

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



TÍTULO DO TRABALHO:

SOLUBILIZAÇÃO DE BORRA DE FLOTAÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

AUTORES:

Dennys Correia da Silva, Cláudio Regis dos Santos Lucas, Carolina Rayanne Barbosa de Araújo, Tereza Neuma de Castro Dantas, Afonso Avelino Dantas Neto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

SOLUBILIZAÇÃO DE BORRA DE FLOTAÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Abstract

This work analyzes a treatment process for petroleum sludge from a flotation unit using microemulsion systems. Microemulsion systems employed were formulated using saponified coconut oil as surfactant, n-butanol as co-surfactant, kerosene as oil phase, and 2% NaCl solution as aqueous phase. The co-surfactant to surfactant ratio (C/S ratio) was kept constant at 4. A central composite rotational design (CCRD) was used for optimizing the process. The experiments investigated the influence of microemulsion to petroleum sludge (PSF) ratio (MES/PSF, 0.5–7.5 g/g), temperature (T, 27–60 °C), and solubilization time (t, 30 to 150 min). The results showed that the process is influenced largely by the microemulsion to petroleum sludge ratio (MES/PSF), with almost all solubilization efficiencies greater than 90%. The optimal conditions were obtained at: MES/PSF ratio = 4, T = 60 °C, and 1 h solubilization time.

Introdução

O petróleo é uma das mais importantes fontes de energia da atualidade, pois é através dele que se realizam inúmeras atividades, sendo responsável por grande parte dos combustíveis que são utilizados em todo o mundo e por boa parte da energia gerada pelas usinas termoeletricas (Pontes, 2002). No Brasil, o grande marco da exploração e produção de petróleo aconteceu nos anos 70 com a descoberta da Província Petrolífera da Bacia de Campos e, nessa mesma década, a descoberta de petróleo na plataforma continental do Rio Grande do Norte, com destaque para a construção e atividade do Polo Industrial de Guamaré/RN, o que fez com que o estado do Rio Grande do Norte, durante as últimas três décadas, se tornasse o sexto maior produtor brasileiro de petróleo (Araújo, 2016).

Porém, além de gerar produtos de primeira importância como plásticos, tintas, gasolina e borracha sintética, atividades como perfuração, produção, transporte, processamento e distribuição geram resíduos sólidos e líquidos na forma de lamas, borras, efluentes líquidos e gasosos entre outros. Neste contexto, se tornam indispensáveis a sua redução, aplicação, aproveitamento, tratamento e destinação apropriada de acordo com a legislação ambiental (Mariano, 2005). Esses resíduos podem ser classificados como perigosos ou não, tais como: sobrenadante do flotor, borra oleosa do separador água-óleo, borra oleosa dos separadores gravitacionais, borra oleosa do tratamento primário e os resíduos sedimentados dos tanques de decantação (Silva, 2015).

Um dos grandes problemas enfrentados nas estações de tratamento é a geração da borra formada a partir do processo de flotação da água oleosa. Essa borra é formada durante a flotação do óleo por adição de um agente floculante e seu retorno para o início do processo causa a perda da especificação do percentual de água em óleo (*BSW – Basic Sediments Water*) e o retorno de correntes de óleo recuperadas, o que prejudica a função desta estação, diminuindo o rendimento da mesma. Com isso, a situação apresenta-se como um grande desafio de tratamento para descarte ou uma possível viabilidade de reaproveitamento.

Apesar de existirem inúmeros estudos para o tratamento de resíduos oriundos do petróleo, ainda não existe uma metodologia completa para a resolução do problema de formação dessa borra de modo a recuperar o óleo presente na mesma, pois se sabe que a eficiência de um método depende diretamente de características físicas, físico-químicas e químicas dos resíduos e da disponibilidade de

instalações para processar esses materiais. A literatura cita vários métodos alternativos para lidar com diversos tipos de resíduos, como a pirólise, oxidação Fenton e ultrassom, mas ainda assim é grande o desafio de formular um tratamento efetivo para aplicação em meio industrial. Diante disso, grande destaque vem sendo dado ao estudo dos sistemas microemulsionados, por possuírem um grande poder de solubilização tanto de substâncias polares quanto apolares, elevada área interfacial e alta estabilidade.

