

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Caracterização físico-química de borra oriunda de tanques de estocagem de petróleo em refinarias

AUTORES:

Marina Prearo Simplicio da Silva
Antônio Carlos da Silva Ramos
Elizabete Fernandes Lucas
Carla Michele Frota da Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pelotas

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BORRA ORIUNDA DE TANQUES DE ESTOCAGEM DE PETRÓLEOS EM REFINARIAS

Abstract

During the oil storage process, a commonly encountered problem is the formation of oily residues, called sludge, usually resulting from sedimentation of heavy hydrocarbon fractions. Sludges are materials of difficult characterization that vary according to the nature of the oils and storage conditions, and which are formed by complex mechanisms of which no good description can be found. Thus, a proper characterization becomes a crucial requirement to provide subsidies for works that seek to understand the formation of the sludges, as well as contribute to operational measures that aim to reduce this problem. In this work, a set of analytical techniques was employed in order to obtain experimental data about the composition of a sludge from the storage tank of a refinery in order to establish a relationship with the potential factors that cause its formation. The samples consisted of a very thick material, dark in color and stable under the evaluated conditions. The sludge presented itself as a heterogeneous and complex material, in which about 90% consisted of water and the rest of sediments of organic and inorganic nature. Tests on solvents of different polarities showed the inability of its complete solubilization and, although its predominant content is water, it was stable in polar solvents such as methanol and water itself. Such behavior reflects that the water contained in the sludge is not free but stabilized similarly to a gel. To identify the nature of the sediments, Soxhlet extractions were performed following established technical procedures and it was found the significant absence of naphthenates and paraffins and the 0.2% asphaltenes content. Thermogravimetric analysis (TGA) of the material indicated the presence of inorganic solids probably coming from contact with the aqueous phase. In this work it was inferred that the contact between refinery cargo oils and an aqueous phase provided conditions for sludge formation and that both inorganic solids and asphaltenes may be acting in the stabilization process.

Introdução

Uma quantidade considerável de borra oleosa pode ser gerada através da indústria do petróleo durante a exploração, produção, transporte, estocagem e processo de refino do óleo cru. Em particular, a borra gerada durante o processo de refino tem recebido crescente atenção nos últimos anos, visto que a mesma contém alta concentração de hidrocarbonetos e outros componentes recalcitrantes (ZENG, 2013). Esse material constitui-se de resíduos pastosos oriundos do processo de sedimentação das frações pesadas do petróleo quando este é submetido às condições clássicas de estocagem. Esses resíduos podem apresentar-se sob uma das seguintes formas: (1) material dissolvido em líquido, (2) material precipitado, e (3) material emulsionado no líquido, sendo que os mesmos são compostos fundamentalmente de uma parte orgânica e outra inorgânica, em que a primeira é tipicamente constituída por parafinas, aromáticos, resinas e/ou asfaltenos, e a segunda por produtos de corrosão, areia e outros constituintes oriundos do reservatório produtor (SILVA, 2013).

Sob condições favoráveis essas borras se dissolvem no petróleo bruto com o potencial de aumentar a viscosidade. Porém, quando não são solúveis no óleo bruto, podem depositar-se no fundo dos tanques de armazenamento ou permanecer como uma emulsão, cuja estabilidade depende principalmente de um filme protetivo que inibe as gotículas de água de coalescer umas com as outras. Esse filme interfacial é composto de diversos emulsificantes naturais como os asfaltenos e resinas, sólidos finos e ácidos orgânicos. Em qualquer caso, verifica-se a necessidade de quebrar a emulsão, quer ela seja de água, quer seja a própria borra, a qual deve ser separada na fase oleosa e na fase aquosa (SPEIGHT, 2006). Na prática, as borras são materiais de difícil caracterização que variam conforme a natureza dos petróleos e condições de estocagem e que se formam através de mecanismos complexos dos quais não se verifica uma boa descrição.

Segundo Cheng *et al.* (2016) é estimado que mais de 60 milhões de toneladas de borra oleosa sejam produzidas ao redor do mundo, e essa quantia ainda continua aumentando devido à crescente demanda de produtos derivados do petróleo. Devido ao fato desse resíduo ser reconhecido por muitos países como perigoso, o descarte incorreto pode ocasionar sérios problemas ao meio ambiente e à saúde da população. Diante disso, diversos métodos de tratamento têm sido desenvolvidos e utilizados recentemente, porém a natureza recalcitrante do material faz com que poucas tecnologias alcancem um balanço satisfatório entre os regulamentos ambientais estritos e a redução de custos do tratamento. Como resultado, há a necessidade de se obter uma boa caracterização da borra, a fim de identificar métodos mais eficazes de tratamento e adequados a cada tipo de borra (ZENG, 2013).

