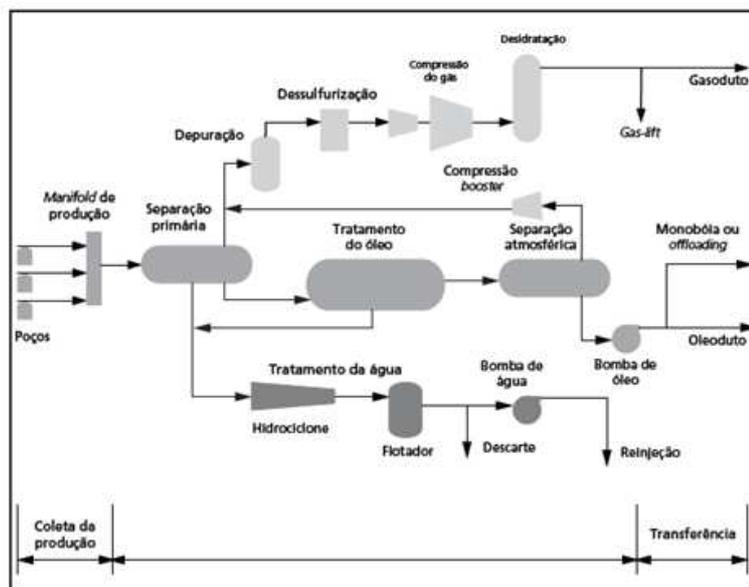


Figura 1— Diagrama simplificado de estação de processamento primário.

Fonte : (SOUZA,2010)

2.3.1 Separação do gás, óleo e água

O sistema de separação é composto por um conjunto que possui separadores de produção, onde a quantidade vai depender do projeto, um separador de teste, onde é apropriado (medido) a produção do poço específico e o separador atmosférico que possuem características construtivas e operacionais muito parecidas e por isso, podem ser conhecidos, resumidamente, como separador de produção típico que pode ser ou não utilizado (SOUZA, 2010). O vaso separador é o equipamento mais importante de uma Estação de Produção podendo apresentar-se como vaso separador gravitacional e vaso tratador de óleo (FREITAS *et al*, 2007). Sendo assim os mesmos efetuam a separação gás-líquido (separadores bifásicos) ou também a separação óleo, água e gás (separadores trifásicos). A depender do projeto da planta, podem ser distribuídos em série e em paralelo (SOUZA, 2010). A separação primária do gás é relativamente fácil, devido à grande diferença de densidade entre as fases líquida e gasosa, bastando uma fragmentação inicial dessas fases, seguida de um baixo tempo de separação.

Já a separação da água do óleo apresenta-se um pouco mais complexa, pois, embora ambos sejam imiscíveis, a presença de emulsificantes naturais no petróleo (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, entre outros) e a agitação a que são submetidos ao escoarem pelas tubulações

de produção promovem a dispersão de um fluido no outro, dando origem a emulsões do tipo água em óleo que são difíceis de serem “quebradas” Para esse objetivo, são projetados os vasos separadores gravitacionais, distribuídos em série e em paralelo pela planta de processamento (SOUZA, 2010). Os vasos separadores gravitacionais são equipamentos destinados à separação do gás natural e da água livre contida no petróleo. Nas plantas de processamento, costuma-se efetuar a separação da fase gasosa da fase líquida, denominada separação bifásica, não separando a água do óleo. Em algumas plantas de processamento mais complexas, os três fluidos são separados (gás, óleo e água livre), denominando-se separação trifásica (SOUZA, 2010).

A separação bifásica é a separação da fase gasosa da fase líquida, ou seja, o gás é separado do líquido, que corresponde ao óleo mais a água (SOUZA, 2010). A figura 2 apresenta de forma esquemática as seções internas de um vaso separador horizontal e bifásico onde ocorrem as várias etapas de separação gás/líquido.

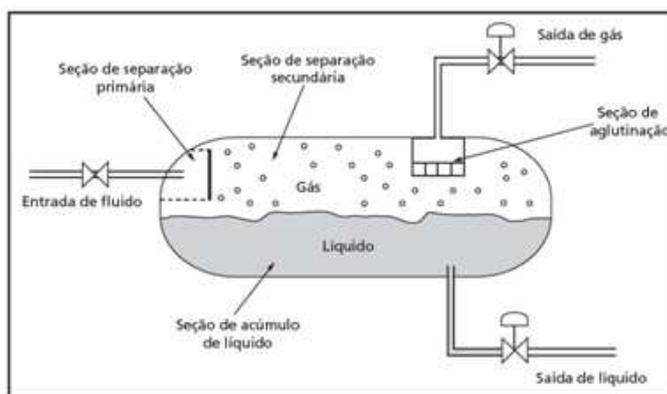


Figura 2- Esquema ilustrativo de um separador bifásico.

Fonte : (SOUZA,2010).

A separação trifásica consiste na separação de gás, óleo e água (GALP, 2017). Neste caso, a planta de processo já apresenta uma maior complexidade, possuindo permutadores de calor (petróleo x água quente), separadores de teste, separador trifásico, sistema de tratamento de água oleosa, medição e transferência de óleo por oleoduto, instalações para tratamento e aproveitamento do gás além de utilidades em geral (KUNERT, 2007). A Figura 3 apresenta um separador trifásico, dotado de câmara de acúmulo de óleo, sendo esta obtida através da instalação de uma placa vertedoura, com a finalidade de verter o óleo pela parte superior e separar a câmara da seção de acúmulo de líquido. É observado também válvulas controladoras de pressão e de níveis de óleo e interface, que, por meio de equipamentos eletropneumáticos,

fazem o controle do fluxo de saída dos fluidos e das variáveis de operação do vaso (pressão e níveis).

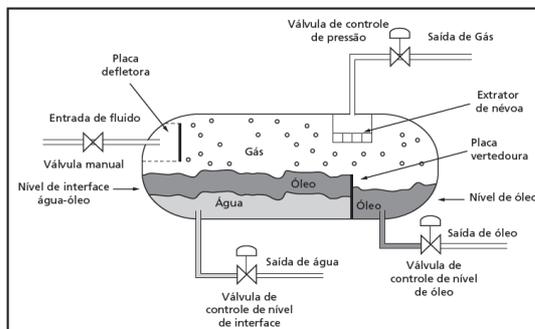


Figura 3- Esquema ilustrativo de um separador trifásico.

Fonte : (SOUZA,2010).

2.3.2 Tratamento do óleo

Os separadores de produção removem a água livre, porém, são incapazes de retirar do óleo efluente a água emulsionada, que necessita ser removida para atender às especificações de exportação. A função do tratamento de óleo é reduzir o teor de água emulsionada presente no petróleo de forma a adequá-lo as condições de recebimento das refinarias. Com a remoção da água, praticamente todos os sais e sedimentos nela presente também são removidos. São utilizados processos termoquímicos e elétricos que aumentem a velocidade de coalescência através da aplicação de um campo elétrico de alta voltagem na emulsão (geralmente 15.000 a 50.000 V), para induzir pólos de sinais contrários nas gotículas de água dispersas no óleo e criar uma força de atração entre elas (KUNERT, 2007; SOUZA, 2008; SOUZA, 2010). O armazenamento do óleo é realizado no sistema de tancagem, que representa a fase final do processo de produção (VIRGENS, 2010).

2.3.3 Tratamento da água produzida

O termo água produzida é empregado para se denominar a água carregada com o petróleo, seja ela proveniente da formação geológica (água de formação) ou água de injeção, oriunda de água re-injetada no reservatório em sistemas para recuperação secundária de petróleo (ARAGÃO JR, 2011). Amini *et al.*, (2012) definem em seu estudo que a água produzida é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida a superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos. Entre os aspectos da água produzida que merecem atenção estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Esses aspectos fazem com que o seu gerenciamento requeira cuidados específicos, não apenas

relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas também, os ambientais. Como consequência, o gerenciamento da mesma resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção.

A quantidade de água produzida associada aos hidrocarbonetos varia muito, podendo ultrapassar 90% em volume em campos maduros (THOMAS *et al.*, 2004). A composição da água produzida varia em função das características do reservatório, da idade dos poços produtores e dos métodos de recuperação utilizados (ARAGÃO JR, 2011). A água produzida pode estar na forma livre, ou seja, em uma fase diferente do petróleo, ou em uma mistura íntima com o petróleo, em uma fase emulsionada.

Teores de sais que variam de poucos mg/L a mais de 150.000 mg/L, podem ser encontrados na água produzida. Os principais íons presentes na mesma são: cloretos, sulfatos, cálcio, magnésio, bário, além de gases como, oxigênio, sulfeto de hidrogênio, gás carbônico e gás natural. Micro-organismos (bactérias, algas e fungos) também podem ser encontrados, sendo que alguns deles são dotados de metabolismo capaz de produzir substâncias de caráter corrosivo como o ácido sulfúrico (ARAGÃO JR, 2011). Sólidos provenientes da produção, associados a água produzida, são constituídos por uma alta variedade de compostos como sólidos da formação (areia, silte, argila, carbonatos), produtos de corrosão e incrustação, bactérias, ceras e asfaltenos (CIVIL *et al.*, 2013).

O H₂S pode estar presente naturalmente ou ser produzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Pode causar incrustação por sulfeto de ferro e ser tóxico, se inalado. O O₂ não é encontrado naturalmente na água produzida. Quando a água produzida é trazida a superfície, esse gás é incorporado a sua composição, o que pode causar problemas como torna-la corrosiva e produzir sólidos insolúveis, devido a reações de oxidação. O CO₂ pode estar presente naturalmente e pode ser corrosivo ou se precipitar como CaCO₃. A remoção de CO₂ e H₂S gera um aumento no pH, podendo gerar precipitados (STEWART & ARNOLD, 2009).

Civil *et al.*, (2013) relatam que usualmente a remoção de óleo, o destino final da água produzida tratada é o descarte ou a injeção em poços. Um dos processos mais utilizados é a flotação a ar em conjunto com a adição de produtos químicos desmulsificantes. Existem outros processos utilizados como: hidrociclones, coalescedores de leito e separadores gravitacionais. Entretanto, esses processos apresentam desvantagens, como o elevado tempo de residência requerido, a utilização de produtos químicos especiais e caros, a geração de resíduos sólidos e baixas eficiências, principalmente no caso de gotas com diâmetros na faixa de micrometros ou sub-micrometros. O tratamento primário tem início nos

tratadores de emulsão, de onde a água oleosa é direcionada para a unidade de flotação. No tanque flotor, a água fica em um contínuo processo de decantação natural. Através de um sifão que conecta o fundo do flotor com o tanque pulmão, apenas a água decantada é transferida. O óleo residual acumulado na superfície do flotor é recuperado para caixa API por meio de manobra operacional que se baseia na diferença de densidade das substâncias, enquanto que a água com menor teor óleo é encaminhada para o tanque pulmão. A Figura 4 representa um desenho esquemático do flotor, exemplificando a etapa relatada anteriormente.

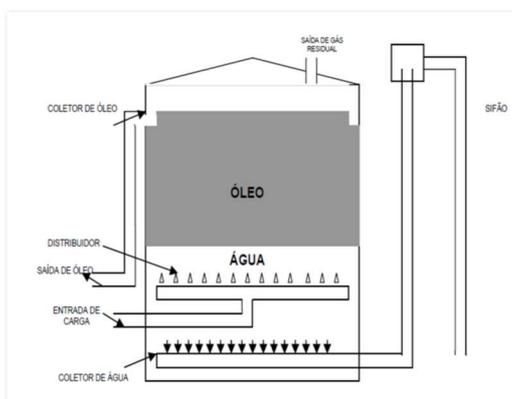


Figura 4- Esquema representativo do funcionamento de um tanque flotor.

Fonte: (RAMALHO E SILVA, 2006).

A água que sai desse processo passa por um processo de filtração, antes de ser injetada em poços ou descartada. O descarte deve ser realizado de modo a atender a legislação. No Brasil, o descarte deve atender a Resolução Conama no 393 (BRASIL, 2007). O principal parâmetro monitorado é o TOG, cujo valor permitido deve ser de 29 mg/L, para a média aritmética simples mensal, e 42 mg/L, para o valor máximo diário. Outra forma de descarte possível é a injeção da água produzida em reservatórios subterrâneos de água (armazenamento geológico).

2.4 Geração de resíduos oriundos do petróleo

2.4.1 A borra oleosa

A Associação Internacional para Conservação Ambiental da Indústria do Petróleo (*International Petroleum Industry Environmental Conservation Association –IPIECA*) identificou a origem dos principais resíduos oleosos da indústria de petróleo. Na Tabela 1, encontram-se as principais características das borras oleosas e local de formação das mesmas (DA SILVA, 2013).

Tabela 1- Características da borra oleosa de petróleo e suas respectivas origens.

Características das borras oleosas	Origens
Resíduos oleosos de limpeza de tanques de petróleo cru e derivados.	Tanques de armazenamento em refinarias. Ocorre maior geração de borras oleosas em tanques de petróleo cru e derivados escuros (óleos combustíveis, cimento asfálticos do petróleo, entre outros).
Resíduos oleosos de separadores de água e óleo (SAO).	Borras oleosas geradas nas instalações de tratamento de efluente.
Resíduos de limpeza de caixa de canaletas de tratamento de efluentes.	Borras oleosas provenientes dos equipamentos da estação de tratamento de efluentes, tais como flutuadores a ar dissolvido.
Resíduos oleosos salinos.	Borras oleosas geradas nas dessalgadoras (provenientes da dessalinização).
Resíduos de limpeza de equipamentos em geral.	Borras oleosas provenientes de limpeza de equipamentos, como: torre de destilação, unidades de craqueamento, hidrotreatamento, reforma catalítica, isomerização, alquilação, entre outros.
Resíduos de coque	Provenientes do processo de coqueamento retardado.

Fonte : (DA SILVA, 2013).

A literatura descreve que as borras oleosas da indústria do petróleo variam largamente na sua composição. São sistemas complexos que consistem em matéria oleosa, água e componentes sólidos (areia, argila, silte, etc.). A proporção desses componentes varia em limites extremamente amplos, dependendo do tipo de petróleo bruto, do arranjo de processamento, dos equipamentos e reagentes utilizados no tratamento de águas residuais. Em geral, podem ser definidas como resíduos oleosos pesados com teor médio (% em peso) de 10 - 56% de óleo, 30 - 85% de água e 13 - 46% de partículas (E. A. MAZLOVA; MESHCHERYAKOV, 1999).

A borra oleosa é uma complexa mistura constituída tipicamente por óleo (30-50%), água (30-50%) e sólidos (10-12%) com variada composição (ZHENG *et al.*, 2012). Diya Uddeen *et al* (2011) relatam que as borras de petróleo formam mistura complexa de emulsão água / óleo (A/O) e partículas sólidas, contendo tipicamente cerca de 30% de óleo, 40% de água e 30% de sólidos, em massa. Encontraram em seu estudo 49% de óleo, 30% de água e 21% de sólidos analisando as composições das lamas de esgoto de petróleo (LEP) e 30% de óleo, 18% de água e 52% de sólidos amostras de óleo de fundo de tanque(OFT). Foram também analisados as composições de saturados, aromáticas, resinas e asfaltenos (SARA), onde os valores são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Composições de saturados, aromáticas, resinas e asfaltenos (SARA) - Lodo de esgoto de petróleo (LEP) e lodo de fundo de tanque de óleo (OFT).

Componentes	LEP(%)	OFT(%)
SARA		
Saturados	43	37
Aromáticos	31	35
Resinas	12	19
Asfaltenos	14	9

Fonte : Diya Uddeen et al (2011).

A formação da borra oleosa reduz o volume efetivo de armazenamento dos tanques e também acelera a erosão. A camada acumulada na parte inferior do tanque pode ficar mais tempo depositada (PEREIRA *et al.*, 2014). Caso a retirada não ocorra regularmente, a borra acumulada provavelmente aumentará em altura e será misturada com o petróleo bruto, podendo danificar os processos adicionais (PAZOKI; HASANIDARABADI, 2017).

A Petrobras produziu 2,1 milhões de barris de petróleo por dia (bpd) estima-se que o volume de borra gerado sobre essa carga refinada seja em torno de 2.940 t/dia (PETROBRAS, 2014). Com a expansão das refinarias no Brasil e o pré-sal nas próximas duas décadas, esse volume pode chegar a 8.190 t/dia (CRISTINA; MUNIZ, 2014).

No estudo de soluções tecnológicas para tratamento das borras oleosas, Da Silva *et al.*, (2012) mostraram as estimativas das borras oleosas geradas nas refinarias brasileiras. Destacam que as refinarias do Brasil tem capacidade de refino de 332.703 m³/d, capacidade de processamento de 287.106 m³/d, em que consta a geração de resíduos de acordo com a produção da mesma, principalmente em fundo de tanques, desanilizadores e vasos de pressão, onde os

valores de 0,1% , 0,5%,1,5 % é a relação mais otimista, mais realista e mais pessimista, 287, 1436 e 4307 m³/d respectivamente. Estes dados reforçam a necessidade de metodologia para o tratamento das borras oleosas que levem em consideração particularidades de cada unidade de refino (DA SILVA *et al.*, 2012).

