

PROCESSO DE SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DE ÓLEO DE BORRAS OLEOSAS UTILIZANDO CONDENSADO DE GÁS NATURAL COMO SOLVENTE

André L A Santos; André L. D. Ramos; José Jailton 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:

A indústria de exploração e produção de petróleo é uma das principais categorias em termos da geração de resíduos com elevado potencial poluidor associado à presença de substâncias tóxicas e de outros componentes que afetam negativamente os atributos ambientais. Dentre tais resíduos destacam-se as borras oleosas, constituída basicamente por óleo, sólidos minerais e água salina, formadas durante as etapas de produção, transporte, armazenamento e refino de petróleo. Buscando contribuir para a diminuição dos impactos ambientais e dos passivos comumente gerados nos campos produtores, decorrentes da disposição deste resíduo no ambiente e visando recuperar o óleo presente na borra, face ao seu alto valor agregado, este trabalho teve como objetivo estudar o processo de extração com solvente através do uso de um sistema misturador-decantador (*mixer-settler*) para o tratamento e recuperação do óleo presente na borra oleosa, utilizando o condensado de gás natural, C_5^+ , em presença do agente surfactante Dissolvan® da Clariant. A borra estudada foi resultante da fase flotada no processo de tratamento da água produzida, a qual foi previamente caracterizada e posteriormente submetida ao processo de separação gravitacional em um decantador. A composição média da borra foi a seguinte: 60,5% de água com salinidade de 29.229,5 mg/L; 23,5% óleo; 16,0% de sólidos; densidade de 0,98 g/cm³ e 8,3 °API. Foram alcançadas recuperações de óleo de até 99,8%.

Palavras-chave: extração; decantação; resíduos oleosos.

1.Introdução:

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) também relatam que as borras de petróleo formam mistura complexa de emulsão do tipo água/óleo (A/O) e partículas sólidas, contendo tipicamente cerca de 30% de óleo, 40% de água e 30% de sólidos, em base mássica. 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). Se a retirada não ocorre regularmente, o acúmulo da borra provavelmente aumentará e poderá contaminar o petróleo bruto ou danificar equipamentos nos processos adicionais (PAZOKI; HASANIDARABADI, 2017).

Da Silva *et al.*, (2012) destacam processos de recuperação e tratamento de borras oleosas de petróleo, incluindo: aterro, incineração, co-

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

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.

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 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 à legislação ambiental (DA SILVA *et al.*, 2012). Analisando o efeito do solvente, Taiwo e Otolurin (2009) utilizaram hexano e xileno para recuperar hidrocarbonetos de petróleo de borra oleosa e conseguiram um índice de recuperação de 67,5%. Nesse contexto, o C₅⁺ produzido na UPGN do Terminal Marítimo de Carmópolis (Tecarmo) em Aracaju-SE foi o solvente escolhido para o presente trabalho.

2. Materiais e métodos

2.1. Caracterização do material de estudo

Quatro tipos de borras oleosas codificadas como BR-1,2,3 e 4 foram coletadas em estações integrantes da Unidade de Operação de Sergipe e Alagoas, do Ativo de Produção Sergipe Terra, Campo de Produção de Carmópolis (UO-SEAL/ATP-ST/OP-CP), que gera aproximadamente 950 m³/mês desses resíduos contendo óleo extra-pesado com °API variando entre 7 a 10 (ANP, 2018). A escolha da borra BR-3, proveniente da Estação de Bonsucesso (EB), foi devida ao gargalo que a mesma representa para o processo, com produção estimada em cerca de 400 m³/mês de borras. 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 Coloidais da Universidade Tiradentes (NUESC) quanto aos parâmetros e respectivos métodos de análise listados na Tabela 1.

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 (*mixer*) - para proporcionar o contato entre a amostra e os aditivos (C₅⁺ e desemulsificante Dissolvan® da Clariant), mediante uma agitação controlada em um

teste de jarro de marca Polilab modelo Turb-floc/2P, cuja fase era posteriormente submetida a uma separação gravitacional em vasos decantadores (*settlers*) – cilindros graduados de 1000 mL, com dreno adaptado no fundo, para recuperação do óleo contido na borra de petróleo. Para determinação de BSW foi utilizada uma centrífuga de marca Nova Técnica, modelo NT 871, com rotação entre 1300-1500 rpm, com capacidade para 6 tubos de centrifugação de 100 mL. Todos os aditivos e equipamentos foram fornecidos pela Petrobras.