Neste contexto, o presente trabalho propõe-se a desenvolver um sistema de solubilização para a borra oriunda do processo de flotação da estação de tratamento de efluentes (ETEs) do Polo Industrial de Guamaré utilizando sistema microemulsionado tendo como tensoativo o óleo de coco saponificado (OCS).

Metodologia

O polo industrial de Guamaré (PETROBRÁS), localizado no Distrito de Guamaré (litoral Norte do Rio Grande do Norte - RN/Brasil), forneceu amostras da borra de flotação (BF). Todos os produtos químicos foram utilizados sem qualquer purificação prévia, exceto quando necessário, o uso de água destilada.

Os experimentos utilizaram dois sistemas de microemulsão (SME), um na região de Winsor II (WII) - emulsão de água em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso (W/O), e outra na região de Winsor IV - sistema de microemulsão (WIV) (Winsor, 1948). Os sistemas foram formulados à temperatura ambiente (27°C) usando uma solução de NaCl a 2% (Synth, 99%) como fase aquosa (FA); querosene (PETROBRAS) como fase oleosa (FO); óleo de coco saponificado (OCS) como tensoativo iônico (S) e álcool n-butílico (VETEC, 99%) como cotensoativo (C). A relação cotensoativo para tensoativo (relação C/T) foi mantida constante em 4. A determinação dos sistemas nas áreas de Winsor estudadas foi obtida por titulação (Castro Dantas, 2010). O sistema WII utilizado no delineamento experimental foi composto por 20% em peso [C + T], 5% em peso de FO e 75% em peso de FA enquanto o WIV foi preparado usando 15% em peso [C + T], 80% em peso FO e 5% FA.

Alíquotas de Borra de Flotação (BF) e sistema microemulsionado(SME) foram adicionadas a um frasco Erlenmeyer de 250 mL, com diferentes proporções SME/BF (0,5 a 7,5 g/g). As amostras foram colocadas em um banho termostático com temperaturas variando de 27 a 60°C (Banho-maria Dubnoff, Modelo TE-053, Tecnal), sob agitação constante (60 rpm), e utilizando diferentes tempos de solubilização (30 a 150 min). Todos os ensaios foram realizados a pH 8,40. Após atingir o tempo de contato desejado, foi realizada uma filtração (14 µm, Ø = 11 cm) para remover os resíduos não solubilizados com água para lavar o resíduo. Subsequentemente, os resíduos não solubilizados foram secos a temperatura ambiente durante 24 h. As percentagens de borra solubilizada e resíduos não solubilizados foram calculadas usando Equações. (1), (2) e (3).

$$MSBF = MTBF - MNSBF \quad (1)$$

$$\%[ES]_n = \frac{MSBF}{MTBF} \times 100 \quad (2)$$

$$\%[Res]_n = (1 - [ES]_n) \times 100 \quad (3)$$

Onde: MSBF = Massa solubilizada da borra de flotação; MTBF = Massa total da borra de flotação; MNSBF = Massa não solubilizada da borra de flotação; %[ES] = Eficiência de solubilização da borra; %[Res] = Resíduo de borra não solubilizada pelo SME; n = Índice correspondente ao número do ensaio.