Neste trabalho, empregou-se um conjunto de técnicas analíticas com objetivo de obter dados experimentais acerca da composição de uma borra oriunda do tanque de estocagem de uma refinaria com o propósito de estabelecer uma relação com os potenciais fatores causadores de sua formação e, posteriormente adotar estratégias científicas que venham a contribuir com a minimização da formação das borras nas operações de estocagem em refinarias.

Metodologia

A execução de todos os procedimentos analíticos foi realizada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano e utilizou como amostra a borra produzida em uma importante refinaria brasileira.

A pesquisa compreendeu os seguintes procedimentos: teste de solubilidade, análise TGA, teste de DSC e pDSC, teor de água, extração de naftenato e asfalteno e análise de FTIR.

O teste de solubilidade foi realizado utilizando a amostra original (300mg) e a amostra após secagem em estufa (10mg) utilizando 10 mL de seis solventes com diferentes potenciais de solubilização, sendo eles o pentano, tolueno, heptano, xileno, diclorometano e metanol.

A temperatura em que ocorre a máxima perda de massa da borra e a quantidade de material inorgânico presente na mesma foi determinada através dos espectros gerados no Analisador Gravimétrico TGA Q500, a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio.

A ocorrência de parafinas foi analisada por meio do Calorímetro Diferencial de Varredura Q200 e pelo Microcalorímetro Diferencial de Varredura modelo DSC VII nos quais as amostras foram inseridas. Inicialmente procedeu-se uma estabilização do sistema por 10 minutos a 30°C . Após a estabilização, a temperatura atingiu 80°C a uma razão de aquecimento de $0,48^{\circ}\text{C/min}$ e manteve-se estabilizada por 15 minutos, e caindo para -10°C na mesma taxa posteriormente. Quando se atingiu o valor mínimo de temperatura, subiu até 30°C novamente finalizando o teste.

O teor de água da amostra foi determinado por meio de um titulador Karl Fischer e qualitativamente através de balanço de massa após secagem em estufa, realizada a 103°C durante 24 horas.

A extração de naftenatos e asfaltenos foi realizada utilizando um extrator Soxhlet. Para realização do primeiro, o papel de filtro contendo a amostra foi inserido dentro de um cartucho de papelão e o mesmo banhado diversas vezes por metanol até o solvente apresentar-se incolor. Nesse caso, o material analisado foi o que restou no interior do papel de filtro. Já para a extração dos asfaltenos, a amostra foi inicialmente deixada em agitação em n-heptano por 24 horas, visando precipitar todo o asfalteno na mesma. Posteriormente essa amostra foi banhada diversas vezes por tolueno, a fim de solubilizar apenas o que fosse asfalteno e arrastá-lo junto ao solvente. Esse procedimento está de acordo com a norma técnica IP 143/84 para separação de asfaltenos de petróleos e derivados.

A presença de grupos funcionais na estrutura da amostra da borra foi feita através da espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR) utilizando o método por pastilha KBR e a análise foi realizada para a amostra original e para a amostra após ser submetida ao TGA.

Resultados e Discussão

Teste de solubilidade

A amostra original da borra apresentou-se visualmente como uma pasta consistente de odor bastante acentuado. Na Figura 1 verifica-se uma ilustração em que amostras da borra foram submetidas a diferentes solventes após o contato de 1h.

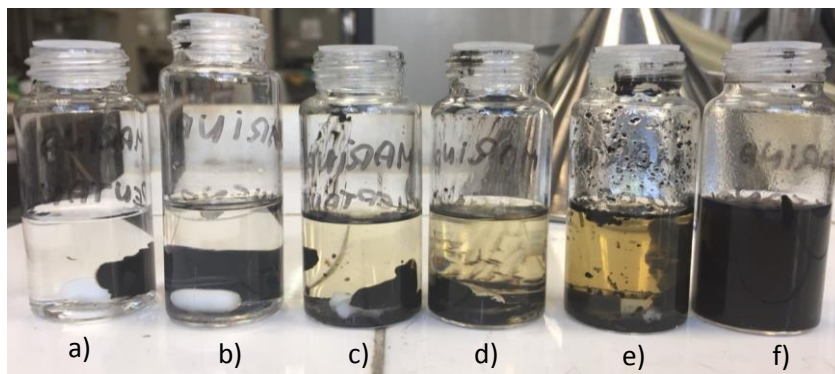


Figura 1. Teste de solubilidade da borra em condições ambiente nos solventes: a) Pentano, b) Tolueno, c) Heptano, d) Xileno, e) Diclorometano e f) Metanol