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
Teor de asfaltenos e resinas	ASTM 6560	NUESC

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 decantação (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, V_d (mL)	Volume de solvente, V_s (mL)	Tempo de decantação, t (h)
-1	Baixo	10	100	24
0	Médio	25	200	36
1	Alto	40	300	48

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 1.

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

2.5. Análise de dados

Os dados gerados nos experimentos foram analisados por meio de um modelo empírico e gráficos de superfície de resposta, 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 das borras oleosas estudadas.

Tabela 3 - Características físico-química das borras oleosas

Propriedades	Unidades	BR-1	BR-2	BR-3	BR-4
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
Massa específica (20°)	g/cm ³	0,9835	0,9941	0,9794	0,9920
Grau API	° API	7,79	9,21	7,23	8,93
Asfaltenos	%	5,8	7,4	6,8	9,1
Resinas	%	2,8	4,3	3,4	5,3

Nota: Em destaque a borra selecionada para o processo de recuperação.

Os resultados revelaram alta salinidade das borras, o que acelera processos corrosivos e incrustação de vasos, equipamentos e tubulações (CIVIL et al., 2013). Já Melo (2007) afirma que resíduos oleosos têm como características altos valores de densidade e salinidade. As partículas sólidas com tamanho inferior ao das gotículas emulsionadas, quando dotadas de parte hidrofílica e parte lipofílica e estão presentes na interface, interferem positivamente na estabilização das emulsões, como as resinas e os asfaltenos (KOKAL, 2002). Os sólidos encontrados em petróleo geralmente são oriundos de asfaltenos, resinas, parafinas, areia de formação, argila, incrustações minerais e produtos de corrosão (PAULIN, 2013). As emulsões geradas são bastante estáveis devido à presença de tensoativos naturais, tais como asfaltenos e resinas (7,2% asfaltenos e 4,0 resinas, média

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

encontrada). 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).

3.2 Separação gravitacional

Foram realizados 9 (nove) ensaios variando-se as quantidades de solvente e de surfactante previstas no planejamento experimental, e mais 4 (quatro) 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 59%.

Tabela 4 – Resultados da separação centrífuga 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

Analisando-se a influência do solvente na extração e na recuperação do óleo da borra, Zubaidy e Abouelnasr (2010) destacam o efeito da sua dosagem na redução da viscosidade, quebrando as estruturas espaciais formadas principalmente com asfaltenos e resinas, aumentando velocidade de sedimentação. O aprimoramento da separação de emulsões A/O pesadas pode ser explicado com base na lei de Stokes (LI *et al.*, 2016).

O tratamento químico através de agentes desmulsificantes 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). Foram projetados novos experimentos visto que alguns autores na literatura defendem baixas dosagens de concentração de desmulsificante. 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). O intervalo mais comum situa-se entre 10 e 50 ppm (ZHENG *et al.*, 2017). De fato, a redução da concentração proposta surtiu efeito, pois foram alcançadas eficiências de até 99,8%.

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.

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

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

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

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 1, na qual o coeficiente de correlação de Pearson foi de 0,8162. Já os gráficos de superfície da Figura 2, mostram a relação entre as variáveis Vs, Vd e T e suas influências na variável de resposta (EF).

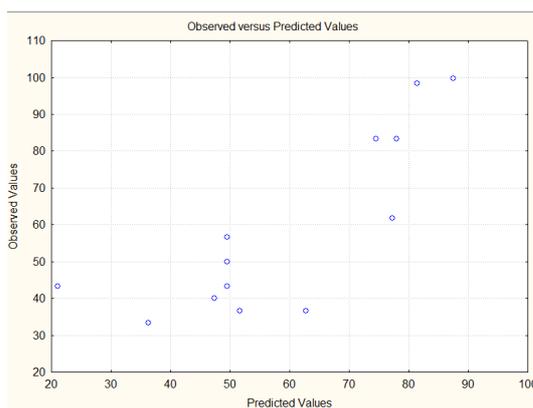


Figura 1 – Correlação entre os valores preditos e observados para a eficiência de separação gravitacional