No estudo de Jasmine e Mukherji (2015) relacionado a resíduo de borra oleosa de petróleo obtido de uma refinaria na Índia, a mesma continha 10 a 11% de óleo associado com partículas finas. Junto com Fe, Ca e Mg vários elementos tóxicos foram associados com os sólidos da lama (Pb, Mn, Cu, Zn, As, Bi, Cd, Cr, Co, Ni e V). O óleo continha 41-56% de asfaltenos e os maltenos $49 \pm 4\%$, $42 \pm 2\%$ e $4 \pm 2\%$, frações alifáticas, aromáticas e polares, respectivamente. Conhecida como um material energético potencial e podendo ser usado como combustível para fornos de cimento, matéria-prima de destilação bruta e matéria-prima de coque. No entanto, as borras de petróleo contêm muitas espécies tóxicas como : Benzeno, tolueno, etil-benzeno, xileno, aromático policíclico hidrocarbonetos e metais pesados (HUANG *et al.*, 2014).

Pazoki e Hasanidarabadi (2017) e Wang *et al* (2012) destacam em seus estudos a grande quantidade de borras oleosas geradas em grandes potências como Estados Unidos e China. Uma média de 30.000 toneladas de borra oleosa de petróleo são produzidas anualmente nos Estados Unidos. De acordo com relatórios da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), anualmente, a China produz 3 milhões de toneladas de borra oleosa de petróleo por refino . Os relatórios indicam que 1 tonelada de borra oleosa de petróleo é produzida a partir de 500 toneladas de petróleo bruto.

É também relatado que mais de 60 milhões de toneladas de borra oleosa são produzidas anualmente e estima-se que mais de 1 bilhão de toneladas delas são acumuladas em todo o mundo (HU *et al.*, 2013). São geralmente substâncias valiosas, que podem produzir capacidade energética de 3900 kcal/Kg (HOU *et al.*, 2013). Pazoki e Hasanidarabadi (2017) descata as problemáticas relacionadas ao grande valor desses resíduos gerados no mundo, seu gerenciamento e os impactos ambientais.

Huang *et al.*, (2014) destacam ainda que como o segundo maior consumidor de petróleo bruto no mundo, mais de 1.000.000 ton de borra de petróleo são gerados anualmente na China. Portanto é de fundamental importância desenvolver tecnologias para tratamento de tais resíduos. Nos últimos anos, muitas tecnologias foram desenvolvidas para recuperar hidrocarbonetos do petróleo presente nas borras oleosas destacando : métodos mecânicos (por exemplo, centrifugação), métodos químicos (por exemplo, extração com solvente) e métodos

biológicos (por exemplo, remediação microbiana) (HUANG *et al.*, 2014;DIYA 'UDDEEN *et al* 2011).

2.4.2 Tratamento e disposição final da borra oleosa

O tratamento de resíduos oleosos é necessário para evitar a contaminação do solo, proteger a qualidade da água superficial e subterrânea e reservas estratégicas para o abastecimento público e desenvolvimento sustentável. Muitos processos físicos, físico-químicos e processos biológicos estão disponíveis na literatura para tratar das borras oleosas, tais como: aterro; incineração; co-processamento, fornos, liquefação em micro-ondas, centrifugação, destilações destrutivas, conversão de baixa temperatura; plasma térmico; incorporação em materiais cerâmicos; desenvolvimento da impermeabilização de materiais; encapsulamento; biodegradação em landfarming, biopilhas e biorreatores(DA SILVA *et al* ., 2012).

Hu *et al.*, (2013), destacam que muitos métodos têm sido investigados para lidar com o tratamento das borras oleosas de petróleo, seja através da recuperação de petróleo ou eliminação das lamas. Para recuperação destacam-se: extração por solvente, centrifugação, surfactante, congelamento/descongelamento, pirólise, irradiação por micro-ondas, irradiação por ultra-som, métodos eletrocinéticos e flotação. Para métodos de eliminação da borra oleosa temos: incineração, oxidação, biodegradação, solidificação/estabilização. Sendo que para biodegradação dividi-se em :tratamento da terra, biopilha/compostagem e biodigestores(bioslurry). Reconheceu-se que nenhum processo específico pode ser considerado uma vertente única, pois cada método está associado a diferentes vantagens e limitações. Os esforços futuros devem centrar-se na melhoria das tecnologias atuais e cumprimento de regulamentações e normas existentes (HU *et al.*, 2013).

2.4.3 Principais processos

Os processos biológicos de tratamento de resíduos ou solos contendo hidrocarbonetos de petróleo geralmente envolvem a criação de condições no meio (sólido ou semi-sólido), que possibilite o crescimento de microrganismos capazes de utilizar esses compostos como fonte de carbono e/ou energia e facilitar a conversão dos mesmos em biomassa, dióxido de carbono e água. Os principais processos biológicos são: Biopilha, Landfarming e Reator de Lama (FERREIRA *et al.*, 2013).Os processos físico-químicos de tratamento constituem uma vasta

gama de tecnologias, que incluem desde processos de separação, extração e transferência de fases, imobilização e reações químicas.

Os processos normalmente são aplicados em diversos arranjos de forma sequencial, tanto na etapa de condicionamento de resíduos ou solos para posterior tratamento, como no tratamento de sub-produtos gerados no tratamento. Os principais processos físico-químicos são: centrifugação, lavagem, oxidação, solidificação, estabilização, SGN, extração por solvente e separação gravitacional. Nesse trabalho foram enfatizados processos centrífugos, separação gravitacional e extração por solvente (FERREIRA *et al.*, 2013).

A centrifugação tem sido amplamente aplicada a borras oleosas em campo, embora poucas literaturas acadêmicas tenham sido relatadas nos últimos anos. Utiliza um equipamento especial de rotação de alta velocidade para gerar uma força centrífuga que pode separar os componentes com diferentes densidades (tais como água, sólidos, óleo e misturas em lamas oleosas) num curto espaço de tempo. Para otimizar o desempenho da centrifugação e reduzir o consumo de energia, a viscosidade das lamas oleosas necessita ser reduzida através de pré-tratamento, tais como a adição de solventes orgânicos, desmulsificantes, tensoativos, a injeção de vapor e aquecimento direto (HU *et al.*, 2013). Esta técnica é bastante promissora e não requer uma grande espaço para o equipamento (DA SILVA *et al.*, 2012).

A Figura 5 representa um processo de utilização de centrifugação para tratamento da borra oleosa. A mesma é primeiramente misturada com o agente desmulsionante ou outros condicionadores químicos. A mistura é então tratada por vapor num tanque de pré-tratamento para reduzir a sua viscosidade. A borra menos viscosa é misturada com água a uma certa lama de água para centrifugação de alta velocidade. Após centrifugação, a água contendo alta concentração de PHCs é drenada para tratamento de águas residuais e o óleo separado (contendo água e sólidos) é enviado para um separador gravimétrico para obter o óleo recuperado. A água separada é enviada para tratamento de águas residuais. Os sedimentos de centrifugação e separador são recolhidos como resíduos sólidos (HU *et al.*, 2013).

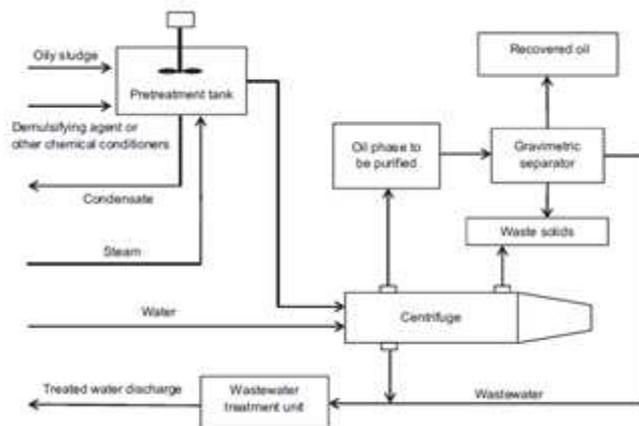


Figura 5 - Representação esquemática da centrifugação utilizada no tratamento da borra oleosa.

Fonte : (HU et al., 2013).

Ferreira *et al* (2013) relatam que separação gravitacional é processo aplicável a solos e resíduos, que explora as diferenças de densidade entre partículas. Podem ser utilizados, para peneiras vibratórias, caixas separadoras, ciclones, hidrociclones e centrífugas. Visa à redução de volume para tratamento ou disposição final, seu monitoramento é realizado pela eficiência de separação de fases. Na extração por solvente o solo ou o resíduo é misturado a um solvente, para extração da fase orgânica e posterior separação/recuperação. A disposição da fase sólida deverá ser feita após a avaliação. A eficiência é avaliada pela remoção dos contaminantes e separação de fases.

Os tratamentos térmicos constituem processos mais rápidos de destruição da contaminação, embora envolvam custos elevados, à exceção das aplicações in situ. O custo é resultado de gastos com energia, equipamentos e custos de capital. Envolvem a aplicação de calor para aumento de volatilidade, queima, decomposição, destruição ou imobilização de contaminantes. Podem ainda ser subdivididas em processos de separação (desorção térmica, extração por vapor e conversão térmica à baixa temperatura), processos de destruição (incineração e pirólise), processos de imobilização (plasma) ou processos combinados (co-processamento) com reaproveitamento energético e reutilização (FERREIRA *et al.*, 2013).

Em destaque a pirólise trata-se da decomposição térmica de materiais orgânicos em temperaturas elevadas (500 a 1000°C) em um ambiente inerte. Isto é diferente da gaseificação que transforma materiais orgânicos em gás combustível ou gás de síntese com a existência de 20-40% de oxigênio (FONTS *et al.*, 2012).

2.4.4 Comparação dos métodos de recuperação e eliminação

As Tabelas 3 e 4 mostram o comparativo dos métodos de recuperação e eliminação da borra oleosa de petróleo, destacando as vantagens e desvantagens de cada método, assim como tempo de duração de processamento, eficiência, custo e subprodutos formados. Hu *et al.*, (2013) relatam que a extração por solvente é uma técnica de fácil aplicação, rápida e eficiente. As principais desvantagens estão relacionadas ao grande quantitativo de solventes orgânicos utilizados e alto custo de implantação. Já o método da centrifugação é também ponderado como de fácil aplicação, rápido e eficiente, com alto rendimento e sem necessidade de adição química. Destacam ainda que a pirólise se apresenta como uma técnica rápida e eficiente, óleo recuperado pode ser atualizado e possui grande capacidade de tratamento. Entretanto apresenta alto custo de investimento de capital, manutenção, custo operacional elevado, alto consumo de energia e não é adequado para borras com elevado teor de umidade.

Tabela 3- Comparação dos métodos de recuperação de borras oleosas de petróleo

Método	Tipo	Status	Eficiência	Duração	Custo
Extração por solvente	1	F	C-D	B-A	A
Centrifugação	2	F	C-D	B-A	A
Recup. óleo reforçada com surfactante	3	F	B	B-A	A
Congelamento/ Descongelação	4	L	C	-	A
Pirólise	5	F	C-D	B-A	A
Irradiação por Micro-ondas	6	F	A	-	A
Eletrocínético	7	L	C	-	A
Irradiação por ultra-som	8	L	C-B	-	A
Flotação	9	L	C	-	A

Legenda

a) F, Escala de campo; L, escala de laboratório.

b) Eficiência (oil recovery rate) A: >90%; B: 75–90%; C: 50–75%; D: <50%.

c) Custo (US\$/m³) A: >200; B: 100–200; C: 50–100; D: <50; –: desconhecido

d) Duração do tratamento A: <1–2 dias; B: 1–6 meses C: 6–12 meses; D: 1–2 anos

Fonte: (HU *et al.*, 2013)

Tabela 4-Comparação dos métodos de eliminação de borras oleosas de petróleo.

Método	Tipo	Status	Eficiência	Duração	Custo
Incineração	1	F	A	A	A
Estabilização / Solidificação	2	L	A	B	B
Oxidação	3	L	A	A	A
Landfarming	4	F	B	D-C	D-C
Landfill	5	F	B	C	D-C
Biopilha / compostagem	6	F	B	D-C	C-B
Bioslurry	7	L	A	C-B	C-B

Legenda

a) F, Escala de campo; L, escala de laboratório.

b) Eficiência (oil recovery rate) A: >90%; B: 75–90%; C: 50–75%; D: <50%.

c) Custo (US\$/m³) A: >200; B: 100–200; C: 50–100; D: <50; –: desconhecido

d) Duração do tratamento A: <1–2 dias; B: 1–6 meses C: 6–12 meses; D: 1–2 anos

Fonte: (HU *et al.*, 2013)

2.4.5 Solvente C5+

A fração C5+ é um produto resultante do processamento do gás natural. É rica em hidrocarbonetos saturados da faixa do pentano ao heptano, apresentando características semelhantes a nafta petroquímica. Na maioria dos locais onde é produzida no país, esta corrente não é utilizada diretamente, sendo simplesmente misturada ao petróleo. Seu valor como matéria-prima petroquímica só é resgatado quando o petróleo, no qual foi adicionado, é submetido à destilação nas refinarias. Com o aumento da produção e do processamento de gás natural projetado para os próximos anos, o volume desta corrente deve aumentar de forma significativa, bem como o interesse em seu beneficiamento (TOLEDO *et al.*, 2008).

Coelho (2010) realizou caracterização do C5+ coletado na UPGN da Petrobras de Alagoas por cromatografia, sendo que a partir dos resultados foi possível calcular o PONA (teor de hidrocarbonetos parafínicos, olefinicos, naftênicos e aromáticos) do C5+. A Tabela 5 mostra a caracterização.

Tabela 5-Cromatografia da corrente de C5+ (%mol).

Componentes	A1	A2	A3	Média	Desvio Padrão
n-Butano	0,138	0,171	0,081	0,130	±0,046
iso-Pentano	27,312	27,535	25,565	26,804	±1,079
n-Pentano	27,704	26,933	27,502	27,380	±0,400
2,2 dimetil butano	0,700	0,672	0,714	0,695	±0,021
2,3 dimetil butano	9,711	9,648	10,110	9,823	±0,251
3 – metil pentano	3,870	3,866	4,023	3,920	±0,090
n- Hexano	12,060	11,873	12,407	12,113	±0,271
Ciclo hexano	1,667	1,802	1,781	1,750	±0,073
Metil ciclo pentano	3,865	4,024	4,106	3,998	±0,123
Metil hexano	1,911	1,957	1,985	1,951	±0,037
n-Heptano	5,745	5,865	6,037	5,882	±0,147
n-Octano	1,203	1,260	1,269	1,244	±0,036
metil Octano	2,705	2,872	2,874	2,817	±0,097
n- Decano	0,038	0,042	0,037	0,039	±0,003
n-Undecano	0,645	0,707	0,692	0,681	±0,032
n-Dodecano	0,098	0,104	0,149	0,117	±0,028
Total	100	100	100	100	

Fonte: (COELHO,2010)

2.4.6 Extração por solvente

Conforme relatado no artigo de HU *et al.*, (2013) a extração de solventes tem sido amplamente utilizada para a remoção de compostos orgânicos não voláteis de resíduos oleosos. Mistura de resíduos oleosos com solvente em proporções desejadas, miscibilidade completa, ocasionam recuperação do óleo presente na borra, enquanto a água, partículas sólidas e as impurezas carbonosas são rejeitadas pelo solvente da extração. O solvente e mistura de óleo após processo é enviada para separação do óleo do solvente (AL-ZAHRANI; PUTRA, 2013).

Nesse mesmo estudo Al-Zahrani e Putra (2013) relataram que a regeneração do óleo lubrificante utilizando como técnica a extração é amplamente conhecida como mais barata e

mais eficiente. Eles utilizaram vários solventes para o tratamento da borra oleosa de petróleo a exemplo do metil-etil-cetona, 2-propanol, 1-Butanol, tricloro-trifluoroetano e tricloro-Fluorometano, obtendo diferentes eficiências de recuperação.

Paranhos *et al.*, (2005) usaram terebintina como solvente para extração do óleo e descobriram que o óleo extraído representava 13-53% da massa original da borra oleosa. Foi relatado por Zubaidy e Abouelnasr (2010), em estudo de recuperação de resíduos combustível de borras oleosas utilizando solvente, que a extração das borras oleosas pode ser realizada utilizando os solventes metil-etil-cetona (MEK) e o condensado de gás liquefeito de petróleo (LPGC).

Zubaidy e Abouelnasr, (2010) compararam os efeitos dos solventes orgânicos mencionados acima e descobriram que, com uma relação solvente/borra oleosa de 4/1, possuem a melhor taxa de recuperação de óleo de 39% e 32% obtida por MEK e LPGC por extração, respectivamente. A Figura 6 mostra de forma direta o comparativo dos solventes utilizados e suas eficiências.

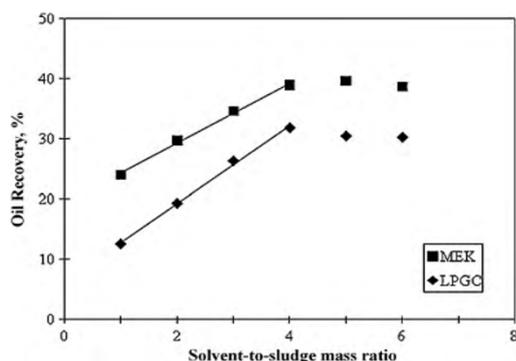


Figura 6- Percentual de recuperação de óleo utilizando MEK e LPGC.