Um Delineamento Rotacional Composto Central (CCRD) com 17 execuções experimentais foi utilizado para a otimização do processo (8 pontos cúbicos, 6 pontos estrela e 3 pontos centrais). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e os valores médios foram relatados. As variáveis independentes foram: razão SME/BF (g/g), temperatura (°C) e tempo de solubilização (min). Os intervalos de valores assumidos para cada variável são mostrados na Tabela 1. Para os pontos centrais, o valor da relação SME/BF foi escolhido com base no trabalho de Viana et al. (2015). Os valores de temperatura e tempo de solubilização foram escolhidos com base nas condições de operação da unidade de flotação na qual o BF foi gerada. A expansão dos ensaios dentro do delineamento experimental foi realizada com o intuito de estimar ensaios que empregassem baixas quantidades de matéria ativa a baixa temperatura e tempo de solubilização.

Tabela 1: Níveis assumidos para as variáveis independentes.

Variáveis independentes	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Razão SME/BF (g/g)	0,5	1,91	4	6,08	7,5
Temperatura (°C)	27	33,6	43,5	53,3	60
Tempo de solubilização (min)	30	54	90	125	150

Os efeitos estimados, erros, análise de variância e geração de superfícies de resposta foram feitos usando o *Software Statistica*® 7.0 (StatSoft, Inc., EUA). A partir deste *software*, foi possível obter modelos polinomiais empíricos para a BF do NSM em função das três variáveis estudadas. As significâncias das três variáveis, assim como suas interações, foram avaliadas pelo teste de hipótese (valor p) e o ajuste do modelo foi definido pelo teste F para um intervalo de confiança de 95%.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos pelo DCCR foram utilizados para estimar os coeficientes dos principais efeitos e suas interações, conforme apresentado na Tabela 2. Em particular, é possível observar que os resultados de [ES] são maiores que 80%, exceto para os testes onde SME/BF < 1. Isto pode ser atribuído a uma redução na eficiência do processo quando menores volumes de microemulsão são usados para tratar grandes quantidades de BF (SME < BF), resultando em menor solubilização da BF. Atenção especial deve ser dada ao fato de que maiores rendimentos de solubilização são diretamente dependentes de outras condições experimentais (T e t).

Tabela 2: Resultados do planejamento experimental DCCR para a BF por meio de SME contendo OCS-N-butanol-querosene-solução NaCl 2% em SME-WII e SME-WIV.

Ensaio	SME /BF ^a (g/g)	T ^b (°C)	t ^c (min)	SME-WII		SME-WIV	
				[ES] ^d (%)	[Res] ^e (%)	[ES] ^d (%)	[Res] ^e (%)
1	1,91	33,6	54	95,77±0,36	4,22±0,36	87,30±2,05	12,69±2,05
2	6,08	33,6	54	93,97±2,90	6,02±2,90	91,47±0,35	8,54±0,35
3	1,91	53,3	54	94,43±0,58	5,56±0,58	88,01±1,28	11,98±1,28
4	6,08	53,3	54	94,70±0,04	5,29±0,04	85,65±0,22	14,34±0,22
5	1,91	33,6	125	93,96±0,64	6,03±0,64	95,88±0,15	4,11±0,15
6	6,08	33,6	125	93,41±0,22	6,58±0,22	91,50±0,27	8,49±0,27
7	1,91	53,3	125	96,18±0,40	3,82±0,40	93,22±1,23	6,77±1,23
8	6,08	53,3	125	92,61±2,57	7,38±2,57	89,78±0,99	10,21±0,99
9	0,5	43,5	90	67,37±6,85	32,62±6,85	77,05±0,84	22,94±0,84
10	7,5	43,5	90	94,36±1,83	5,63±1,83	96,59±0,02	3,40±0,02
11	4	27	90	95,97±0,27	4,02±0,27	95,75±0,30	4,25±0,30
12	4	60	90	94,46±0,51	5,53±0,51	91,4±2,55	8,6±2,55
13	4	43,5	30	96,37±0,06	3,62±0,06	96,75±0,00	3,25±0,00
14	4	43,5	150	94,55±0,24	5,45±0,24	93±0,15	7±0,15
15	4	43,5	90	93,93±0,75	6,06±0,75	97,12±0,43	2,87±0,43
16	4	43,5	90	92,84±2,53	7,15±2,53	93,58±0,27	2,41±0,27
17	4	43,5	90	94,31±0,31	5,68±0,31	96,97±0,32	3,02±0,32

*Média das duplicatas ± desvio médio. ^asistema microemulsionado/borra de flotação; ^btemperatura; ^ctempo de agitação; ^deficiência de solubilização; ^eresíduo da borra não solubilizado.