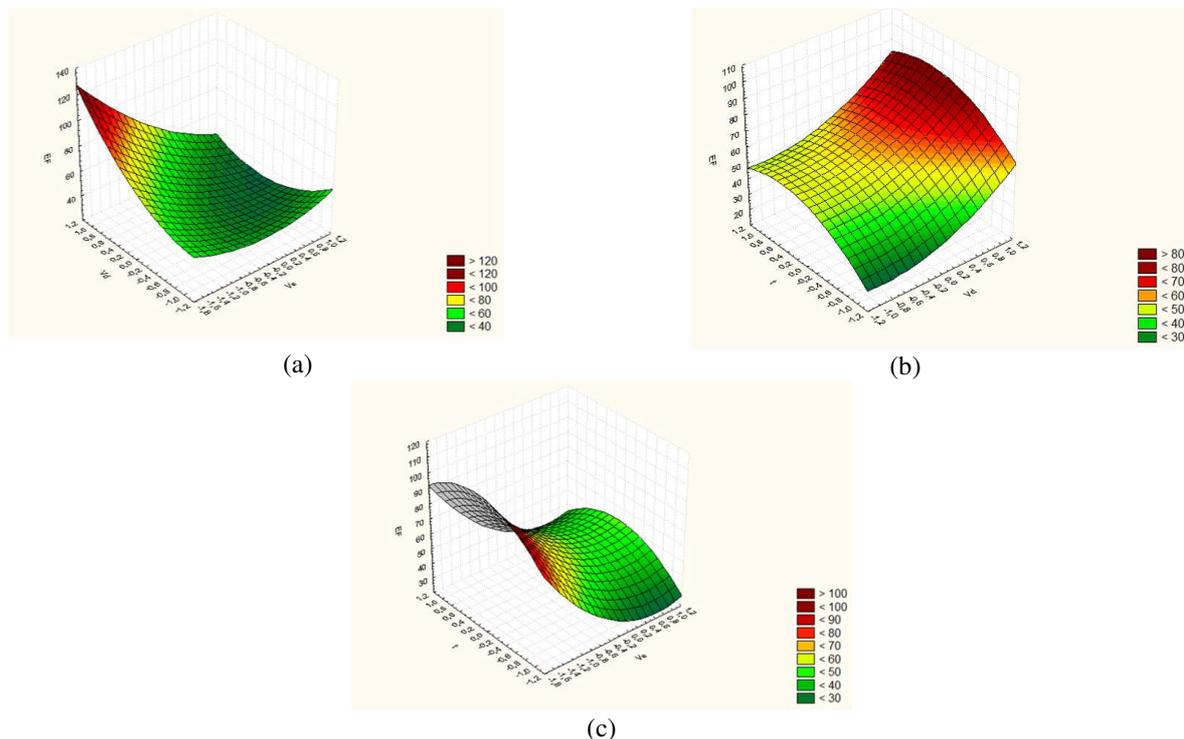


Figura 2- Superfícies de resposta da eficiência no processo gravitacional: (a) ($V_d \times V_d$); (b) ($V_d \times T$); (c) ($V_d \times T$)

4. Conclusão

O estudo realizado com a borra oleosa utilizando o processo de extração líquido-líquido com C_{5+} , seguido de decantação (separação gravitacional), mostrou-se tecnicamente promissor, possibilitando a recuperação do óleo presente na borra com eficiência média de 59,0%, tendo sido alcançada a eficiência máxima de 99,8%, além de representar uma solução para passivos ambientais relacionados a borras oleosas. Estudos adicionais são necessários, sobretudo os voltados à Engenharia Econômica e ao *scale up* do processo, visando transformá-lo em uma unidade industrial.

Referências

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.

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.

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.

DJUVE, J., X. Yang, I.J. Fjellanger, J. Sjoblom and E, Pelizzeti, 2001. Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. *Colloid Polymer Sci.*, 279:232-239.

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.

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

KOKAL, S.; ARAMCO, S. Crude-Oil Emulsions : A State-Of-The-Art Review. n. December 2004, 2005.

LI, Y. et al. Separation of water-in-heavy oil emulsions using porous particles in a coalescence column. v. 166, p. 148–156, 2016.

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.

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)

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.

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>.

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.

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.