Fonte: ZUBAIDY e ABOUELNASR, (2010).

Outros autores como Ávila-Chávez *et al.*, (2007), Paranhos Gazineu *et al.*, (2005) e Taiwo *et al.* (2009) estudaram o comportamento do solvente para extração de óleo das borras oleosas. Ávila-Chávez *et al.*, (2007) utilizaram um aparelho de extração de fluido supercrítico (SFE) de recirculação de solvente, feito sob encomenda, para estudar a extração de hidrocarbonetos de uma borra proveniente de fundo de tanque de petróleo bruto com etano supercrítico. As experiências de SFE foram realizadas variando a pressão (10 MPa e 17,20 MPa) e a temperatura (35°C e 65°C). O rendimento da fração de hidrocarboneto extraído aumentou com o aumento da pressão de extração a temperatura constante, e diminuiu com o aumento da temperatura de extração a pressão constante. O rendimento máximo de extração foi obtido nas condições de pressão e temperatura que conduzem à maior densidade de solvente. A

fração de hidrocarboneto extraído foi um líquido significativamente melhorado em relação a hidrocarbonetos da borra de fundo de tanque original não tratado.

Ávila-Chávez et al., (2007) utilizaram o etano supercrítico e diclorometano para extrair hidrocarbonetos do petróleo de óleo lubrificante. Da extração de 16% a 55% de óleo foram recuperados utilizando etanol supercrítico e aproximadamente 50% para o diclorometano. O óleo recuperado da extração de etano supercrítico foi hidrocarbonetos saturados, seguido por compostos aromáticos e menos de 5% em massa de compostos polares.

No artigo de Taiwo e Otolurin, (2009) o hexano e xileno utilizados mostraram potencial para recuperar hidrocarbonetos de petróleo de borra oleosa à base de água. Eles conseguiram recuperar 67,5% de Hidrocarbonetos. A análise por cromatografia gasosa indicou que a maioria dos hidrocarbonetos recuperados estavam na gama de C₉-C₂₅. Naggar *et al* (2010) utilizaram vários solventes como: nafta, querosene, n-heptano, tolueno, dicloreto de metileno, dicloreto de etileno, tolueno e éter dietílico para recuperar o óleo a partir da borra oleosa de petróleo semi-seco, dentro das mesmas condições operacionais. Na razão borra/solvente de 1:5 por exemplo o n-heptano e eter-dietílico apresentaram menor eficiência de recuperação, conforme evidenciado na Tabela 6.

Tabela 6 - Estudo da recuperação de hidrocarbonetos de borras oleosas semi-sólidas em vários volumes dos solventes.

Borra:Solvente	Tipos de solventes - Recuperação (%)						
	NHE	T	DCM	DCE	ED	CN	CQ
1:2	55,59	67,85	69,20	69,68	59,99	78,03	80,97
1:3	65,92	83,00	80,70	87,60	73,77	90,8	92,00
1:4	77,60	91,00	89,60	95,92	83,00	97,09	97,20
1:5	85,20	95,68	95,32	95,92	91,00	97,09	97,20
1:6	90,75	95,68	95,32	-	95,06	-	-
1:7	94,26	-	-	-	95,06	-	-
1:8	94,26	-	-	-	-	-	-

Nota : Dicloreto de metileno (DCM), Dicloreto de etileno (DCE), Eter dietílico (ED), Corte de Nafta (CN), Corte de querosene (CQ), N-Heptano (NHE), Tolueno (T).

Fonte: Naggar et al (2010).

Pazoki e Hasanidarabadi (2017), em sua pesquisa sobre as booras de petróleo acumuladas da Ilha Sirri analisaram a eficiência do solvente polar metil-etil-cetona (MEK) na extração para separar o óleo da borra oleosa mostrando resultado cerca de 99,8% de óleo recuperado na borra. O Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) em parceria como uma empresa do setor industrial de tratamento de borras oleosas de petróleo, desenvolveram a

tecnologia conhecida por tratamento térmico de resíduos e materiais multifásicos. Foi implantado no campo de Carmópolis, com a capacidade para processar 500 kg borra/h. Seu sistema compreende uma série de processos em que os resíduos gerados na extração de petróleo são submetidos a temperaturas que chegam a 700 °C no processo de pirólise.

Com isso, em um processo de ciclo fechado, consegue-se recuperar 99% do óleo existente na borra, obtendo-se óleo de qualidade que é enviado para refino enquanto o sólido é transformado em elemento inerte que pode ser descartado na natureza sem prejuízos ao meio ambiente e sem corresponsabilidade agregada (PETROBRAS, 2017). As limitações para o desenvolvimento de um tratamento simples e eficiente apresentam-se pelo fato da borra oleosa apresentar uma composição bastante variada e por formar emulsões estáveis, cuja separação água-óleo constitui uma etapa complexa.

Santos (2009), estudou em seu trabalho de conclusão de curso de engenharia química da Universidade Federal de Sergipe, o tratamento de borras oleosas produzidas pela indústria do petróleo com c5+ e utilizou o sistema misturador-decantador (*Mixer-Settler*) montado no laboratório para simular o processo de tratamento, os resultados obtidos mostraram resultados satisfatórios, visto que processo proposto apresentou eficiência média de aproximadamente 99,7% com um teor médio de água e sedimentos de 0,1%.

2.5 Teoria das emulsões

Pesquisadores como Franzol et al., (2015), Pereira e Garcia ., (2015), Fortuny et al., (2007), Sjöblom, (2006), Liang et al., (2017), Kilpatrick, (2012), Santos et al., (2017) estudaram o processo de emulsão em suas pesquisas, informações sobre suas composições, tipos de emulsões, presença dos tensoativos naturais e estabilidade das mesmas. Emulsões são definidas como um sistema polifásico, no qual se encontra uma fase fragmentada (fase dispersa) dentro de uma outra (fase contínua). O comportamento de uma emulsão depende fortemente do tamanho dos fragmentos da fase dispersa, sejam eles bolhas ou gotículas. Em uma emulsão, uma fase líquida (descontínua ou interna) é estabilizada em outra fase líquida (contínua ou externa) pela ação de um emulsionante. A noção de estabilidade em emulsões é dada por meio do tempo necessário para o início visual de separação de fases e pode levar de alguns minutos a alguns anos (FRANZOL et al., 2015).

As emulsões são definidas também como uma mistura de dois líquidos imiscíveis como uma solução descontínua. As gotas de líquido estão dispersas na outra fase contínua. Estes sistemas termodinamicamente instáveis têm sido amplamente presente nas indústrias químicas, alimentares e industriais de manufatura (LIANG *et al.*, 2017).

A Figura 7 mostra de maneira representativa uma gota de água de uma emulsão de petróleo do tipo A/O e O/A. Observa-se que a gota apresenta moléculas de emulsificantes adsorvidas em sua superfície, dando origem a um filme interfacial que a reveste e protege.

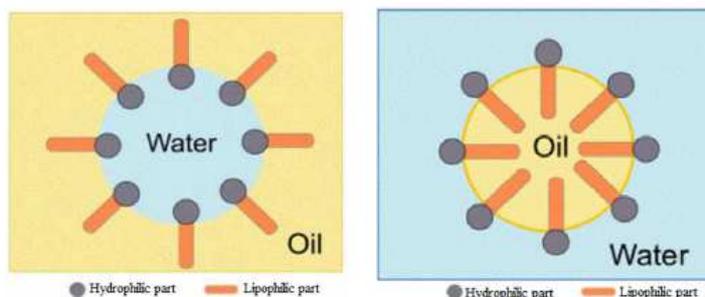


Figura 7- Representação de uma gota de água de uma emulsão do tipo A/O e O/A.

Fonte:(WONG *et al.* , 2015)

Na indústria de petróleo bruto, as emulsões de A/O podem ser encontradas em quase todos os processos de produção e recuperação de petróleo. Essas emulsões aumentam a viscosidade do petróleo bruto e afetam as operações de fluxo, levando a considerar perdas econômicas durante a recuperação, tratamento e transporte de petróleo bruto (MARIATH *et al.*, 2018). As emulsões de água em óleo (A/O) também aumentam a corrosão (por causa da inclusão de sal e salmoura no petróleo), reduzem o rendimento do tratamento e podem ocasionar falhas nos equipamentos. Compreender suas causas, tanto física quanto química e prever a sua formação e como mitigá-los são, portanto, objetivos na indústria do petróleo.

Há uma série de diferentes mecanismos físico-químicos em que as emulsões de petróleo são estabilizadas (KILPATRICK, 2012). Alves,(2017) constataram que existem três condições básicas necessárias para a formação de emulsões: dois líquidos imiscíveis ou mutualmente insolúveis; agitação suficiente para que haja uma dispersão de um líquido em outro; um agente emulsificante ou uma combinação de emulsificantes. Na indústria de petróleo estas etapas são encontradas nas seguintes situações: os líquidos imiscíveis são a água e o óleo, a agitação para o processo de emulsificação ocorre desde a passagem do fluido para a base do poço, em seguida pelo escoamento ao longo da coluna de produção até a chegada deste sistema na superfície para o tratamento primário, os agentes emulsificantes responsáveis pela estabilização se encontram nos componentes naturais do petróleo (tensoativos), especialmente os asfaltenos.

2.5.1 Fatores que interferem na estabilidade das emulsões

Os fatores que interferem na estabilidade de uma emulsão são o tamanho das gotículas dispersas, as concentrações de partículas sólidas, a temperatura, o tipo de emulsificante utilizado e sua concentração e a razão de volumes entre fase dispersa e fase contínua (PAULIN, 2013). O tamanho das gotas formadas na emulsão e sua distribuição dependem de vários fatores, entre eles o grau de cisalhamento e de propriedades características do petróleo. Fica evidente que quanto maior a taxa de cisalhamento que a emulsão for submetida, menor será o tamanho das gotículas formadas (PAULIN, 2013). O tamanho das gotículas é um dos fatores que determina a resistência ao tratamento de quebra de emulsões. De maneira geral quanto menores as gotas dispersas na emulsão A/O mais difícil de fazer a separação das fases. É considerada uma emulsão grosseira quando as gotículas estão na faixa de tamanho de 100 a 1000 μm , uma emulsão entre 20 a 100 μm apresenta pouca resistência ao tratamento e uma entre 0,5 e 20 μm é considerada estável e de difícil separação (SILVA *et al.*, 2013).

Alves (2017) mostra que é possível observar que emulsões com tamanho de gotas média abaixo de 10 μm implicam em emulsões mais estáveis, necessitando assim de processos e métodos mais abrangentes para realizar a separação entre as fases. Já para a faixa maior que 10 μm apresentam emulsões meso-estáveis ou instáveis, facilitando a separação, a Figura 8 descreve esse processo.

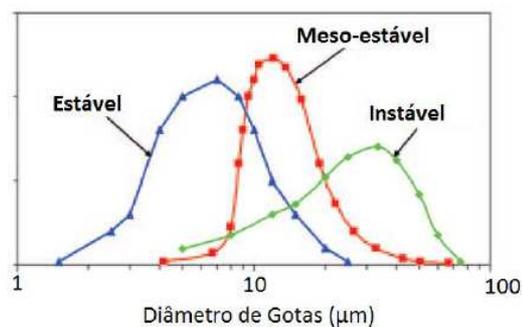


Figura 8- Curvas de distribuição do tamanho de gotas (Adaptado de ALVES, 2017)

O conjunto de equipamentos dispostos nas plantas de processamento industriais possuem limitações quanto ao tamanho de gotas para a desestabilização eficiente de emulsões água/óleo. Os separadores gravitacionais tratam emulsões com gotas de 100 μm de tamanho mínimo. Os tratadores equipados com placas coalescedoras são utilizados para processar emulsões com tamanho de gotas acima de 30 μm . Já os hidrociclones são empregados para

desestabilizar emulsões com gotas medindo a partir de 15 μm , e as centrífugas, por sua vez, 10 μm (STEWART e ARNOLD, 2009).

Dessa forma, para quebrar emulsões com gotas de fase dispersa muito pequenas, é necessária a aplicação de maneira combinada de três técnicas pouco vantajosas ambiental, operacional e economicamente: a adição de grandes quantidades de desemulsificantes químicos (tratamento químico), aquecimento a temperaturas elevadas (tratamento térmico) e longos tempos de residência nos tratadores (separação gravitacional). Além disso, para se atingir os parâmetros requeridos pela refinaria – teor de água menor que 1% – pode ser indispensável ainda o uso de processos avançados de separação, baseados na separação centrífuga, ciclônica ou eletrostática (SANTOS, 2013).

As partículas sólidas com tamanho inferior que as gotículas emulsionadas, quando presentes na interface, ou seja, somente as partículas que forem parte hidrofílica e parte lipofílica interferem positivamente na estabilização, como as resinas e os asfaltenos (KOKAL, 2005). Os sólidos encontrados em petróleo geralmente são oriundos de asfaltenos, resinas, parafinas, areia de formação, argila, incrustações minerais e produtos de corrosão. (PAULIN, 2013)

O volume da fase dispersa afeta a probabilidade de coalescência. Assim quanto maior a quantidade de gotículas mais provável será a ocorrência de colisões. Portanto pode haver diminuição da estabilidade de emulsões aumentando o teor de água, mas, acima da concentração de saturação que será própria para cada tipo de petróleo, não haverá mais incorporação de água no petróleo e está água ficará como água livre (SILVA *et al.*, 2013).

Al-Yaari *et al.*, (2014) relatam outros fatores influenciam na estabilidade das emulsões. A salinidade desempenha um papel importante na estabilidade, aumentando a salinidade de 5 a 20.000 ppm a emulsão O/A levou um aumento da estabilidade e um aumento adicional > 20 000 ppm reduziu significativamente a estabilidade e resultou em inversão de emulsão. Inversamente, um melhoria da estabilidade da emulsão A/O e da viscosidade com salinidade foram observadas > 20 000 ppm, o que está relacionado ao aumento da fase de gotículas e desaparecimento em camada dupla e tensão interfacial.

Um importante mecanismo de estabilização das emulsões de petróleo é a formação de um filme interfacial com alta rigidez e elasticidade. Agregados de asfaltenos na fase óleo são adsorvidos na interface A/O e formam um filme rígido que impede a coalescência entre as gotas da fase dispersa (EKOT *et al.*, 2010). Assim, a estabilidade do filme interfacial é obtida pelas propriedades estruturais das moléculas no filme. Estas propriedades são responsáveis pelo

sucesso ou falha da formação de uma rede na interface que previne a coalescência das gotas dispersas (LI *et al.*, 2016). Ao longo dos anos, métodos de medição de tensão interfacial confiáveis foram propostos e forneceram uma ampla revisão das medidas da tensão, discutindo sobre as bases teóricas e fundamentais da determinação (CUNHA, 2008).

Na literatura outros conceitos de estabilidade das emulsões são mencionados a exemplo do conceito de balanço hidrofílico-lipofílico. Alves (2017), relata que foi introduzido por Griffin com uma escala empírica com a intenção de descrever o balanço entre os efeitos de hidrofilicidade e lipofilicidade (*hydrophilic-lipophilic balance* - HLB) dos grupos de uma molécula de tensoativos. Existe certo valor de HLB para uma máxima estabilidade para o sistema em investigação que era dependente da natureza do óleo.

Destaca que quando os tensoativos apresentam uma forte afinidade hidrofílica ou hidrofóbica, as emulsões geradas por estes tensoativos não apresentam alta estabilidade, pois há uma tendência dos tensoativos permanecerem em uma das fases e diminuir o fenômeno de adsorção na interface. A alta estabilidade só é verificada quando os tensoativos exibem um moderado caráter hidrofóbico/ hidrofílico. Bryant *et al.*, (2018) explana que como regra geral, a fase em que o surfactante é mais solúvel seria a fase contínua. Portanto, tensoativos hidrofílicos (alto HLB) tendem a formar emulsão de O/A, enquanto surfactantes hidrofóbicos tendem a formar emulsões A/O.

2.5.2 Tensoativos naturais

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 (FORTUNY *et al.*, 2008).

Segundo estudos de Lv *et al.*, (2017), os asfaltenos são, por definição, a fração de óleo bruto composto de argolas poliaromáticas e várias quantidades de cadeias alifáticas. Asfaltenos e resinas, são definidos como compostos de grande cadeia molecular, adsorvem na interface das gotículas de água numa emulsão A/O, direcionando sua parte hidrofílica para a gota e lipofílica para o óleo, formando um filme interfacial estabilizado conhecido como impedimento estérico, representado pela Figura 9. Este filme bloqueia o contato entre as gotículas de água e tornam a emulsão mais estável (PAULIN, 2013).

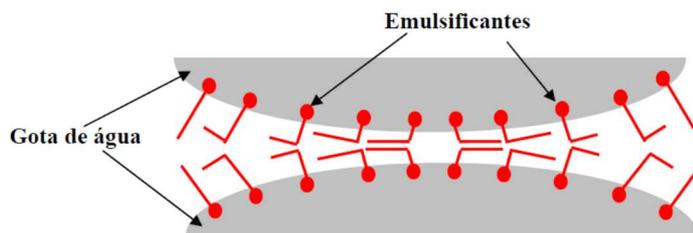


Figura 9- Representação do impedimento estérico da emulsão.

