

CARACTERIZAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÓLEO DE BORRAS OLEOSAS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

André L A Santos; André L. D. Ramos; Jailton J Marques

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe-UFS, Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, Av. Marechal Rondon, S/N, Jardim Rosa Elze, CEP: 49100-000, São Cristóvão, SE, Brasil, andreluis.andradesantos@gmail.com

Resumo:

As operações de exploração e produção de petróleo geram resíduos oleosos em suas unidades (caixas API, flotores, tratadores de óleo, tanques de armazenamento etc.) ou nos derramamentos acidentais. As borras oleosas são resíduos com aspecto pastoso contendo sólidos minerais, óleo emulsionado, água, sais e aditivos químicos 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. Nesse contexto, o presente trabalho aborda a caracterização de borras oleosas e a aplicação de uma técnica para recuperar o óleo, baseada na extração do óleo com condensado de gás natural, C_5^+ , seguido de uma separação por força de campo, capazes de separar maior parte do óleo e agregar valor ao resíduo. As amostras de borras oleosas e suas frações foram caracterizadas quanto ao teor de água livre e sedimentos (BSW), sólidos totais, salinidade, distribuição tamanho de gotas na fase líquida e teor de asfaltenos e de resinas. O tratamento da borra foi feito adicionando-se quantidades planejadas do agente surfactante Dissolvan® da Clariant e de condensado de gás natural (C_5^+), em duas etapas: mistura e decantação. Fez-se a separação das fases por centrifugação, tendo sido alcançadas recuperações de óleo de até 99,9%. Acredita-se que, em função das quantidades de borras oleosas produzidas, a recuperação do óleo seja vantajosa em relação às técnicas destrutivas de tratamento e disposição final, a exemplo de incineração, coprocessamento em fábricas de cimento, incorporação em materiais cerâmicos, encapsulamento para inertização dos resíduos, degradação biológica em *landfarming*, entre outros, porém faz-se necessária uma análise do processo à luz da Engenharia Econômica.

Palavras-chave: caracterização; borras; extração líquido-líquido.

1.Introdução:

Na indústria petrolífera, grandes quantidades de borras oleosas são geradas durante a exploração, produção, transporte, armazenamento e refino do petróleo. As borras oleosas contêm quantidades significativas de hidrocarbonetos de petróleo, sendo assim classificadas como resíduos perigosos (HU et al., 2013). Contem quantidades diferentes de resíduos de petróleo, água residual (geralmente salina), metais pesados e partículas sólidas, tais como areia e finos de cascalho da formação (SAEEDI; AMINI, 2007; PAZOKI; HASANIDARABADI, 2017). Na caracterização das borras, a quantificação dos parâmetros mais relevantes deve ser prioridade, de forma a correlacioná-los com as especificidades de cada tratamento. Existem impactos conhecidos para saúde e meio ambiente são descritos na norma técnica NBR 10004 (ABNT, 2004). O setor petrolífero é confrontado com

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

o problema de como lidar com grandes quantidades desses resíduos, uma das principais fontes de poluição ambiental (TAIWO; OTOLORIN, 2009; PAZOKI; HASANIDARABADI, 2017). A literatura descreve uma ampla gama de possibilidades para processos de recuperação e tratamento de borras oleosas de petróleo, processos físicos, químicos e biológicos (DA SILVA et al., 2012).

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, em condições operacionais semelhantes, obtendo recuperação máxima de óleo de 80% a 97%, dependendo da razão borra/óleo e do solvente utilizado. 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 as 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. Assim, o presente trabalho foi fruto de um estudo utilizando o C₅⁺ produzido na Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) de Atalaia, Aracaju, Sergipe como solvente para recuperação de óleo de borras oleosas.