A borra se mostrou praticamente insolúvel em pentano, tolueno e heptano, visto que ficou aderida ao vidro do recipiente e não houve mudança na coloração do solvente; visualmente observou-se uma pequena coloração nos sistemas em xileno e diclorometano, indicando certa solubilidade. Essa solubilidade parcial foi acompanhada do desprendimento de pequenas partículas da borra. De forma mais acentuada essas observações foram exibidas no sistema com metanol. Em princípio esse foi um comportamento atípico uma vez que se esperaria maior solubilidade em algum dos solventes devida a natureza orgânica da amostra. No entanto, foi interpretado como um indicativo da presença de água na composição das borras. Pode ocorrer que a água esteja formando um filme interfacial e impedindo o contato efetivo entre os solventes e a parte orgânica da borra. Essa proposta também explicaria a maior solubilidade em metanol, em função da sua maior polaridade e solubilização parcial da água.

A fim de avaliar e confirmar a influência da água na solubilização o teste foi repetido e realizado na amostra após a secagem da mesma em estufa, resultando nos sistemas mostrados da Figura 2.

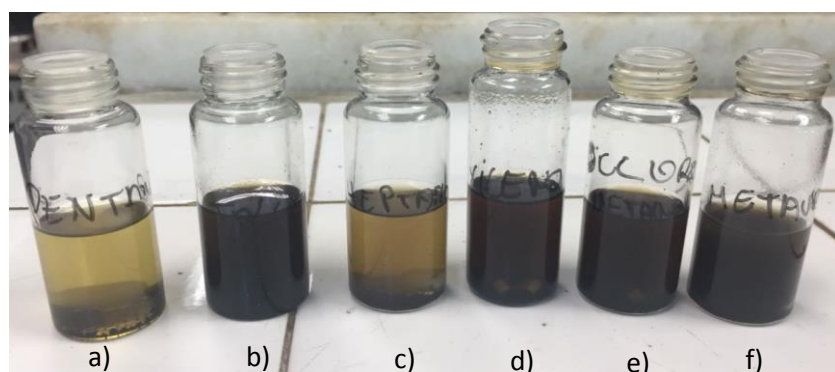


Figura 2. Teste de solubilidade com amostra seca em a) Pentano, b) Tolueno, c) Heptano, d) Xileno, e) Diclorometano e f) Metanol.

É possível observar por meio da alteração da cor do solvente que a solubilidade em todos aumentou significativamente, comprovando a influência da água quanto ao contato interfacial entre o sólido e o solvente. Considerando os parâmetros de Hansen (2007) para os solventes utilizados, infere-se que a borra é mais solúvel naqueles com parâmetro de solubilidade mais altos, como xileno, tolueno, diclorometano e metanol. Esse resultado, embora qualitativo, é de grande importância nas operações de lavagem e remoção das borras nos tanques sob dois aspectos: (i) inicialmente indica que a lavagem deve ocorrer pela remoção da água para posterior aplicação de um solvente orgânico e, (ii) possibilita avaliar mistura mais eficiente para remoção da parte orgânica empregando solventes com diferentes parâmetros de solubilidade a partir dos derivados produzidos na própria refinaria.

Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA e DTG da amostra de borra original indicaram que na varredura realizada entre 0 e 700°C, um total de 92,58% de massa foi perdida durante o processo e a máxima temperatura de perda de massa foi de 68°C. Os outros 7,42% restantes foram classificados como sedimentos inorgânicos.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A execução desse teste e do μ DSC foi realizado em duplicata, sendo que a realização do segundo teste foi feita devido a sua maior acurácia. Nessa etapa, buscou-se avaliar a ocorrência de parafinas na composição da borra. Como sua cristalização é um processo exotérmico, a precipitação ocorrida em função da redução da temperatura é acompanhada por variação no fluxo de calor. As análises obtidas para o DSC e o μ DSC foram as mesmas em ambas as amostras, sendo que as curvas resultantes não indicaram evento exotérmico, ou seja, não há presença de parafinas nas amostras de borra ou ocorrem em quantidades tão pequenas não possibilitando sua detecção.

Teor de água

A determinação do teor de água utilizando o método Karl Fischer consiste na repetição do mesmo até que o teor encontrado seja constante. Pelo fato da amostra consistir de uma mistura de alta complexidade composicional, a análise foi repetida inúmeras vezes. Os resultados encontrados não se enquadraram dentro do limite aceitável entre os testes ($\sim 2\%$), como mostra a Tabela 1, contudo indicam um alto teor de água nas amostras.