Fonte: (CUNHA,2008).

Mariath *et al.*,(2018) também definem os asfaltenos como misturas complexas de moléculas, que consistem em anéis aromáticos condensados com cadeias laterais alifáticas, heteroátomos como N, O e S e metais como Ferro .Eles são tipicamente definidos como a fração de óleo não volátil, que é insolúveis em n-alcanos, tais como heptano e solúveis em solventes aromáticos, como o tolueno. Asfaltenos são responsáveis por alguns problemas encontrados na indústria do petróleo, incluindo precipitação e deposição durante a produção de petróleo bruto, processamento e transporte (Sjoblom *et al.*, 2015).

Lashkarbolooki e Ayatollahi, (2018) analisaram diferentes tipos de óleos indígenas e quantidade de asfaltenos e resinas presentes. As borras oleosas leves e médias apresentaram 8,1 % e 7,4 % de resinas, 0,1% e 8,9% de asfaltenos respectivamente. Já as pesadas apresentaram 13% de resinas e 11% de asfatenos.

As emulsões estabilizadas usando partículas, nanopartículas finamente divididas, são chamadas de emulsões estabilizadas sólidas, também conhecidas como emulsões de Pickering. Esse tipo de emulsão ganharam importância nas últimas duas décadas, devido à sua inatividade em muitas indústrias, como alimentos, agricultura, farmacia e energia. Essas aplicações surgem devido à estabilidade da emulsão avançada em alguns. As partículas sólidas funcionam de forma semelhante aos surfactantes. No entanto, o molhamento preferencial de partículas sólidas desempenha um papel importante para determinar se as emulsões O/A ou A/O são formadas. Emulsões estabilizadas em sólidos, os fatores mais importantes a considerar são o ângulo de contato, a cinética de coalescência e a energia de interação de partículas (KUMAR *et al.*, 2016).

2.5.3 Desestabilização das emulsões

Fortuny *et al.*, (2008), comentam que para emulsões geradas a partir de óleos pesados, tratamentos térmicos e/ou eletrostáticos 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 micro-ondas têm sido apresentados na literatura como alternativas eficientes para a separação de fases a partir de emulsões muito estáveis.

Alves (2017), relata que em muitos processos químicos, a remoção eficiente da fase aquosa dispersa na fase contínua oleosa é altamente desejável, principalmente na indústria petrolífera. Atualmente há diversos métodos para tal finalidade, como desemulsificação química, uso da gravidade, através da força centrífuga, ajuste de pH, filtração, tratamento térmico, separação por membrana e desemulsificação eletrostática, levando-se em conta que cada um destes métodos possuem vantagens e desvantagens. Esses métodos foram desenvolvidos a partir de estudos sobre os fenômenos de floculação, sedimentação e coalescência, ambos envolvidos na separação de fases de uma emulsão.

A Figura 10 (a) representa a fase água dispersa na fase contínua que é o petróleo (b) demonstra a separação parcial das fases por sedimentação, a formação de água livre, empacotamento denso e coalescência. Durante esta etapa também pode ocorrer floculação e (C) representa as fases separadas.

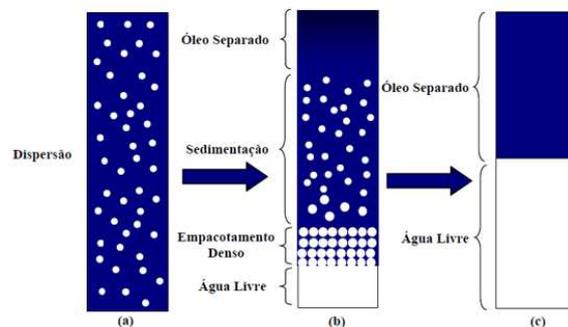


Figura 10- Fenômeno envolvido na separação das fases.

Fonte: CUNHA (2007).

A floculação é a ocorrência de um agregado de gotículas, que devido a grande resistência do filme interfacial não permite a deformação destas gotículas. O filme não se rompe e impossibilita a coalescência, isto pode acarretar a formação do empacotamento denso. Caso o filme seja muito espesso, a estabilização estérica causada por emulsificantes de grandes cadeias é um fator que favorece a floculação. A sedimentação é um fenômeno gravitacional governado pela lei de Stokes. A velocidade terminal é definida como uma velocidade constante onde a força de arraste é igual à força do peso. De acordo com Ramalho e Oliveira (2006), a velocidade de sedimentação de uma gota de água em óleo pode ser representada pela equação descrita por *Stokes*. O aprimoramento da separação de água de emulsões pesadas A/O usando

a coluna de coalescência também podem ser explicado com base na equação de estabelecimento da lei de Stokes (LI *et al.*, 2016):

(Equação 1)

$$v = \frac{d^2 (\rho_a - \rho_o)}{18 \eta} g$$

Fonte : LI *et al.*, (2016)

Onde:

- v - é a velocidade de sedimentação da gota de água (m/s);
- d - é o diâmetro da gota (m);
- ρ_a - é a massa específica da fase interna água (kg/m³);
- ρ_o - é a massa específica da fase externa óleo (kg/m³);
- η - é a viscosidade da fase óleo (kg/m.s);
- g - é a aceleração da gravidade (m/s²).

Observando a equação acima, para um dado valor de aceleração da gravidade, os fatores que determinam a velocidade de sedimentação são: o diâmetro da gota de água, a diferença de massa específica entre as fases, e a viscosidade da fase externa óleo (RAMALHO e OLIVEIRA, 2006). Assim, quanto menor o diâmetro da gota de água presente na emulsão, menor será sua velocidade de sedimentação, conferindo maior estabilidade à emulsão.

O tratamento químico, através de agentes desemulsificantes, é um dos principais métodos de quebra de emulsões utilizadas atualmente. Seu uso, geralmente, se faz combinado com ação do tratamento térmico que auxilia na diminuição da viscosidade da emulsão, facilitando a mobilidade dos tensoativos na fase oleosa. Tais compostos modificam a compressibilidade e as propriedades viscoelásticas, filme interfacial, favorecendo, assim, a drenagem desse filme e conseqüentemente, a separação das fases (DJUVE *et al.*, 2001)

Spinelli *et al.*, (2005) relatam como o petróleo produzido usualmente vem acompanhado de água e gás. Para desestabilizar emulsões A/O são adicionados produtos ditos desemulsificantes. Estas emulsões podem se formar em função do regime de fluxo turbulento inerente às tecnologias de produção. Esses produtos têm a finalidade de promover a separação e remoção da água do petróleo e, ao mesmo tempo, não permitir que a água separada apresente elevado teor de óleo residual, o que pode provocar a formação de emulsão inversa do tipo óleo em água (O/A). Os desemulsificantes são substâncias de alta massa molecular, comparáveis aos

emulsificantes naturais, que são atraídas pela interface A/O e deslocam ou rompem a película de emulsificante, promovendo a coalescência das gotículas, que se destacam através do óleo. A seleção do tipo de desemulsificante e da dosagem a ser usada no tratamento do óleo deve ser feita mediante a um teste de campo conhecido como “teste da garrafa” (BRASIL, 2012; HILÁRIO, 2012).

Em partículas sólidas a desestabilização de emulsões ocorre em duas etapas sucessivas: coagulação e coalescência. O revestimento superficial por partículas sólidas principalmente atua contra a coalescência. A camada adsorvida de sólido, as partículas formam um revestimento rígido em torno das gotículas de líquido que foi comparado a uma casca de ovo. A reorganização de materiais de superfície necessário para que as gotas de líquido para fusão seja impedida por barreira que evita a coalescência. A força mecânica da camada de partículas vem da agregação de partículas sólidas na superfície da gotícula. As partículas sólidas são mantidas juntas na interface A/O por meio de interações de atração que são necessárias para construir a camada rígida de partículas sólidas (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013).

Em particular as forças capilares são específicas para partículas adsorvidas na interface líquido-líquido. Todos os tipos de interações entre partículas adsorvidas influenciam a estabilidade das emulsões de Pickering: dispersão, eletrostática. Mesmo para interações que não são especificamente interfaciais, a presença da interface O/A influencia sua contribuição para a interações globais(CHEVALIER; BOLZINGER, 2013).

A temperatura é outro fator importante, pois altera as propriedades físicas da emulsão tornando o petróleo menos viscoso, facilitando assim a locomoção das gotículas de água, aumentando a frequência de colisões, fazendo com que elas coalesçam e sedimentem. Além disso, a temperatura pode agir também nas propriedades do filme interfacial, pois altera a solubilidade dos emulsificantes presentes na emulsão. (PAULIN, 2013;MOHAMED et al., 2018). Alves (2014) destaca que aumentos excessivo de temperatura podem causar aumento de gasto com energia, perda de constituintes leves, aumento da densidade do óleo, aumento dos gastos com manutenção, aceleração do processo de corrosão e aumento do risco operacional.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo traz a descrição das atividades realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Os experimentos foram executados no Laboratório de Fluidos do Ativo de Produção Sergipe Terra (UO-SEAL/ATP-ST/OP-CP), o qual pertence ao campo de produção de Carmópolis, Laboratório da Petrobras da Sede de Aracaju-SE e no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC, o qual pertence ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes. A borra oleosa foi selecionada e disponibilizada pela PETROBRAS de acordo com suas características composicionais e propensão para formar emulsões estáveis. Foram coletados por técnicos de operação da Unidade mencionada. As técnicas de preparação, quebra e caracterização das emulsões serão descritas a seguir.

3.1 Caracterização da área e do material de estudo

3.1.1 Descrição do local da coleta

Nesse estudo a borra oleosa receberá a sigla BR como denominação. Classificado como óleo extra pesado, ele possui °API variando entre 7 a 10 (ANP, 2018). Apesar de serem provenientes do mesmo campo produtor, as amostras da borra foram coletadas de pontos distintos na corrente de produção. Assim, têm-se os lotes de borra oleosa BR1, BR2, BR3 e BR4.

- BR1: Caixa API da Estação Coletora de Petróleo -Entre Rios (ER);
- BR2: Estação de tratamento de Petróleo -Bonsucesso (EB) fundo do tanque (TQ-EB1);
- BR3: Estação de tratamento de Petróleo -Bonsucesso (EB), óleo sobrenadante de tanque flutuador (TQ-EB2);
- BR4: Unidade de Recuperação Secundária de Hidrocarbonetos (URSH), borra oleosa da entrada da unidade;

Todos os lotes foram caracterizados em laboratório para avaliar alguns parâmetros básicos relacionados à sua composição química e propriedades físicas. Estas informações são indispensáveis para um melhor conhecimento sobre o comportamento da borra estudada. Atualmente as borras oleosas são coletadas e transportadas, a depender da programação, por meio de carros vácuos (carro sugador de borra, que possui região de baixa pressão, onde é realizada sucção das borras). Estima-se uma produção média de 950 m³/mês da borra. As amostras de borra oleosa, utilizadas neste trabalho, foram coletadas no período de 01/03/2017

à 01/02/2018 em seguida, foram acondicionadas em um recipiente e conduzida ao Laboratório da Petrobras de Carmópolis.

3.1.2 Caracterização das borras oleosas

Os parâmetros analisados e os métodos de análise utilizados para caracterização da borra de petróleo estão listados na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros de caracterização e normas utilizadas nas análises da amostra bruta da borra oleosa.

Parâmetros	Métodos utilizados	Laboratório
Teor de água livre e sedimentos	PE-3USE-00829 e ASTM 4377-00	LABF-CP
Sólidos Totais	PE-3E4-00065-F	LABF-CP
Salinidade	ASTM-6470	LABF-CP
Densidade	ASTM-5002 e PE- 3USE-00039	LABF-CP
Distribuição tamanho de gotas	Difração a Laser ISO – 13320 (2009)	NUESC
Difração de Raios-X	PE-3USE-00018-0	LABF-SEDE
Teor de asfaltenos e resinas	ASTM 6560	NUESC
Teor de óleo e graxas	PE-3USE-00506 e ASTM D3921	LABF-CP

Fonte: PETROBRAS (2017).

3.1.3 Determinação de água, sedimentos e sólidos totais na fase oleosa

Após separação da emulsão foi determinado o BSW (*Basic Sedimentary and Water*) da fase oleosa gerada em cada ensaio. O método utilizado foi o procedimento Petrobras PE-3USE-00829, adaptado das normas ABNT NBR 14647 de determinação de água e sedimentos em petróleo e óleos combustíveis pelo método de centrifugação e ASTM D1796- *Standard Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method*..

Misturou-se 50 mL da amostra com 50 mL de solução parafínica (contendo acetona e desemulsificante) em tubo de centrifugação de 100 mL. Aqueceu-se a amostra em um banho-maria a cerca de 60°C e 10 minutos e em seguida centrifugou-se por 10 minutos, através da

centrífuga marca Nova Técnica, modelo NT 871, com rotação entre 1300-1500 rpm com capacidade para 6 tubos de centrifugação de 100mL. A leitura do volume foi realizada visualmente no tubo de centrifugação cônico graduado conforme procedimento específico.

Para os sólidos totais a leitura foi realizada de maneira direta no tubo de centrifugação na mesma sequência do processo de determinação de teor de água livre e sedimentos. Foram considerados os valores médios das análises de sólidos totais da borra oleosa que foram coletadas semanalmente. Nesse processo não é necessário realizar aquecimento em banho-maria.

3.1.4 Determinação de salinidade

Para a determinação da salinidade, utilizou-se o método de titulação com nitrato de prata (AgNO_3) como agente titulante e cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. Colocou-se 25 mL de borra oleosa, 25 mL de solução de parafina (parafina, acetona e desemulsificante), 50mL de água morna (60°C), no tubo de centrifugação cônico. Fez-se a agitação manual de modo que a água lavou a amostra, arrastando os sais presentes. Centrifugou-se por 10 min em uma rotação de 1300-1500 rpm na centrífuga (NT 871) e em seguida retirou-se uma alíquota da amostra de 10 mL, adicionou-se 40mL de água desmineralizada e realizou-se a titulação com (AgNO_3).

3.1.5 Determinação da densidade

A densidade é a propriedade mais simples e uma das mais utilizadas para a caracterização de petróleo. Densidade $d_{20/4}$ é definida como a razão entre a massa específica do petróleo a 20°C e a massa específica da água a 4°C . Foi medida através do densímetro DMA 4500 Anton Paar, à temperatura de 20°C . Retirou-se uma amostra na seringa de 5 mL e colocou-se no aparelho, o mesmo já forneceu o valor direto da densidade a 20 e 35°C , bem como o $^\circ \text{API}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Fluidos do Ativo de Produção Sergipe Terra.

3.1.6 Determinação de distribuição de tamanho de gotas – DTG

As análises de DTG neste trabalho foram realizadas via técnica de difração a laser, no equipamento Mastersizer 2000 (Malvern). O equipamento consiste basicamente de uma unidade ótica. Nesta ficam alocados uma fonte de luz vermelha e uma série de detectores que medem precisamente a intensidade da luz espalhada pelas gotículas de água emulsionadas, em

uma ampla faixa de ângulos. O *software* do equipamento utiliza das propriedades óticas de ambos, o dispersante e a amostra analisada e, assumindo o modelo de esfera perfeita, calcula o volume aproximado das gotas emulsionadas.

Para o desenvolvimento desta técnica fez-se necessária a diluição da amostra de forma a diminuir a concentração de gotas da fase dispersa e, principalmente, sua obscurecência, evitando assim o espalhamento múltiplo de luz, problema típico da análise de amostras de emulsão água em óleo. A magnitude da diluição consistiu na adição de 3 a 5 gotas de emulsão em cerca de 250 mL de óleo mineral (EMCA 70®, 19,3 cP, 25 °C). Em seguida, a solução foi circulada através da unidade ótica. A medida de referência (*background*) foi efetuada com uma amostra gerada pela diluição de 10 gotas de petróleo com teor de água abaixo de 1% em 1 L de óleo mineral.

3.1.7 Difração de raio-X

Essa técnica de caracterização se baseia na medida de emissão, absorção, dispersão, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. A técnica de Difratoograma de Raios-X (DRX) faz incidir um feixe de raios-X monocromático sobre a amostra sólida a ser analisada, ocorrendo a difração de raios-X quando o espaço entre as superfícies dos átomos é aproximadamente da mesma magnitude que a longitude de onda da radiação utilizada e, ainda, quando existe uma distribuição regular dos planos de dispersão. Para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que se obedeça a Lei de Bragg. Essa lei determina que, quando um feixe de raios-X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos, em que novamente uma fração é espalhada e o restante passa para a terceira camada, o efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe da mesma maneira que a radiação visível é difratada por uma Rede de reflexão (CASTRO,2009).

O sólido inicialmente foi colocado em cartucho de papel e submetido a um processo de extração pelo método de Soxhlet, utilizando como solvente o clorofórmio. Foi realizado um aquecimento a aproximadamente 61,2°C (temperatura de ebulição do clorofórmio) durante 3 horas para remoção de hidrocarbonetos, dentro da capela. Em seguida o sólido foi seco a temperatura ambiente, na capela, a fim de garantir a evaporação do solvente utilizado. Após esse processo o sólido é levado para a etapa de moagem, utilizando moinho de bolas da marca Retsch, modelo MM200, passado por peneira 325 mesh, garantindo uma granulometria abaixo

de 0,045mm.