2. Materiais e métodos

2.1. Caracterização do material de estudo

A borra oleosa selecionada para estudo foi coletada na Estação de Bonsucesso (EB), integrante da Unidade de Operação de Sergipe e Alagoas, do Ativo de Produção Sergipe Terra, Campo de Produção de Carmópolis da Petrobras (UO-SEAL/ATP-ST/OP-CP), codificada como BR-3, contendo óleo extra pesado com °API variando entre 7 a 8 (ANP, 2018), com altos teores de resinas e asfaltenos, o que lhe confere o potencial de gerar emulsões estáveis. A escolha da borra BR-3 foi devida ao gargalo que a mesma representa para a citada Unidade Operacional da Petrobras, com produção estimada em cerca de 400 m³/mês. O estudo foi realizado no período de 01/03/2017 a 01/02/2018.

2.2 Caracterização das borras oleosas

A caracterização da borra foi realizada no Laboratório da Petrobras de Carmópolis (LABF-CP) e no Núcleo de Estudos em Sistemas

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

Coloidais da Universidade Tiradentes (NUESC) quanto aos parâmetros e respectivos métodos de análise listados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de caracterização e normas utilizadas nas análises da amostra bruta da borra oleosa.

Parâmetros	Métodos utilizados	Laboratório
Teor de água livre e sedimentos (BSW)	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
Teor de asfaltenos e resinas	ASTM 6560	NUESC

2.3 Sistema misturador-decantador para tratamento da borra oleosa

Partindo-se do princípio da extração líquido-líquido, o protótipo experimental usado no tratamento da borra oleosa consistiu, basicamente, em um misturador - para proporcionar o contato entre a amostra e os aditivos (desemulsificante Dissolvant® da Clariant e C₅₊), mediante uma agitação controlada em um teste de jarro de marca Polilab modelo Turb-floc/2P e um vaso decantador para recuperação do óleo contido na borra de petróleo, cuja fase era posteriormente submetida a uma separação em uma centrífuga para determinação de BSW, marca Nova Técnica, modelo NT 871, com rotação entre 1300-1500 rpm, com capacidade para 6 tubos de centrifugação de 100 mL. Equipamentos e aditivos disponibilizados pela Petrobras.

2.4 Planejamento experimental

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 2, com o objetivo de analisar os efeitos dos parâmetros sobre a eficiência de separação e otimizar as condições operacionais do processo. Os fatores escolhidos para o estudo foram: volume de surfactante (V_d), volume de solvente (V_s) e tempo de centrifugação (t), 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 2.

Tabela 2 - Variáveis independentes e respectivos níveis

Níveis		Volume surfactante, Vd (mL)	Volume de solvente, Vs (mL)	Tempo de centrifugação, t (min)
-1	Baixo	10	100	5
0	Médio	25	200	10
1	Alto	40	300	15

A variável-resposta para o desempenho nos testes foi a eficiência de separação da emulsão em termos de teor de água e sedimentos (BSW) no óleo, obtida pela Equação 2.

$$Eficiência = \left(\frac{BSW_{inicial} - BSW_{final}}{BSW_{inicial}} \right) * 100 \quad (\text{Equação 1})$$

2.5. Análise de dados

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

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização da borra oleosa

A Tabela 3 mostra as análises das principais propriedades físico-químicas da borra oleosa de petróleo estudada.

Tabela 3 - Características físico-química da borra oleosa BR-3

Propriedades	Unidades	Valor
Teor de água	%	59
Teor de óleo	%	29
Teor de sólidos	%	12
Salinidade	mg/L	31734
Massa específica (20°)	g/cm ³	0,98
Grau API	° API	7,23
Asfaltenos	%	6,8
Resinas	%	3,4

A salinidade da fase da água (associada aos sais solúveis presentes, sendo os mais comuns os sulfatos de bário, cálcio, magnésio, sódio e potássio, ALVES, 2003) é um dos fatores que mais influencia a estabilidade das emulsões, pois