A análise da influência das variáveis para o sistema SME-WII mostra que a variação da relação SME/BF pode ou não fornecer um efeito positivo no processo de solubilização, enquanto que o aumento da temperatura e o tempo de solubilização podem dificultar a eficiência do processo. As interações entre as variáveis foram irrelevantes para a resposta. No entanto, todas as variáveis para o MES-WIV e as interações entre elas tiveram um efeito significativo na resposta no mesmo intervalo de confiança. Este estudo mostrou que a relação SME/BF e o tempo de solubilização podem ou não ter um efeito positivo sobre o processo, enquanto o aumento da temperatura e interações das três variáveis, exceto a interação temperatura versus tempo, levou a uma melhoria eficiência do processo.

Um modelo polinomial foi obtido para cada sistema através da análise de regressão quadrática. O percentil dos modelos de resíduos não solubilizados [Res] (%) para os sistemas SME-WII e SME-WIV estão representados nas Equações (4) e (5), respectivamente. Os termos em negrito indicam os coeficientes significativos.

$$[\text{Res}] (\%) (\text{SME-WII}) = \mathbf{6,55} - \mathbf{2,91}[\text{SME/BF}] + \mathbf{3,63}[\text{SME/BF}]^2 + 0,12[\text{T}] - \mathbf{1,43}[\text{T}]^2 + 0,42[\text{t}] - \mathbf{1,52}[\text{t}]^2 + 0,11[(\text{SME/BF})(\text{T})] + 0,32[(\text{SME/BF})(\text{t})] - 0,25[(\text{T})(\text{t})] \quad (4)$$

$$[\text{Res}] (\%) (\text{SME-WIV}) = \mathbf{2,69} - \mathbf{1,94} [\text{SME/BF}] + \mathbf{3,91}[\text{SME/BF}]^2 + \mathbf{1,22}[\text{T}] - \mathbf{1,53}[\text{T}]^2 - \mathbf{0,85}[\text{t}] - \mathbf{1,07}[\text{t}]^2 + \mathbf{0,69}[(\text{SME/BF}) (\text{T})] + \mathbf{1,20} [(\text{SME/BF})(\text{t})] - 0,08[(\text{T})(\text{t})] \quad (5)$$

A análise das respostas superficiais para os tratamentos SME-WII e SME-WIV (Figura 1, Figura 2) mostra que o aumento da relação SME/BF aumentou o valor [ES]. Estas respostas foram observadas até certo valor limite de SME/BF = 4 (codificação 0). No entanto, quando essa relação continuou a aumentar, [Res] assumiu valores mais altos, diminuindo o [ES]. Esta alteração ocorreu

possivelmente devido a um desequilíbrio apresentado pela microemulsão para solubilizar a BF, com a diminuição da característica hidrofóbica do tensoativo, especialmente a altas temperaturas.

Figura 1 - Respostas de superfície para a solubilização da BF pelo ponto SME-WII. (a) razão SME/BF vs. T (° C), (b) razão SME/BF vs. t (min) e (c) T (° C) vs. t (min).