O sólido foi então colocado na porta amostra e levado para o difratômetro. A caracterização foi realizada em um difratômetro da marca Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30kV e 10mA), sendo o intervalo 5° a 90° com taxa de $0,02^\circ/\text{passo}$, tempo de leitura por passo de 3s. Os resultados obtidos foram comparados com os Bancos de dados do *International Centre for diffraction date*, através da inscrição do ICDD PDF-2 release 2011 e Crystallography open date - COD.

3.1.8 Determinação de asfaltenos e resinas

Foi determinado conforme método ASTM 6560, inicialmente pesado 10g da amostra da borra, colocado em papel de filtro quantitativo grade 42 Whatman, espessura $200\mu\text{m}$, diâmetro 9cm e submetido a um processo de extração de Soxhlet, utilizando como solvente o heptano. Foi realizado um aquecimento a aproximadamente $98,4^\circ\text{C}$ (temperatura de ebulição do heptano) durante 1,5 h até precipitação da matéria orgânica (asfaltenos e resinas), dentro da capela. Em seguida é repetido o processo por 2 h até solubilizar o heptano. A resina é então solubilizada e armazenada em um béquer de 50 mL contendo o filtrado, resina e solvente utilizado. A etapa de determinação de asfaltenos consiste em realizar o mesmo processo de extração de Soxhlet, mudando o solvente para tolueno. Um aquecimento a aproximadamente $110,6^\circ\text{C}$ (temperatura ebulição do tolueno) durante 1,0 h foi realizado para solubilizar os asfaltenos presentes na amostra. Em seguida é repetido o processo por 1 h até solubilizar o tolueno. Após os processos de extração ficaram dois filtrados: um contendo resinas e heptano e outro contendo asfaltenos e tolueno. Os dois filtrados passaram por processo de evaporação em capela, durante 4 dias. Por diferença de massa foi determinado teor de resinas e asfaltenos. As análises foram realizadas no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC, o qual pertence ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes.

3.1.9 Determinação de teor de óleo e graxa – TOG

Este parâmetro foi determinado segundo o procedimento Petrobras PE-3USE-00506, adaptado do padrão ASTM D3921, com base na técnica da espectrofotometria de absorção no infravermelho. A análise consistiu nas seguintes etapas:

- Transferiu-se todo o volume coletado no tubo de centrifugação de 100mL para um funil de separação;

- Adicionou-se 40 mL de solvente no tubo de amostragem vazio, fechando-se e agitando-se o tubo, até que toda a amostra seja removida das paredes do tubo.
- Agitou-se o funil de separação por 2 minutos, despressurizando-o durante a agitação;
- Separou-se duas fases: orgânica e aquosa; drenou-se a fase orgânica (extrato) para um balão volumétrico de 100 mL, através de um funil de vidro, contendo um papel de filtro e cerca de 10 g de sulfato de sódio PA, anidro.
- Etapa de separação das fases orgânica e aquosa.
- Drenou-se a fase aquosa do funil de separação para uma proveta e leu-se o volume obtido;
- Colocou-se extrato em uma cubeta apropriada e realizou-se a leitura no espectrofotômetro, tipo OCMA-350 da *Horiba Instruments Inc*;

O valor do teor de óleos e graxas foi obtido conforme cálculo apresentado na equação.

(Equação 2)

$$TOG (mg/L) = \frac{\text{Leitura} \times \text{volume de solvente} \times \text{fator de diluição}}{\text{volume da amostra}}$$

3.1.10 Determinação de pH

Foi realizada medição direta através de pHmetro da marca Metrohm, com a imersão do eletrodo de vidro na solução, onde o aparelho realizava a leitura.

3.2 Sistema misturador-decantador para tratamento da borra oleosa

Partindo do princípio da extração líquido-líquido, o protótipo experimental montado para tratamento da borra oleosa inclui basicamente um misturador, com a função de proporcionar o contato entre a amostra e o solvente mediante uma agitação controlada, e um vaso decantador para realizar a separação da emulsão A/O e possibilitar recuperação do óleo contido na borra de petróleo. A Figura 11 representa esquematicamente o sistema.

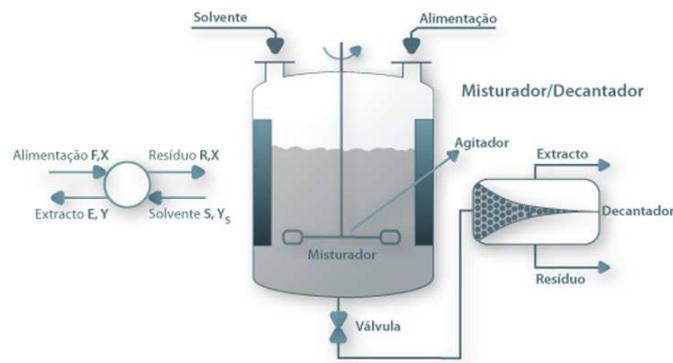


Figura 11- Representação esquemática do misturador-decantador.
 Fonte: (SANTOS,2009)

Foram propostos dois caminhos para os experimentos, a separação gravitacional e separação centrífuga conforme mostra Figura 12.

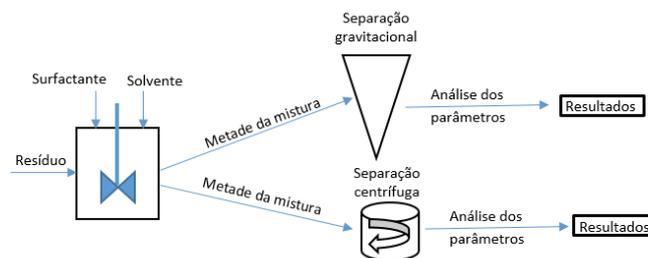


Figura 12- Esquema ilustrativo do procedimento experimental.

O misturador (*Mixer*) utilizado foi o aparelho para ensaio de floculação *jar test*, teste de jarro de marca Polilab modelo Turb-floc/2P com controle de rotação e tempo ,conforme Figura 13.



Figura 13-Aparelho Jar Test utilizado como misturador.
 Fonte: (PETROBRAS 2017)

O decantador (*settler*) utilizado para o caminho gravitacional foi um cilindro graduado de 1000mL, que consiste em provetas adaptadas constituídas de material plástico graduado, com dreno adaptado, para recuperação do óleo contido na borra de petróleo, conforme mostra a Figura 14.



Figura 14- Proveta adaptada de 1000mL.

Fonte: (PETROBRAS 2017)

Para o caminho centrífugo, a centrífuga utilizada foi a NT 871 com rotação entre 1300-1500 rpm com capacidade para 6 tubos de centrifugação. O solvente utilizado para realizar a extração do óleo da borra foi o C_5^+ , também chamado de gasolina natural. Este solvente é oriundo do processamento de gás natural realizado nas Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN) da Petrobras na cidade de Aracaju-SE.

A amostra de C_5^+ utilizada neste trabalho foi coletada na UPGN - Atalaia no período de 01/05/2017 a 01/06/2017 em frascos de vidro âmbar com capacidade de 1,00 L e armazenados em recipiente de 20 L. As amostras foram preservadas em geladeira durante o desenvolvimento da pesquisa. O desemulsificante utilizado nesta pesquisa foi o Dissolvan produzido pela *Clariant Functional Chemicals Division* e armazenado no Laboratório de Carmópolis.

3.3 Ensaio preliminares

Baseando-se em dados da literatura e no trabalho realizado por Santos (2009), definiu-se que a massa de amostra, tempo de agitação, frequência de agitação e temperatura seriam considerados como parâmetros fixos, sendo os valores adotados respectivamente: 250g de amostra, 10 minutos de agitação, 55 rpm e temperatura ambiente. As outras variáveis que foram inicialmente estudadas em termos de influência no processo de separação da borra e na qualidade do óleo e da água separados foram: volume de solvente C_5^+ (V_s), volume do agente desemulsificante (V_d), tempo de decantação/tempo de centrifugação (T).

3.4 Procedimento experimental

As seguintes etapas foram analisadas: preparo da amostra de borra oleosa, testes de quebra da emulsão, determinação do BSW na fase oleosa, determinação de TOG na fase aquosa, teor de sólidos suspensos, determinação distribuição tamanho de gotas, teor de asfalto e resinas e difração de Raios-X (DRX).

3.4.1 Preparo da amostra de borra oleosa

Em função das características bastante heterogêneas da amostra de borra oleosa (material pastoso agregado de óleo, água e sólidos) foi adotado o procedimento de homogeneização da amostra, agitando-a de forma branda em um recipiente fechado por cerca de 15 minutos. Em seguida realizou-se a pesagem da amostra, em um béquer de vidro previamente tarado utilizando uma balança analítica.

3.4.2 Testes de quebra da emulsão

Os ensaios realizados com o objetivo de quebrar a emulsão seguiram as seguintes etapas:

- Transferência do volume de solvente (C_5^+) para o béquer contendo 250g da amostra de borra oleosa, com auxílio de um bastão de vidro;
- Adição do volume de desmulsificante (Dissolvan) estipulado para cada ensaio no planejamento experimental à mistura (borra oleosa e solvente);
- Agitação por 20s para homogeneização da amostra;
- Mistura do conteúdo do béquer no *jar test*, a 55 rpm, durante 10 minutos;
- Transferência do conteúdo do béquer para proveta graduada adaptada ou tubo de centrifugação a depender do processo utilizado, gravitacional ou centrífugo, com auxílio de um bastão de vidro.
- Medição do tempo de decantação ou centrifugação, conforme determinado no planejamento experimental;
- Coleta, para um tubo de centrifugação com capacidade para 100 mL, de uma amostra da fase oleosa gerada após decantação ou centrifugação para determinação de BSW;
- Coleta, em um béquer com capacidade para 50 mL, uma amostra da fase aquosa gerada após decantação ou centrifugação para determinação de TOG;

- Coleta, em um béquer com capacidade de 50 mL, uma amostra da fase sólida gerada, após decantação ou centrifugação para determinação das fases sólidas cristalinas presentes;
- Coleta, para um tubo do tipo falcon capacidade para 50 mL, de uma amostra da fase oleosa gerada após decantação ou centrifugação para determinação de distribuição de tamanho de gotas e teor de asfaltenos e resinas.

3.5 Planejamento experimental

Os fatores escolhidos para o estudo foram: volume de surfactante (V_d), volume de solvente (V_s), tempo de centrifugação (t_c) e tempo de decantação (t_d), considerando-se 3 níveis para cada fator, com os seguintes valores normalizados: baixo (-1), médio (0) e alto (+1). A síntese do planejamento experimental encontra-se na Tabela 8, as quais foram normalizadas de acordo com a fórmula genérica abaixo.

$$x_i = \frac{z_i - \frac{z_i^{máx} + z_i^{mín}}{2}}{\frac{z_i^{máx} - z_i^{mín}}{2}}$$

- Sendo z_i o i -ésimo nível da variável absoluta e x_i o respectivo nível da variável normalizada. Os sobrescritos “mín” e “máx” indicam os valores absolutos extremos da variável z_i não normalizada.

Tabela 8- Variáveis independentes e respectivos níveis

Níveis		Vd (mL)	Vs (mL)	Tc (min)	Td (h)
-1	Baixo	10	100	5	24
0	Médio	25	200	10	36
1	Alto	40	300	15	48

Foi elaborado um planejamento fatorial fracionado do tipo 3^{3-1} (3 blocos ortogonais com 3 níveis e 3 fatores) com base nos dados da Tabela 9, com o objetivo de analisar os efeitos dos parâmetros sobre a eficiência de separação e otimizar as condições operacionais dos processos.

Tabela 9 -Bloco ortogonal de planejamento experimental para o resíduo – separação gravitacional (Sg)e centrífugo (Sc)

Variáveis normalizadas			
Ensaio	Vd	Vs	Sg e Sc
1	-1	1	0
2	0	0	0
3	0	-1	1
4	1	1	1
5	0	1	-1
6	1	-1	0
7	-1	-1	-1
8	1	0	-1
9	-1	0	1

A variável de resposta para o desempenho dos testes foi a eficiência de separação da emulsão em termos de teor de água e sedimentos (BSW) no óleo obtido na equação 3 (SANTOS,2009).

(Equação 3)

$$Eficiência = \left(\frac{BSW_{inicial} - BSW_{final}}{BSW_{inicial}} \right) * 100$$

Onde:

- BSW inicial : Resultado do teor de água na amostra bruta de borra oleosa utilizada nos testes.
- BSW final : Teor de água obtido na fase oleosa no final de cada teste.

3.6 Análise de dados

Os dados gerados nos experimentos foram analisados por meio de um modelo empírico, utilizando-se o *software Statistica*, versão 8.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos experimentos realizados em laboratório, este capítulo apresenta os resultados obtidos e as constatações que deles podem ser feitas.

4.1 Caracterização da borra oleosa

A Tabela 10 mostra as análises das principais propriedades físico-químicas das borras oleosas estudadas. Os resultados obtidos comprovam que as borras oleosas estudadas possuem presença de sólidos e sais dissolvidos, característicos de resíduos de petróleo, aumentando a estabilidade da emulsão (KRALOVA *et al.*, 2011). A salinidade da fase da água é um dos fatores que influencia a estabilidade das emulsões, para emulsões A/O um aumento da salinidade acarreta maior estabilidade da emulsão (Al-Yaari *et al.*, 2014). Petróleos com presença de água sofrem interferência de estabilidade com elevação da salinidade, principalmente pela presença dos sais de sódio, cálcio, magnésio e potássio (PORTELA, *et al.*, 2008).

Já as partículas sólidas mantem-se na interface água/óleo por meio de interações de atração que constroem camada rígida de partículas sólidas, aumentando a estabilidade do sistema (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013). Hou *et al.* (2017) também conclui em seu estudo que o efeito de concentração de sólidos tem sido amplamente observado no equilíbrio de adsorção-dessorção em interfaces sólido-líquido, aumentando estabilidade da emulsão.

Tabela 10 - Características físico-química das borras oleosas

Propriedades	BR1	BR2	BR3	BR4
Teor de água (%)	54	65	59	64
Teor de óleo (%)	31	18	29	16
Teor de sólidos (%)	15	17	12	20
Salinidade (mg/L)	29125	23712	31734	32347
Densidade(20° g/cm ³	0,9835	0,9941	0,9794	0,9920
° API	7,79	9,21	7,23	8,93
Asfaltenos (%)	5,80	7,40	6,80	9,10
Resinas (%)	2,80	4,30	3,40	5,30

Resina e asfalto, são um dos principais compostos de petróleo bruto, sendo agentes que contribuem para a estabilidade das emulsões A/O (FARROKHI, 2017). Devido à presença natural de asfaltenos e resinas no petróleo cru as emulsões tornam-se estáveis (KRALOVA *et al.*, 2011). 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 (FORTUNY *et al.*, 2008; EKOTT *et al.*, 2010).

Paulin (2013) em seu estudo relaciona o valor do API a possibilidade de presença de resinas e asfaltenos, tendo uma relação inversa, sendo mais propício a formação de emulsões mais estáveis, características de formação de borras extra pesadas (ANP, 2018). As emulsões geradas apresentaram 7,3% asfaltenos e 4,0 resinas, em média. Esses resultados foram encontrados na literatura com Lashkarbolooki e Ayatollahi, 2018, em seu estudo, onde evidenciaram que borras oleosas apresentam presença de asfaltenos e resinas. Para borras leves, foram encontrados 0,1 % de asfaltenos e 8,5 % de resinas em borras oleosas leves, já para borras pesadas foram encontrados 11,0% asfaltenos e 13,0% de resinas. Os autores também analisaram o petróleo bruto e encontraram 0,05 e 6,8 % de resinas, 6,7 e 5,3% de asfaltenos, para óleo leve e pesado respectivamente.

Em relação a presença de óleo na borra oleosa, foram encontrados valores médios de 24%, destacando a BR1 e BR3 com 31 e 29% respectivamente. Já para presença de água e sólidos foram obtidos em média 60 e 16%. Hu *et al* (2013) e Huang *et al* (2014) evidenciaram em seus estudos sobre o tratamento e recuperação de borra oleosa de indústria petróleo, que o total de hidrocarbonetos de petróleo (TPH) na borra pode variar de 5% para 86,2% em massa, mais frequentemente na faixa de 15-50%, enquanto o conteúdo de água e sólidos está na faixa de 30-85% e 5-46%, respectivamente, o que se assemelha aos resultados encontrados no estudo. Ainda consideram como uma emulsão complexa de gotículas aquosas dispersas em líquido de petróleo que tipicamente continham 30-80% de óleo, 30-50% de água e 10-20% de sólidos em massa.

No presente estudo, por questões de disponibilidade de coleta das amostras e por se tratar do maior gargalo enfrentado no processo de tratamento do óleo nas estações de processamento primário em questão, a correte escolhida para as demais análises foi a BR-3.

Procedeu-se a caracterização das principais propriedades físico-química da água produzida do campo de Carmópolis, segundo mostrado na Tabela 11. A alta salinidade na água produzida está associada aos sais solúveis presentes, sendo os mais comuns os sulfatos de bário, cálcio, magnésio, sódio e potássio (ALVES, 2003). A água presente no óleo pode estar sob a forma livre ou emulsionada. Já Melo (2007) atribui que os altos valores de densidade e salinidade, são característicos de resíduos de petróleo. Destaca que o sulfato de bário tem apresentado como fonte de obstrução de diversos equipamentos sendo removido, em alguns casos, juntamente com a borra oleosa na limpeza de dutos e de poços de produção. Os resultados

também apresentaram variados compostos salinos que aceleram o processo de corrosão e incrustação de vasos, equipamentos e tubulações (CIVIL et al., 2013).