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

quanto maior a salinidade maior a estabilidade da emulsão (AL-YAARI et al., 2014). As partículas sólidas são mantidas juntas na interface água/óleo por meio de interações de atração que constroem a camada rígida de partículas sólidas, aumentando a estabilidade do sistema (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013). Devido à presença natural de asfaltenos e resinas no petróleo cru (7,2 % de asfaltenos e 4,0% de resinas), as emulsões tornam-se estáveis, sendo, portanto, mais difícil a separação, pois estes compostos reduzem a tensão interfacial das gotículas formadas (LASHKARBOLOOKI; AYATOLLAHI, 2018; SJÖBLOM *et al.*, 2003). Quanto mais pesado o petróleo, menor o valor do °API e maiores as concentrações de resinas e asfaltenos, formando emulsões mais estáveis que em petróleos mais leves (PAULIN, 2013). A análise da distribuição do tamanho de gotas (DTG) da borra BR-3 resultou um tamanho médio de 56,5 µm. Conforme Silva *et al.* (2013), esses resultados situam-se na faixa de 20 µm a 100 µm, característico de emulsão com pouca estabilidade e baixa resistência ao tratamento.

3.2 Separação centrífuga

Foram realizados 9 (nove) ensaios variando-se a quantidade de solvente e surfactante previstas no planejamento experimental e mais 5 (cinco) fora do planejamento experimental (indicadas como FP na Tabela 4), visando otimizar o processo. Obteve-se uma eficiência média de recuperação do óleo da borra de 84%.

Tabela 3 – 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

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 (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%.

3.3 Efeitos das variáveis Vs, Vd e t na eficiência de recuperação

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.

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

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

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

Nota-se que a eficiência de separação (EF) foi influenciada pelas variáveis Vd, Vs, 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 1, na qual o coeficiente de correlação de Pearson foi de 0,9355.

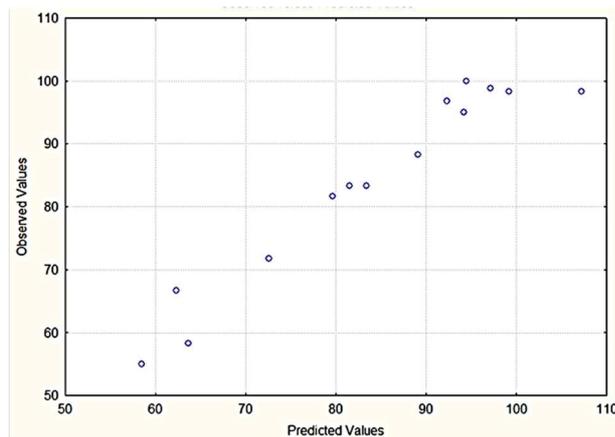


Figura 1 – Correlação entre os valores preditos e observados para a eficiência de separação centrífuga

4. Conclusão

O estudo realizado com a borra oleosa utilizando o processo de extração líquido-líquido, seguido da decantação e separação centrífuga mostrou-se tecnicamente promissor, possibilitando a recuperação do óleo presente na borra com eficiência média de 84,0%, tendo sido alcançada a eficiência máxima de 99,9%. Estudos adicionais são necessários, sobretudo os voltados à Engenharia Econômica e ao *scale up* do processo, visando transformá-lo em uma unidade industrial.

Referências

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

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). (2018) Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=36407>>. Acesso em: 15 Jun. 2018.

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.

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

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.

CHEVALIER, Y.; BOLZINGER, M. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 439, p. 23–34, 2013.

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.

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

Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. Journal of Hazardous Materials. Elsevier B.V.; 2013; 261:470–90. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.069.

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.

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

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. 2017; 3(1):33–42. DOI: [10.22034/gjesm.2017.03.01.004](https://doi.org/10.22034/gjesm.2017.03.01.004)

Saeedi M, Amini HR. Characterization of a thermal power plant air heater washing waste: a case study from Iran. Waste Management & Research. 2007; 25(Elliott 1989):90–3. DOI: [10.1177/0734242X07072328](https://doi.org/10.1177/0734242X07072328)

Silva LJ da, Alves FC, França FP de. 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 [Online]. 2012; 30(10):1016–30. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22751947>.

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

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

Taiwo E a., Otolorin J a. Oil Recovery from Petroleum Sludge by Solvent Extraction. Petroleum Science and Technology. 2009; 27(8):836–44. [Dx.doi.org/10.1080/10916460802455582](https://doi.org/10.1080/10916460802455582)

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.