Tabela 1. Teor de água pelo método Karl Fischer

Tentativa	Massa amostra (g)	Teor de água (%)
1	0,0423	88,49
2	0,0327	96,18
3	0,0371	86,49
4	0,0350	90,16

A porcentagem média de água encontrada nesse método foi de 90%. Tendo em vista que esse valor é considerado alto, especialmente pelo fato do material não apresentar em nenhum momento a segregação dessa água, foi realizado a secagem em estufa, cujo material foi utilizado posteriormente no teste de solubilidade. Nessa segunda tentativa de mensuração, a amostra teve sua massa reduzida em 87%, confirmando o teor médio encontrado pelo método Karl Fischer.

O alto teor de água encontrado nas amostras de borras indica ainda a contaminação dos tanques de estocagem de óleo por fases aquosas.

Extração de naftenato

A extração foi realizada utilizando o método Soxlet e a amostra analisada foi a que restou dentro do papel de filtro após o metanol que a banhava apresentar-se praticamente incolor. O material resultante no papel de filtro foi raspado, transferido para uma placa de petri (Figura 3) e colocado na estufa a vácuo em 40°C por 24 horas, para que pudesse ser secado. Após a secagem, a quantidade obtida foi de apenas 0,072 g, ou seja, 0,04% do material inicial.



Figura 3. Amostra resultante da extração de naftenato

Embora a extração tenha sido efetiva e uma pequena quantidade de material obtida, o aspecto e a coloração do mesmo não condiz com o esperado para os naftenatos. A presença de naftenatos indicaria a possibilidade de que ácidos naftênicos poderiam contribuir na formação da formação da borra. Além disso, esses compostos apresentam características surfactantes, no que poderia contribuir para a estabilidade da borra.

Extração de asfalteno

Para a extração dos asfaltenos foi empregando o procedimento IP143/84 e resultou no valor de 0,2% em peso da borra original. Esse valor representa cerca de 2% do material sólido da borra e como os asfaltenos apresentam reconhecidamente atividade interfacial, sendo considerado um surfactante natural do petróleo, pode ser um dos agentes estabilizantes da borra de forma a promover a interação com a fase aquosa.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas como tentativa da determinação dos grupos funcionais presentes na borra. Foram obtidos os espectros da amostra original e após a mesma ter sido submetida ao TGA, de modo a analisar quais compostos se degradariam quando expostos à alta temperatura da análise. O espectro obtido da amostra original é apresentado na Figura 4.

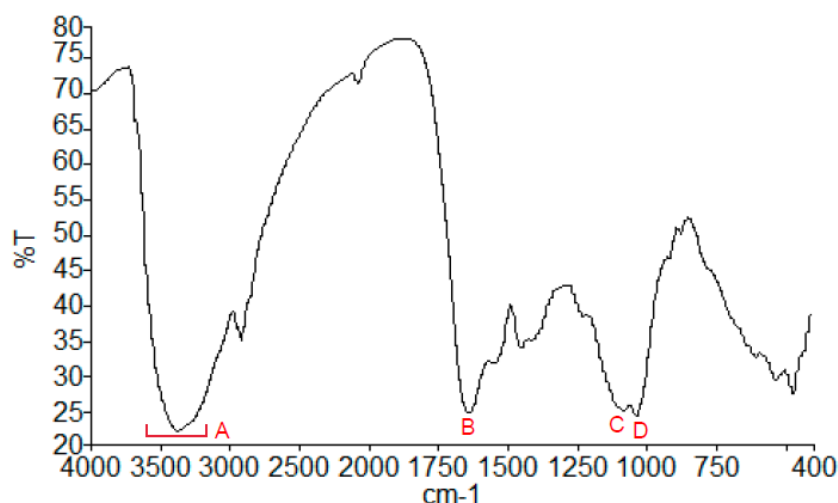


Figura 4. Espectro infravermelho da borra

De acordo com Silverstein e Webster (1998), a banda larga A, cujo pico está em 3400 cm^{-1} , é característica de estiramento de ligações O-H como hidroxilas, álcoois, fenóis e sais de ácidos carboxílicos, visto que os mesmos aparecem em bandas próximas de 3300 cm^{-1} . Como bandas largas normalmente caracterizam misturas e esta amostra é bastante complexa, pode-se inferir que essa banda sobrepõe vibrações de outros compostos polares. O pico B, o qual está em 1639 cm^{-1} pode ser característico ligações C=O, de amidas, ou compostos mononucleares (como benzeno). Os picos C e D, presentes em 1080 e 1036 cm^{-1} são característicos de vibrações de estiramento de C-O em álcoois e fenóis ou de compostos de silício, como SiO alifático e $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$.