Tabela 11- Caracterização da água produzida

Característica	Unidade	Resultado
Densidade a 20°C	g/cm ³	1,06042
Cloretos, Cl ⁻	mg/L	56.147,3
Salinidade, NaCl	mg/L	92.643,1
Dureza Total, CaCO ₃	mg/L	10.195,1
TOG	mg/L	162,7
TSS	mg/L	15,7
pH	-	6,7

Analisando a presença de sulfatos e cloretos na emulsão, foi observado por Maaref e Ayatollahi .,(2017) que a adição de Na₂SO₄ resultou em uma emulsão com menor tamanho de gota e maior estabilidade, que foi traduzido pela capacidade de íon sulfato em fazer um filme compacto em torno das gotículas da fase dispersa devido à forças eletrostáticas. Já o efeito da concentração de NaCl na estabilidade da emulsão mostrou que, com o aumento da concentração de sal NaCl, gotículas maiores de emulsão A/ O foram formadas e a estabilidade da emulsão diminuiu devido a maior taxa de agregação e coalescência, a Tabela 11, mostrou a presença de cloretos (56.147 mg/L) .

Quanto ao efeito dos sais de Na₂SO₄ e MgCl₂ na estabilidade da emulsão, sabe-se que o íon sulfato torna a emulsão mais estável em comparação com o íon de magnésio. Isto foi traduzido para a maior repulsão estérica para a emulsão com sal Na₂SO₄ em comparação com a emulsão com sais MgCl₂ devido à maior tamanho molecular do sal Na₂SO₄ (MAAREF; AYATOLLAHI, 2017).

Torna-se necessário um estudo uma análise qualitativa e quantitativa dos sais presentes. O teor de óleos e graxas (TOG) na fase aquosa, reportado na tabela 16, encontram-se acima do valor referência do CONAMA 393/2007 (BRASIL, 2007), onde o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Além da caracterização da fase oleosa e aquosa, também foram determinadas a composição do sólido presente na borra através do método de

difração de raios-X (DRX) e distribuição de tamanho de gotas (DTG), conforme mostrado na próxima seção.

4.2 Análises complementares

4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Foi realizada caracterização dos sólidos inorgânicos através da utilização da técnica de difratometria de raio X (DRX). As amostras provenientes da BR-3 foram retiradas em períodos diferentes entre 01 a 10 outubro de 2017. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 15, onde é possível observar os picos característicos das estruturas cristalinas encontradas. A identificação das fases foi feita com comparação entre padrões através de banco de dados do software, que fez a comparação analisando quais fases se encaixam no difratograma, quais conjuntos de planos dentro daquela fase está coincidindo com o difratograma.

Na Figura 15, o azul representa a leitura do difratograma, a linha rosa a modelagem que o software utiliza para ajustar os picos ao difratograma, a linha cinza representa a barra de erro, sendo a diferença entre o difratograma real e calculado, e os traços abaixo são os picos de cada uma das fases identificadas por cor, onde cada traço indica uma posição de um pico que representa um plano cristalino na fase lida.

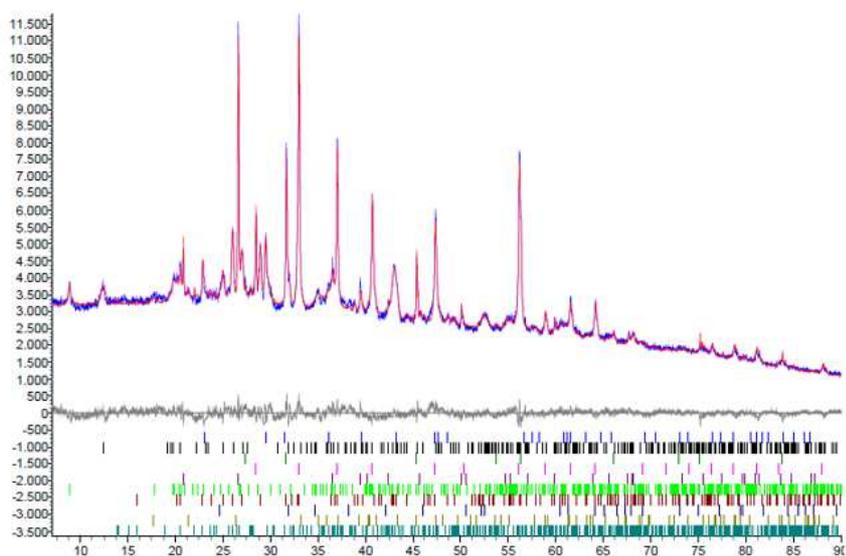


Figura 15- Espectros de DRX obtidos na BR-3.

A Tabela 12 mostra os principais minerais presentes no sólido estudado, destacando-se um valor elevado de muscovite, mineral abundantemente presente na formação rochosa do campo de Carmópolis. Não foi encontrado na literatura se o muscovite trata-se de um material radioativo. Segundo Al Attar *et al.* (2016), resíduos contendo materiais radioativos naturais,

são um grande problema na produção de petróleo que levam a programas dispendiosos de remediação e descarte. Em vista da proteção ambiental, a caracterização radioelétrica e química é um passo essencial antes do tratamento dos resíduos, difratogramas de raio-X indicaram a presença de baritestrôncio ($Ba_{0.75}Sr_{0.25}SO_4$) e hokutolite ($Ba_{0.69}Pb_{0.31}SO_4$) como principais minerais, no sólido estudado não foi encontrado a presença de hokutolite.

Quartzo, galena e $Ca_2Al_2SiO_6(OH)_2$ ou esfalerita e óxido de ferro também foram encontrados mas em pequenas quantidades no estudo de Al Attar et al., (2016). Godoy e Cruz (2003) investigaram em detalhes a correlação do conteúdo de material radioativo com a composição química em amostras geradas a partir da indústria petrolífera brasileira. Os autores indicaram que o principal constituinte era o sulfato de bário-estrôncio (ca. 75%), enquanto os 25% residuais foram carbonato de cálcio, sílica e silicatos de alumínio, além de óxido de ferro e matéria orgânica, já no presente estudo o mineral mais abundante foi a muscovita (25% em média). Civil (2014), em seu estudo resíduos de perfuração onshore extraídos da bacia Potiguar, no Rio Grande do Norte encontraram presença de quartzo, calcita e caulinita ilita, a muscovita e a biotita.

Tabela 12- Resultados comparativos dos difratogramas.

Mineral	Fórmula	BR-3 (%)
Calcita	$CaCO_3$	9,46
Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	13,42
Halita	$NaCl$	3,47
Pirita	FeS_2	20,72
Quartzo	SiO_2	9,57
Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	24,90
Barita estronciada	$Ba_{0,75}Sr_{0,25}SO_4$	9,75
Siderita	$FeCO_3$	3,10
Goethita	$FeO(OH)$	3,21
Albita	$NaAlSi_3O_8$	2,39

Fonte : (PETROBRAS,2017)

Chen *et al.*, (2007) avaliaram técnicas de tratamento de cascalho de perfuração produzido pela companhia chinesa de petróleo em campos de produção em Taiwan. Em seus experimentos, determinaram a composição mineralógica dos cascalhos de perfuração através da técnica da difração de Raios-X e verificaram que a maioria dos minerais presentes nesses materiais eram barita e quartzo, seguidos de muscovita, calcita, caulinita e cloretos. Fizeram

uma abordagem sobre utilização de resíduos da indústria de petróleo na produção de cerâmica, bem como incorporação a massa de solo para construção de bases de pavimentos de rodagem.

4.2.2 Distribuição tamanho de gotas

A DTG da amostra BR3 é apresentada na Figura 16 e a distribuição completa é mostrada na Tabela 13.

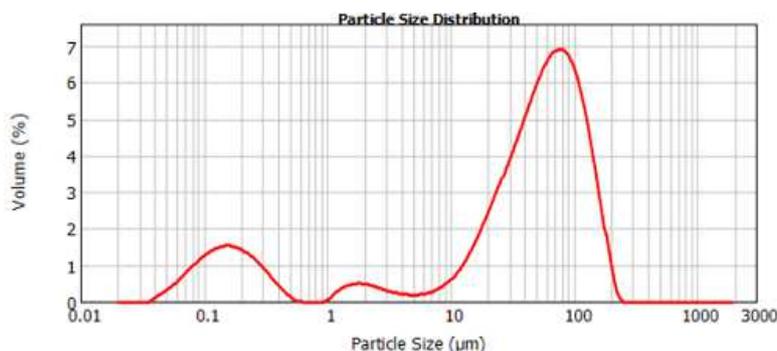


Figura 16- Curvas de distribuição de tamanho de gotas para emulsões sintetizadas a partir do petróleo BR-3.

Tabela 13- Distribuição de tamanho de gotas da emulsão sintetizada

Borra	D[4,3]	D[0,5]
BR1	79,0	71,8
BR2	48,0	40,8
BR3	56,5	48,2
BR4	39,0	32,6

Percebe-se que as gotas possuem tamanho médio 56 µm. Segundo Silva *et al.* (2013), emulsões com tamanho de gota na faixa de 20 a 100 µm tem pouca resistência ao tratamento químico. Já amostras com baixos tamanhos médio de gotas, são características de emulsões estáveis e de difícil separação. Zheng *et al.*,(2017) destacam, através da equação de Stokes, a influência direta do diâmetro da gota com a velocidade de sedimentação, quanto maior a velocidade de sedimentação, induz uma melhor coalescência das gotas. Lucas e Oliveira (2008), relataram que esse tipo de emulsões apresentaram distribuição de tamanho de gotas bimodal e são altamente estáveis, exigindo técnicas de separação avançadas baseadas em campos centrífugos e eletrostáticos para sua desestabilização.

4.3 Eficiência do sistema misturador-decantador na separação de fases

Foram realizados 9 (nove) ensaios variando-se as quantidades de solvente e de surfactante previstas no planejamento experimental, e mais 5 (cinco) para o processo centrífugo e 4 (quatro) para o processo gravitacional fora do planejamento experimental (indicadas como FP nas Tabela 14 e 15), visando otimizar o processo. Obteve-se uma eficiência média de recuperação do óleo da borra de 84% processo centrífugo e 59% para o gravitacional.

Tabela 14– Resultados da separação centrífuga da fase sobrenadante

	Ensaio	Vd	Vs	t	BSW(%)	EF(%)
Planejamento experimental	1	-1	1	0	0,70	98,80
	2	0	0	0	11,00	81,65
	3	0	-1	1	20,00	66,70
	4	1	1	1	17,00	71,70
	5	0	1	-1	1,00	98,30
	6	1	-1	0	27,00	55,00
	7	-1	-1	-1	7,00	88,30
	8	1	0	-1	10,00	83,30
	9	-1	0	1	7,00	83,30
FP	10	-1,33	1	1	0,05	99,99
	11	-1,53	0	1	3,00	95,00
	12	-1,33	0	0	1,90	96,80
	13	-1,20	0	0	1,00	98,30
	14	-1,33	1	0	25,00	58,30

Tabela 15 – Resultados da separação gravitacional da fase sobrenadante

	Ensaio	Vd	Vs	t	BSW(%)	EF(%)
Planejamento experimental	1	-1	1	0	10,00	83,30
	2	0	0	0	34,00	43,30
	3	0	-1	1	26,00	56,70
	4	1	1	1	34,00	43,30
	5	0	1	-1	30,00	50,00
	6	1	-1	0	38,00	36,70
	7	-1	-1	-1	36,00	40,00
	8	1	0	-1	40,00	33,30
	9	-1	0	1	38,00	36,70
FP	10	-1,53	0,5	1	0,90	98,50
	11	-1,33	0,5	1	23,00	61,70
	12	-1,20	0,5	1	10,00	83,30
	13	-1,33	1	0	0,10	99,80

A centrifugação possui relação direta com aumento da eficiência do processo. A rotação a alta velocidade gera uma forte força centrífuga que separa os componentes com diferentes

densidades, como: água, sólidos, óleo e misturas em borras oleosas, num curto espaço de tempo (HU et al., 2013).

Han *et al.*, (2014) analisaram o efeito da duração da centrifugação no alcance de melhores resultados de sedimentação de emulsões. Concluíram que tanto a eficiência de remoção de óleo quanto a eficiência de desestabilização do sistema aumentaram com aumento de tempo de centrifugação, o que foi percebido na Tabela 14. Han *et al.*, (2014) para o mesmo estudo, com a velocidade de centrifugação aumentada para 4000 rpm, favoreceu a coalescência. Precisaria de um estudo mais detalhado para a avaliação de qual o impacto na eficiência de resposta ocorreria o aumento de rotação na centrífuga (1300-1500 rpm utilizados nos experimentos) para 4000 rpm proposto pelos autores e incrementos nos tempos de centrifugação de 15 minutos para 40 (HAN *et al.*, 2014). Por limitações da centrífuga não testamos o aumento dessas variáveis.

Zheng *et al.* (2017) e Li *et al.* (2016) analisaram o efeito da utilização do solvente para extração e recuperação de óleo e destacaram que o condensado de gás natural (C5+), a nafta, tem aplicabilidade na utilização como solvente para reduzir a viscosidade do óleo, podendo ainda diluir o óleo pesado, enfraquecendo a interação molecular entre componentes pesados como asfaltenos e resinas, facilitando a precipitação destes. Concentrações excessivas do surfactante causa um efeito reverso nas emulsões, devido à formação de filme nanodemulsificador em torno das gotas de água, inibindo a coalescência (teste nº 6, Tabela 14 com 55,0 % de eficiência de separação), (FARROKHI, 2017).

Visando avaliar o comportamento do sistema para mais baixas concentrações de desemulsificante, foram idealizados novos experimentos aquém do menor valor usado no planejamento fatorial, levando em consideração que alguns autores na literatura defendem baixas dosagens de concentração de desemulsificante, sendo a faixa mais comum entre 10 ppm e 50 ppm (ZHENG *et al.*, 2017). Por outro lado, Zolfaghari *et al.* (2016) destacam que na recuperação de óleo terciário (especialmente durante a inundação micelar de surfactante), os teores de desemulsificante podem ser tipicamente de milhares de ppm, em casos extremos. De fato, a redução da concentração proposta surtiu efeito, pois foram alcançadas eficiências de até 99,9%.

O processo gravitacional apresentou resultados de eficiência médio de separação de 59,0 % , 25 % menos que o processo centrífugo, o que torna necessário a realização de novos testes em estudos futuros, utilizando-se novos planejamentos experimentais. Os efeitos que faz com que o processo centrífugo apresente melhores resultados de eficiência que o gravitacional

(Figura 17), pode estar relacionado a utilização da centrífuga no processo. Observa-se que o processo centrífugo apresentou, em geral, eficiências e BSW melhores que o gravitacional.

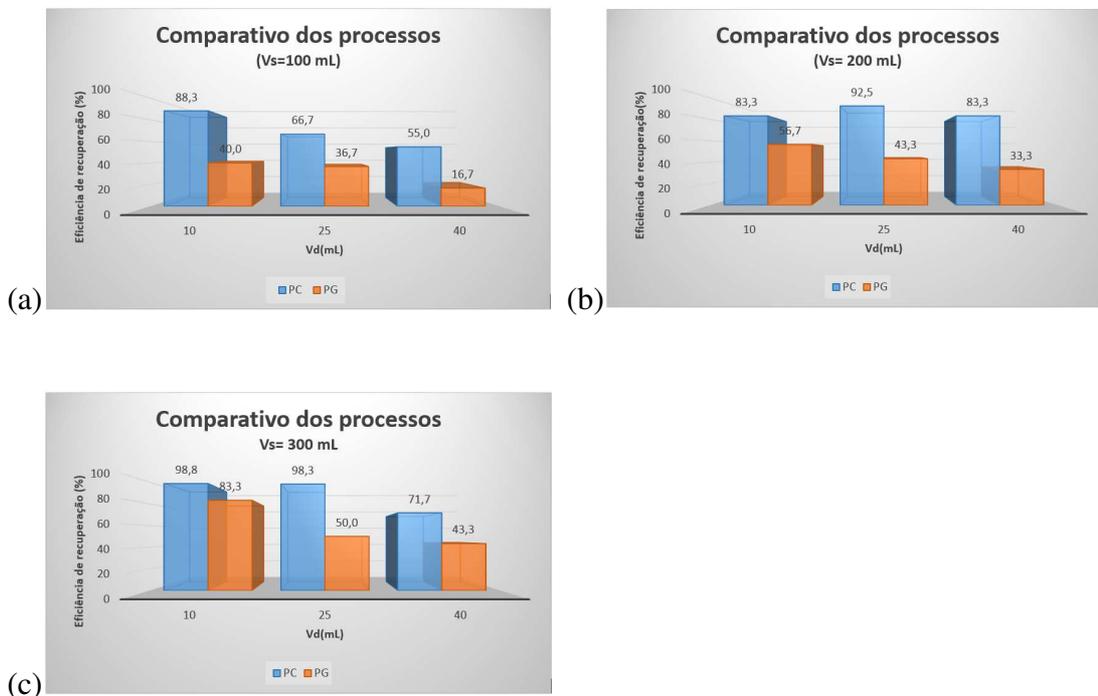


Figura 17- Comparativo dos métodos (a) Vs =100mL e Vd (10,25 e 40mL), (b) (a) Vs =200mL e Vd (10,25 e 40mL), e (c) (a) Vs =300mL e Vd (10,25 e 40mL)

O tratamento químico através de agentes desemulsificantes é um dos principais métodos de quebra de emulsões atualmente utilizado. Tais compostos modificam a compressibilidade e as propriedades viscoelásticas, filme interfacial, favorecendo assim a drenagem desse filme e, conseqüentemente, a separação das fases (DJUVE *et al.*, 2001). Também foram projetados novos experimentos visto que alguns autores na literatura defendem baixas dosagens de concentração de desemulsionante. Geralmente as dosagens variam de menos de 5 ppm (aproximadamente 1 galão/5.000 bbl) a mais de 200 ppm (aproximadamente 8 gal/1.000 bbl). Zheng *et al.* (2017) ainda relatam que qualquer que seja a dose e o intervalo do desemulsionante, pode ser possível reduzir e otimizar o uso do desemulsionante. Semelhante ao processo centrífugo, a redução da concentração proposta surtiu efeito, pois foram alcançadas eficiências de até 99,8%.