Já na amostra resultante do TGA, embora a maioria dos picos tenham aparecido em menor intensidade, é possível correlacioná-los com aqueles da borra inicial, sendo que os picos C e D apresentados no espectro da borra anterior ao TGA se apresentaram como apenas um na Figura 5, corroborando que há a presença de silício nessa amostra, pois o mesmo não se degradou mesmo quando exposto à alta temperatura.

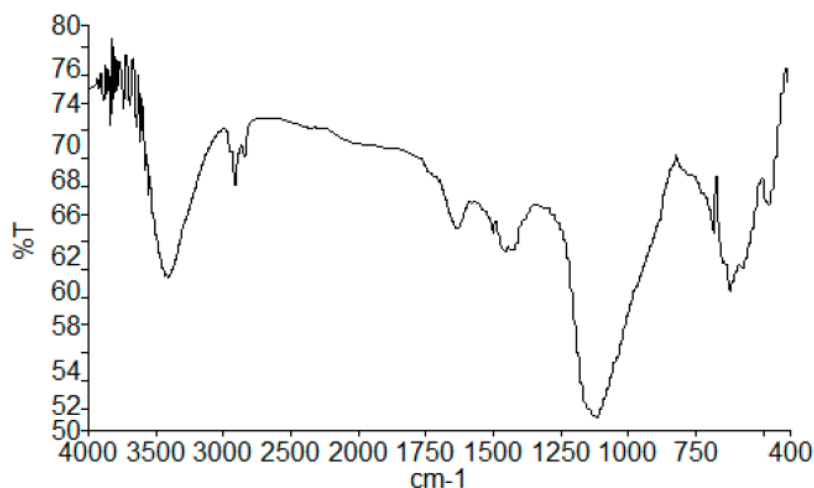


Figura 5. Espectro infravermelho da borra após TGA

Conclusões

Em todas as análises realizadas a borra apresentou-se como um material heterogêneo e complexo. Através da análise do método Karl Fischer e da secagem da amostra em estufa, constatou-se que cerca de 90% da mesma era constituída por água e o restante de sedimentos de natureza orgânica e inorgânica. Porém, ainda que o material seja predominante constituído por água, o teste realizado com os diferentes solventes mostrou que a mesma apresentou melhor solubilidade apenas no metanol, permanecendo estável quando em contato com o restante dos solventes. Tal comportamento reflete que a água contida na borra não se apresenta livre, mas estabilizada semelhantemente a um gel. Por outro lado, quando o teste foi realizado com a amostra seca, verificou-se um aumento considerável na solubilidade da mesma diante dos outros solventes e não apenas do metanol, corroborando a influência da água em sua solubilidade.

As extrações em Soxhlet resultaram em ausência significativa de naftenatos e parafinas, sendo esse último corroborado com as análises de DSC e μ DSC. A quantidade de asfaltenos extraída foi de apenas 2% do material seco.

A Análise Termogravimétrica (TGA) do material apontou a presença de sólidos inorgânicos oriundos provavelmente pelo contato com a fase aquosa, os quais podem ser verificados as análises de FTIR, como o silício, o qual também pode atuar na estabilidade da borra.

Diante desses resultados, infere-se que tanto sólidos inorgânicos como os asfaltenos podem estar atuando na estabilização da borra oleosa, sendo necessários uma melhor caracterização desses sólidos e métodos eficazes na segregação da fase aquosa e oleosa para posterior tratamento desse resíduo.

Agradecimentos

A Universidade Federal de Pelotas (UFPel) e ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ) pelo suporte técnico necessário ao desenvolvimento da pesquisa.

Referências Bibliográficas

- CHENG, S.; WANG, Y.; GAO, N.; TAKAHASHI, F.; LI, A.; YOSHIKAWA, K. *Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 120, p. 511-520, jul, 2016.
- SILVA, L. J. *Gerenciamento de borras oleosas provenientes de refinaria de petróleo*. 2013. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013
- SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and technology of petroleum*. 4. ed. Estados Unidos: Taylor & Francis Group., 2006.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. New York: John Wiley e Sons Inc., 1998.
- ZENG, G. H. J. L. G. *Recent Development in the treatment of oily slugde from petroleum industry – a review*. Journal of Hazardous Materials, v. 261, p. 470-490, out, 2013.