Kokal e Aramco (2005) mencionam que devido à grande variedade de produtos desemulsificantes e diferentes tipos de petróleo bruto manipulados, é difícil prescrever taxas de dosagem padrão ou típicas para tratar emulsões. Além disso, alguns dos produtos químicos vêm em diferentes concentrações. A dosagem do desemulsionante necessário é muito específica do local e depende de vários fatores. As taxas de desemulsionante citadas variam de menos de 10

ppm para mais de 100 ppm (com base nas taxas totais de produção). Estes números são fornecidos para recuperação de óleo primário ou secundário emulsões (ZOLFAGHARI et al., 2016).

Analisando a influência do solvente na eficiência de recuperação do óleo presente na borra oleosa no processo gravitacional, Zubaidy e Abouelnasr (2010) destacam que a quantidade de óleo recuperado e sua qualidade é melhorada com quantidade crescente de solvente. Outra vantagem da utilização do solvente foi estudada por Barre *et al.*, (2004) onde mostram o efeito dos solventes e a sua dosagem na redução da viscosidade. Quando aumentou a adição de 1-pentanol de 2,5% para 10% no sistema, a recuperação do óleo aumentou de 63% para 85%, indicando que o solvente teve efeito significativo na redução da viscosidade devido à grupo funcional de -OH na sua estrutura molecular. Porém, Farrokhi *et al.*, (2017) também relatam que existe um limite para adição de solvente e que a partir dele a recuperação começa a cair.

Barre *et al.*, (2004) relata que este grupo funcional teve boa capacidade de formar ligação de hidrogênio com determinado grupo funcional nos componentes pesados como os asfaltenos de lodo oleoso, que poderiam quebrar suas estruturas espaciais e assim reduz sua viscosidade, aumentando velocidade de sedimentação conforme Equação 1.0 que foi percebido para os dois métodos propostos nesse trabalho. Foram testados os valores dos brancos com ausência de desemulsificante e solvente, porém não foi observado a separação das fases.

4.4 Efeitos das variáveis (Vd, Vs e t) no processo gravitacional e centrífugo.

A análise do efeito dos fatores sobre a variável dependente foi feita por meio de um modelo empírico do tipo mostrado a seguir, otimizando-se os coeficientes com o auxílio do *software Statistica* versão 8.0.

(Equação 4)

$$EF = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i x_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_i x_j \Big|_{i=j} + \sum_{i=1}^3 a_{ii} x_i^2$$

Para um limite de confiança de 95%, a correlação resultante foi a seguinte:

(Equação 5)

- $EF = (79,65 \pm 3,30) + (-9,50 \pm 1,84) \cdot V_s + (9,82 \pm 2,31) \cdot V_d + (-8,61 \pm 2,28) \cdot t + (110,02 \pm 19,24) \cdot V_s \cdot V_d + (-109,22 \pm 19,41) \cdot V_s \cdot t + (108,22 \pm 21,09) \cdot V_d^2 + (-107,11 \pm 21,05) \cdot t^2$

Nota-se que a eficiência de separação (EF) foi influenciada pelas variáveis V_d , V_s , t , bem como houve também efeitos significativos das interações entre os fatores. O modelo empírico teve um bom ajuste aos dados experimentais, conforme pode ser constatado no gráfico da Figura 18, na qual o coeficiente de correlação de Pearson foi de 0,9355.

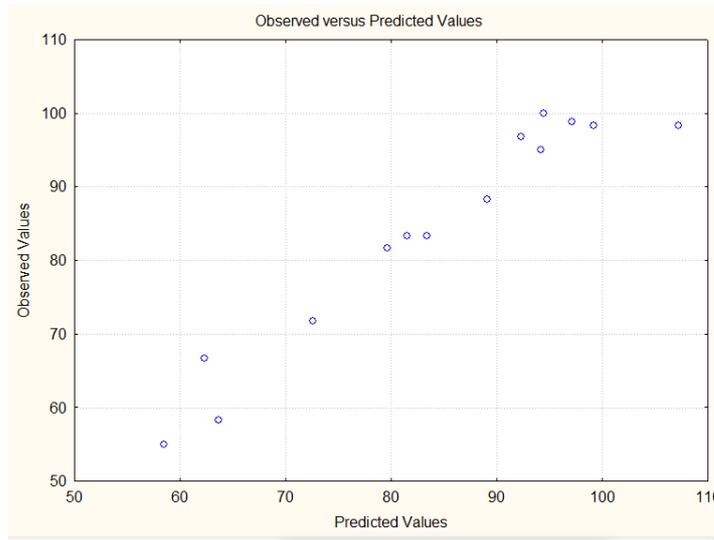


Figura 18- Correlação entre os valores preditos e observados para a eficiência de separação centrífuga.

Foram geradas superfícies de respostas para o modelo centrífugo conforme descrito na Figura 19.

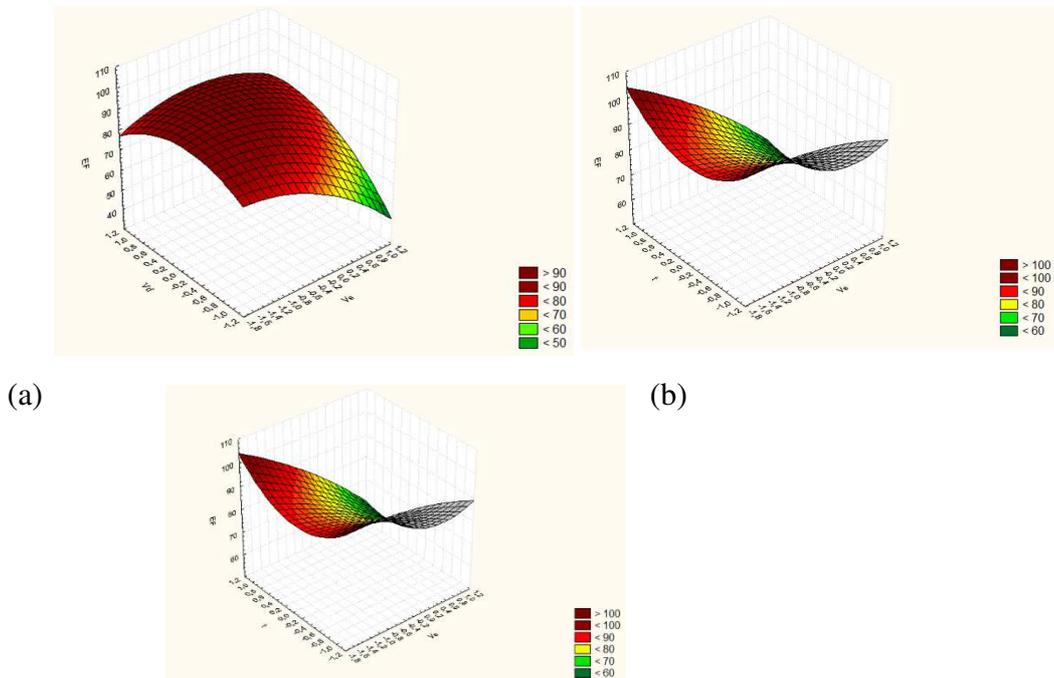


Figura 19-Superfície de resposta da eficiência processo centrífugo (EF) (a) ($V_s \times V_d$) (b) ($V_s \times t$) (c) ($V_d \times t$).

Para o processo gravitacional, a análise do efeito dos fatores sobre a variável dependente também foi feita por meio de um modelo empírico do tipo mostrado a seguir, otimizando-se os coeficientes.

(Equação 6)

$$EF = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i x_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_i x_j |_{i=j} + \sum_{i=1}^3 a_{ii} x_i^2$$

Para um limite de confiança de 95%, a correlação resultante foi a seguinte:

(Equação 7)

- $EF = (49,54 \pm 4,74) + (-13,17 \pm 4,95) \cdot V_s + (-15,27 \pm 6,58) \cdot V_d$

Nota-se que a eficiência de separação (EF) foi influenciada pelas variáveis Vd, Vs, bem como houve também efeitos significativos das interações entre os fatores. O modelo empírico mostra os pontos bem distribuídos em torno da bissetriz, conforme pode ser constatado no gráfico da Figura 20, na qual o coeficiente de correlação de Pearson foi de 0,8162. Já os gráficos de superfície da Figura 21, mostram a relação entre as variáveis Vs, Vd e T e suas influências na variável de resposta (EF).

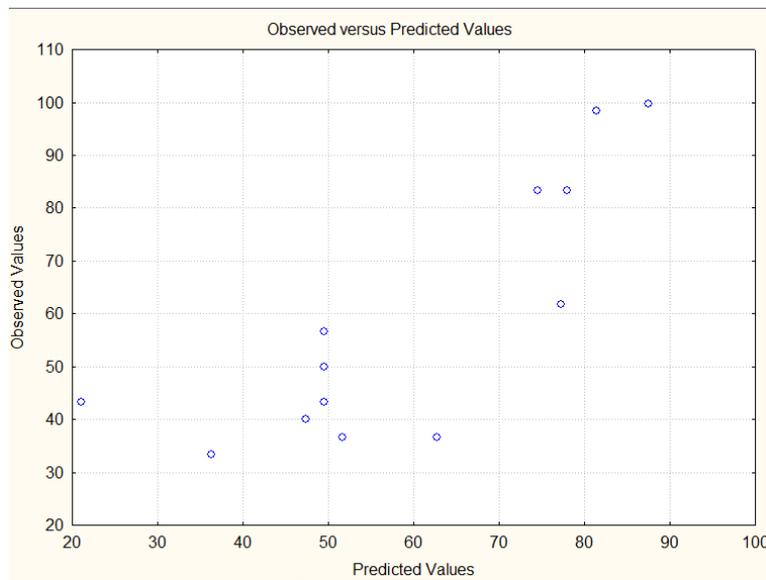


Figura 20- Correlação entre os valores preditos e observados para a eficiência de separação gravitacional.

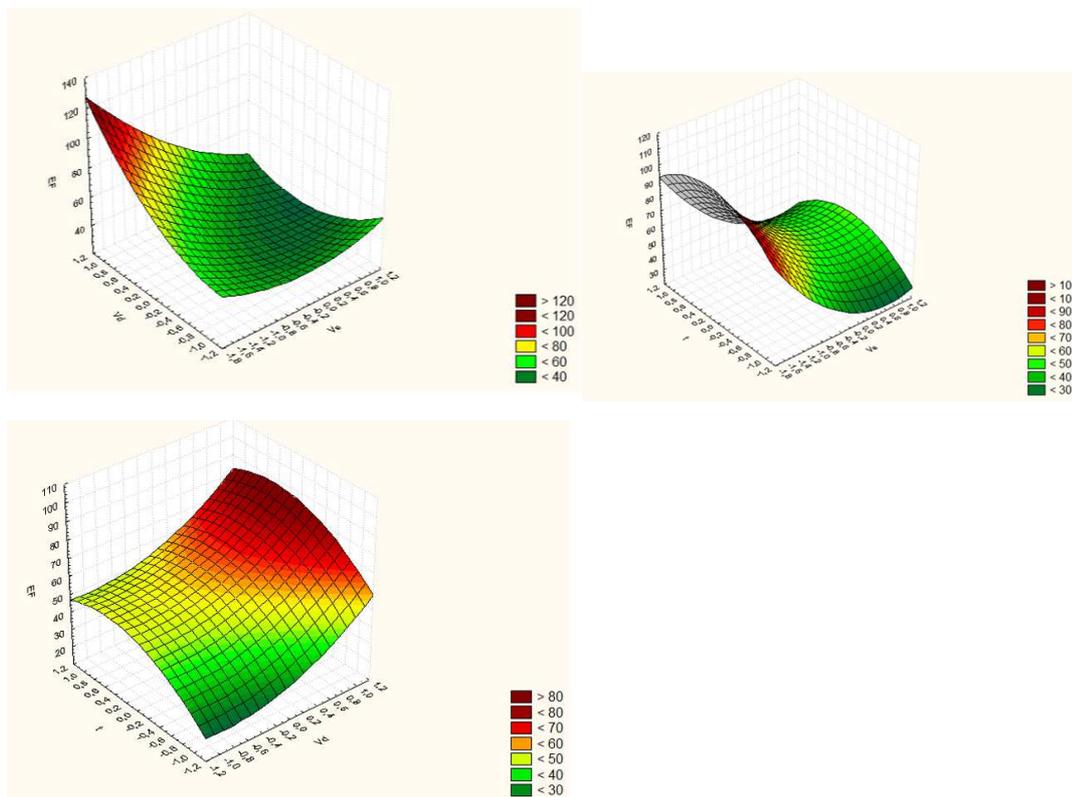


Figura 21- Superfície de resposta da eficiência processo gravitacional. (EF) (a) ($V_s \times V_d$) (b) ($V_s \times T$) (c) ($V_d \times T$)

As Figuras 19 e 21 mostram as superfícies de resposta para a eficiência de separação nos processos centrífugo e gravitacional, em função dos volumes de solvente, desemulsificante e tempos utilizados. Percebe-se em ambos os métodos que para menores valores de solvente e maiores valores de desemulsificante, são apresentados melhores superfícies de respostas. Durante o processo de separação da emulsão, verificou-se o fenômeno de coalescência das gotículas de água. Esse processo foi facilitado pela ação do agente desemulsificante (Dissolvan) sobre a interface das gotas. Inicialmente, o desemulsificante chega à interface e desloca os emulsificantes naturais, desestabilizando a emulsão. Em seguida, ocorre a coalescência das gotas em gotas de maior tamanho e peso. Finalmente, ocorre a sedimentação das gotas de água, separando as fases água e petróleo, por segregação gravitacional (HILÁRIO, 2012).

Uma emulsão com maior concentração de emulsificante requer maior concentração de demulsificante para tratamento (ZOLFAGHARI et al., 2016). Em termos de efeitos de dinâmica de fluidos, regiões de alto cisalhamento, por exemplo, fazer com que as gotas se aproximem e melhorem a sua probabilidade de colisão, resultando na diminuição da concentração do demulsionante necessário para atingir a estabilidade mínima da emulsão (ZOLFAGHARI et al., 2016). Para ambos os processos o tempo de demulsificação ou centrifugação, reflete positivamente na variável de resposta. O efeito do tempo de sedimentação é importante não só

para aumentar a eficiência de extração, mas também para melhorar a precisão do método (MANSOUR; DANIELSON, 2018), conforme apresentado na Figura 21.

Guimarães *et al* (2016) constataram que para a melhor recuperação do óleo por extração com solvente, foram nas condições experimentais de volume de solvente máximo, 400mL do solvente hexano. Já Santos (2009), encontrou valores ótimos de recuperação do óleo da borra oleosa, por extração utilizando C5+, com valores de solvente acima 300mL. No presente estudo os melhores valores de recuperação foram encontrados com utilização de 300mL do C5+. Outra variável que influencia na separação das gotas é o tempo de sedimentação, conforme Santos (2013), para que se obtenha uma separação razoável das fases emulsionadas, faz-se necessário períodos maiores de residência do sistema emulsionado. Essas influências das variáveis (Vs, Vd e T) na eficiência de recuperação foram observadas nas Equações 5 e 7. Os valores encontrados de eficiência na Tabela 14 e 15, estão próximos a resultados encontrados na literatura. LI *et al.*, (2016) relatam que os tratamentos substanciais são necessários para quebrar as emulsões de água em óleo e acelerar a separação da água, sendo que a separação por gravidade, aquecimento, separação por centrifugação e hidrociclone, associados a tratamento químico continuam sendo os processos de quebra de emulsões mais utilizados.

4.5 Qualidade e disposição da água produzida

Nas análises que foram possíveis determinar os valores do teor de óleos e graxas (TOG) na fase aquosa, a variação dos parâmetros refletiu em resultados com grande discrepância do valor de referência do CONAMA 393/2007, tanto na separação gravitacional (1049-63450 mg/L) quanto centrífuga (1030-16300 mg/L). Necessita-se de estudos mais aprofundados para determinação do TOG a partir de borras oleosas de petróleo, devido dificuldade de amostragem da água residual, após processo de determinação de BSW. Os valores de TOG encontrados fora dos limites estabelecidos devem-se ao fato do sistema ter sido operado em um único estágio. Um segundo estágio de operação em série pode ser adaptado para reduzir o TOG e torna-la adequada para descarte.

5.CONCLUSÃO

O estudo realizado com a borra oleosa utilizando o processo de extração líquido-líquido com C₅₊, seguido de decantação (separação gravitacional) ou forças de campo (separação centrífuga), sistema misturador-decantador(mixer-settler), mostrou-se tecnicamente promissor, possibilitando a recuperação do óleo presente na borra com eficiências médias de 59,0% e 84% , tendo sido alcançada a eficiência máxima de 99,8% e 99,9%, para os processos gravitacional e centrífugo respectivamente, além de representar uma solução para passivos ambientais relacionados a borras oleosas.

Comparado a outros autores, tais como Zubaidy e Abouelnasr (2010), que obtiveram apenas 39% de recuperação com solvente de metil-etil-cetona e 32% com LPG condensado, a recuperação do óleo da borra com C₅₊ mostrou-se mais eficiente.

As análises de BSW realizadas demonstraram a alta qualidade do óleo recuperado, contendo teores baixos de água e sedimentos, podendo devolver esse óleo para o processo produtivo. Estudos adicionais são necessários, sobretudo os voltados à Engenharia Econômica e ao *scale up* do processo, visando transformá-lo em uma unidade industrial.

A seguir são sugeridas algumas recomendações para desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Realizar uma caracterização mais completa da borra oleosa bruta, conforme as exigências da NBR 10004 (ABNT, 2004);
- Devido à complexidade da separação água-óleo, onde vários fatores interferem na estabilidade das emulsões, e em função das especificidades de cada borra oleosa, recomenda-se avaliar outros parâmetros nos testes, tais como temperatura e agitação.
- Elaborar um protótipo do sistema misturador-decantador instalado em campo, cujos dados experimentais poderão indicar a implantação de uma unidade industrial de tratamento;
- Avaliar uma melhor alternativa para especificar TOG conforme resolução específica;
- Realizar um estudo de viabilidade técnica e econômica para implementação do método proposto;
- Investigar a possibilidade de utilização do resíduo sólido para indústria construção civil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS, ABNT NBR 10004:2004 Resíduos sólidos - Classificação, 2004.

ABNT. ASOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS, ABNT NBR 14647:2010 Produtos de petróleo - Determinação de água e sedimentos em petróleo e óleos combustíveis pelo método de centrifugação.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). (2018)

Al-Yaari, M., Al-Sarkhi, A., Hussein, I., Chang, F., Abbad, M., 2014. Flow characteristics of surfactant stabilized water-in-oil emulsions. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 405–412.

AL-ZAHRANI, S. M.; PUTRA, M. D. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 2, p. 536–539, 2013.

ALSHAMMARI, J. S. et al. Solid Waste Management in Petroleum Refineries 1. *American Journal of Environmental Science*, v. 4, n. 4, p. 353–361, 2008.

ALVES, M.R.F.V. Reciclagem de borra oleosa: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe. 2003. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2003.

ALVES, D. R. A.; CARNEIRO, J. S. A.; OLIVEIRA, I. F.; FAÇANHA JR, F.; SANTOS, A. F.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; FORTUNY, M. Influence of the salinity on the interfacial properties of a Brazilian crude oil-brine systems. *Fuel*, 118, p. 21-26, 2014.

ALVES, D.R.M. Influência dos tensoativos nas propriedades interfaciais de sistemas bifásicos na indústria de petróleo. 2017. Tese de doutorado. Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Aracaju-SE, 2013.

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. (2012) Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 2186-2195.

ARAGÃO JUNIOR, Mabel Albuquerque. Estudo Fluidodinâmico e influência de dispositivos internos instalados em separadores atmosféricos gravitacionais de petróleo – tanques de água livre. 147 p. Dissertação. Universidade Federal de Sergipe. Aracaju, SE, 2011.

AVILA-CHÁVEZ, M. A. et al. Extraction of Hydrocarbons from Crude Oil Tank Bottom Sludges using Supercritical Ethane. n. July 2007, 2017.

ASTM D6560-12. Standard Test Method for Determination os Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. ASTM International. 2012.

ASTM D1796-11 – *Standard Test Method for Water and Sediment en Fuel Oils by the Centrifuge Method*. ASTM International. 2016.

ASTM D3921-96 - Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water. ASTM International. 2011.

AYOTAMUNO, M. J. et al. Bio-remediation of a sludge containing hydrocarbons. *Applied Energy*, v. 84, n. 9, p. 936–943, 2007.

Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=36407>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2007) Resolução nº 393 de 8 de agosto 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 9 de agosto de 2007.

BRYANT, S. L. et al. *Journal of Petroleum Science and Engineering* Nanoparticle stabilized oil in water emulsions : A critical review. v. 163, n. November 2017, p. 217–242, 2018.

CASTRO, K.K.V. Síntese, caracterização e aplicação do MCM 41 e Al MCM 41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo. 2009. 141f. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, (2009).

Chen, T.; Kung U, N. C.; Lin, S. An Innovative Utilization of Drilling Wastes as Building Materials. SPE Publication 106913. SPE E&P Environmental and Safety Conference held in Galvesion, Texas. U.S.A., 5-7 Março 2007.

CHEVALIER, Y.; BOLZINGER, M. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Emulsions stabilized with solid nanoparticles : Pickering emulsions.

COELHO, S.R., C. Estudo da viabilidade técnica da utilização da corrente de gasolina natural em unidades de processamento de gás natural, universidade estadual de campinas, 2010.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 439, p. 23–34, 2013.

CIVIL, E. et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas : revisão. p. 15–26, 2013.

CRISTINA, A.; MUNIZ, S. Tratamento da Borra Oleosa de Petróleo e Estudo Cinético do Processo de Estabilização por Solidificação Treatment of Oily Sludge of Petroleum and Kinetic Study of the Stabilization Process by Solidification. p. 66–75, 2014.

CUNHA, E. P. R. Modelagem matemática da separação de emulsões de petróleo. Universidade Tiradentes - UNIT, Aracaju, SE-Brasil, 2007.

CUNHA, R. E. P.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Mathematical Modeling of the Destabilization of Crude Oil Emulsions Using Population Balance Equation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, p. 7094-7103, 2008.

DA SILVA, J. M. C. et al. Impactos Ambientais da Exploração e Produção de Petróleo na Bacia de Campos, RJ. p. 19, 2008.

DA SILVA, L. J. (UNIVERSIDADE F. DO R. DE J. DE Q. Gerenciamento de borras oleosas provenientes de refinaria de petróleo. p. 185, 2013.

DA SILVA, L. J.; ALVES, F. C.; DE FRANÇA, F. P. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, v. 30, n. 10, p. 1016–30, 2012.

DJUVE, J.; YANG, X.; FJELLANGER, I. J.; SJÖBLOM, J.; PELIZZETTI, E. Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. *Colloid Polym Sci*, 279, p. 232-239, 2001.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 89, n. 2, p. 95–105, 2011.

E. A. MAZLOVA; MESHCHERYAKOV, S. V. Ecological Characteristics of Oil Sludges. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 35, n. 1, p. 40–42, 1999.

EKOTT, E. J.; AKPABIO, E. J. A Review of Water-in-Crude Oil Emulsion Stability, Destabilization and Interfacial Rheology, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 5, p.447-452, 2010.

FARROKHI, F. An investigation on simultaneous effects of several parameters on the demulsification efficiency of various crude oils. 2017.

Ferreira, L,C et al. Estado da arte no tratamento de Borrás Oleosas e Solos Contaminados no E&P, 2013.

FONTS, I. et al. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2781–2805, 2012.

FORTUNY, M. et al. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 3, p. 1358–1364, 2007.

FORTUNY, M. et al. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1553–1561, 2008.

FRANK, A. G. et al. An integrative environmental performance index for benchmarking in oil and gas industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 133, p. 1190–1203, 2016.

FRANZOL, A. et al. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. *Polímeros*, v. 25, n. spe, p. 1–9, 2015.

FREITAS, A.G., SILVA, R.P. *et al.* Investigação das facilidades e métodos utilizados atualmente no processamento primário de petróleo em campos onshore e offshore. *4º PDPetro*, Campinas, SP, 2007.

GALP ENERGIA. Extração e processamento. Disponível em <<http://www.galpenergia.com/PT/investidor/ConhecerGalpEnergia/Os-nosso.aspx>>. Acesso em 25 de out de 2017.

GARCIA, K. C.; LA ROVERE, E. L. Petróleo: acidentes ambientais e riscos a biodiversidade. 1 ed., Rio de Janeiro: Inter-ciência, 2011.

- GIUSTI, L. A review of waste management practices and their impact on human health. *Waste Management*, v. 29, n. 8, p. 2227–2239, 2009.
- GUIMARÃES, A. K. V. et al. Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso. Dissertação de mestrado, 2007.
- GUIMARÃES, A. K. V. et al. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo. *Eng Sanit Ambient | v.21 n.2 | abr/jun (2016) |p. 265-274.*
- HILÁRIO, L. S. Avaliação de desempenho de desemulsificantes Comerciais na separação da água produzida do petróleo. Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal, 2012.
- Hou, B.; Xie, S.; Chen, M.; Jin, Y.; Hao, D.; Wang, R., (2013). The treatment of refinery heavy oil sludge. *Pet. Sci. Technol.*, 31(5):458-464 (7 pages).
- HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 470–490, 2013.
- HUANG, Q. et al. Characterization of emulsified water in petroleum sludge. *Fuel*, v. 118, p. 214–219, 2014.
- JASMINE, J.; MUKHERJI, S. Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia. *Journal of Environmental Management*, v. 149, p. 118–125, 2015.
- KILPATRICK, P. K. *Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions*. 2012.
- KOKAL, S. *Crude Oil Emulsion: A State-Of -Art Review*, SPE Annual Technical Conference and exhibition, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 Setembro –2 Outubro 2002.
- KOKAL, S.; ARAMCO, S. *Crude-Oil Emulsions : A State-Of-The-Art Review*. n. December 2004, 2005.
- KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J.; OYE, G.; SIMON, S.; GRIMES, B. A.; PASO, K. Heavy Crude Oils-Particle Stabilized Emulsions, *Colloid and Interface Science*, 169, p. 106-127, 2011.
- KUMAR, A. et al. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* Emulsion stability of surfactant and solid stabilized water-in-oil emulsions after hydrate formation and dissociation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 506, p. 607–621, 2016.
- KUNERT, K. *et al.*. *Processamento primário de petróleo- Apostila de Recursos Humanos*. Escola de Ciências e Tecnologias E&P 2007.
- LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S. *Journal of Petroleum Science and Engineering* The effects of pH , acidity , asphaltene and resin fraction on crude oil / water interfacial tension. v. 162, n. December 2017, p. 341–347, 2018.
- LI, Y. et al. Separation of water-in-heavy oil emulsions using porous particles in a coalescence column. v. 166, p. 148–156, 2016.

LIANG, H. et al. Investigation of film formation mechanism of oil-in-water (O/W) emulsions at high speeds. *Tribology International*, v. 109, n. January, p. 428–434, 2017.

LUCAS, G. M. S.; OLIVEIRA, R. C. G. Caracterização em tempo real de emulsões visando o dimensionamento de equipamentos e a definição das condições de processamento primário. In: *Proceedings of the Rio Oil and Gas Conference*. Rio de Janeiro,. 2008.

LV, G. et al. The properties of asphaltene at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 515, p. 34–40, 2017.

MAAREF, S.; AYATOLLAHI, S. The effect of brine salinity on water-in-oil emulsion stability through droplet size distribution analysis : A case study The effect of brine salinity on water-in-oil emulsion stability through droplet size distribution analysis : A case study. v. 2691, n. October, 2017.

MANSOUR, F. R.; DANIELSON, N. D. *Analytica Chimica Acta Solvent-terminated dispersive liquid-liquid microextraction : a tutorial*. *Analytica Chimica Acta*, 2018.

MARIANO, J. B. *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*. 1 ed., Rio de Janeiro: Interciencia, 2005

MARIATH, R. M. et al. *Journal of Petroleum Science and Engineering Asphaltenes subfractions extracted from Brazilian vacuum residue : Chemical characterization and stabilization of model water-in-oil (W / O) emulsions*. v. 160, p. 1–11, 2018.

MARTINS, S. S. DA S. et al. *Produção De Petróleo E Impactos Ambientais: Algumas Considerações*. *Holos*, v. 6, p. 54, 2015.

MELO, E. M. *Estabilidade de emulsões de petróleo em ambientes pressurizados*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – PEP. Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

MOHAMED, A. I. A. et al. *Journal of Petroleum Science and Engineering Use of organoclay as a stabilizer for water-in-oil emulsions under high-temperature high-salinity conditions*. v. 160, n. August 2017, p. 302–312, 2018.

NAGGAR, A Y. EL et al. *Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge*. *Journal of Petroleum Technology*, v. 1, n. November, p. 10–19, 2010.

PARANHOS GAZINEU, M. H. et al. *Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry*. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 81, n. 1, p. 47–54, 2005.

PAULIN, B. *Universidade Federal Do Paraná Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química Gravitacional Curitiba 2013*. 2013.

PAZOKI, M.; HASANIDARABADI, B. *Management of toxic and hazardous contents of oil sludge in Siri Island*. *Global J. Environ. Sci. Manage*, v. 3, n. 1, p. 33–42, 2017.

PEREIRA, L. J. B.; GARCIA-ROJAS, E. E. *Emulsões múltiplas : formação e aplicação em microencapsulamento de componentes bioativos Multiple emulsions : formation and*

application in microencapsulation of bioactive components. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 45, n. 1, p. 155–162, 2015.

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO SA. *Informativo de Produção*. Acesso em 10/06/2017.

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO SA. *Informativo de Produção*. Acesso em 10/01/2018.

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO SA. *Revista Petrobras*. Rio de Janeiro, Ano 14. N 140, p. 8-9, set/2008.

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

PORTELA, NATÁLIA DE AQUINO, *Estudo de Interferentes na Análise Potenciométrica da Acidez em Petróleos*. Monografia, Programa de Graduação em Química, UFES, 2008.

RAMALHO, J. B. V. S; DA SILVA, A. L. F. *Tecnologias de separação gravitacional no processamento primário de petróleo*. Rio de Janeiro- Universidade Petrobrás- Escola de Ciências e Tecnologias E&P, Maio de 2006.

SAEEDI, M.; AMINI, H. R. Characterization of a thermal power plant air heater washing waste: a case study from Iran. *Waste Management & Research*, v. 25, n. Elliott 1989, p. 90–93, 2007.

Santos C.P.B. Universidade Federal de Sergipe , Programa de Graduação em Engenharia Química. Aracaju-SE, 2009.

Santos D. *Estratégias de aplicação de micro-ondas em unidades multimodo e monomodo para quebra de emulsões de petróleo*. Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Aracaju-SE, 2013.

SILVA, E. B.; SANTOS, D.; ALVES, D. R. M.; BARBOSA, M. S.; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M. Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids. *Energy Fuels*, 27, p. 6311-6315, 2013.

SJÖBLOM, J. Emulsions and Emulsion Stability. *Emulsion and Emulsion Stability*, p. 185–223, 2006.

SJÖBLOM, J. et. al. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers part I: Adsorption and desorption of single components. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 466, p. 45-56, 2015.

SOUZA FILHO, J. E. **Processamento Primário de Fluidos: Separação e Tratamento**. Programa Trainees Petrobrás. Curso de Engenharia de Petróleo Salvador: Universidade. Cooperativa Petrobrás, 2008.

SOUZA, L. A., *Apostila Programa Alta competência- Noções de Processamento Primário de Petróleo*. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2010.

SPINELLI, L. S. et al. Desemulsificante, Flocculante e Inibidor de Incrustação: Efeitos das Bases Poliméricas Sobre a Sinergia do Sistema. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, n. 3, 2005.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Emulsions and Oil Treating Equipment: Selection, Sizing and Troubleshooting**: Elsevier Inc., 2009.

TAIWO, E. A.; OTOLORIN, J. A. Oil Recovery from Petroleum Sludge by Solvent Extraction. *Petroleum Science and Technology*, v. 27, n. 8, p. 836–844, 2009.

WANG, X. et al. Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge. *Bioresource Technology*, v. 111, p. 308–315, 2012.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência: Petrobras, 2004.

WONG, S. F.; LIM, J. S.; DOL, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 135, p. 498–504, 2015.

VIRGENS, M.S. *Apostila Programa Alta competência. Noções de Processamento de Óleo e Estocagem, Movimentação e Transferência de Produtos Acabados*. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2010.

ZHENG, X. et al. Simultaneous dewatering and recovering oil from high- viscosity oily sludge through the combination process of demulsification , viscosity reduction and centrifugation. 2017.

ZOLFAGHARI, R. et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Separation and Purification Technology*, v. 170, p. 377–407, 2016.

ZUBAIDY, E. A. H.; ABOUELNASR, D. M. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, n. 5, p. 318–326, 2010.