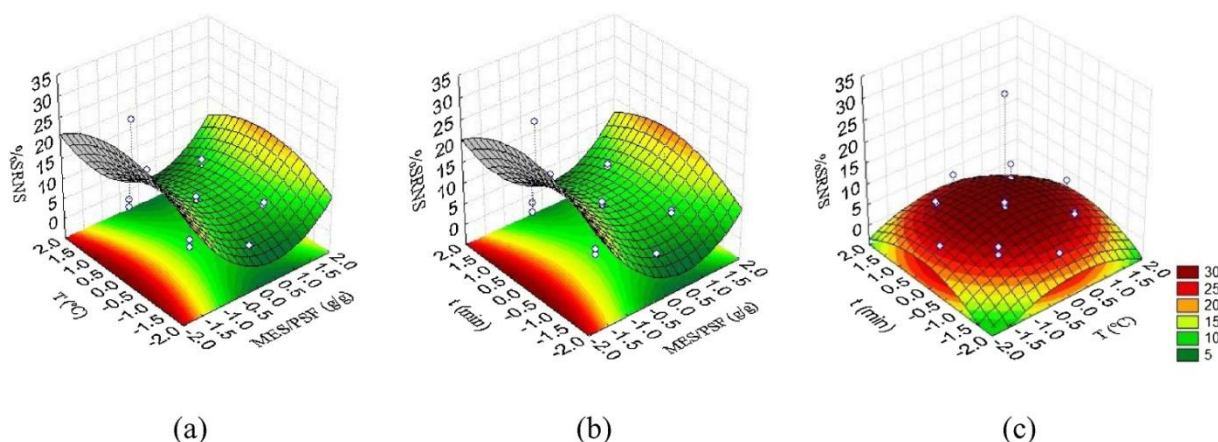
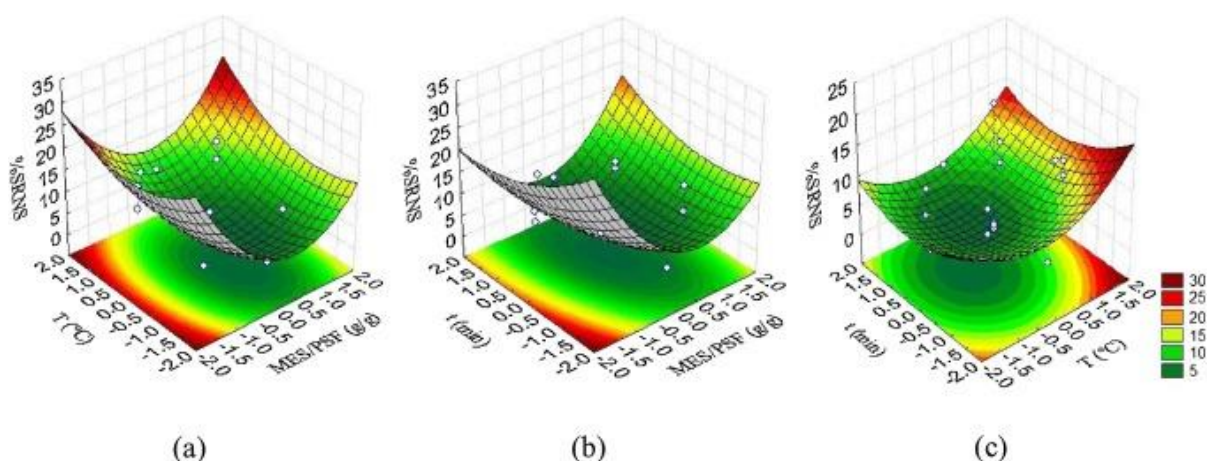


Figura 2 - Respostas de superfície para a solubilização da BF pelo ponto SME-WIV. (a) razão SME/BF vs. T (° C), (b) razão SME/BF vs. t (min) e (c) T (° C) vs. t (min).



Os resultados de temperatura e tempo de solubilização também indicaram menor geração de resíduos (0–10%) nas áreas centrais das superfícies de resposta (–1 a 1) (Figuras. 1 (a), (b); 2 (a), (b) e (c), exceto a resposta superfície que relaciona a temperatura com o tempo de solubilização. Na superfície de resposta relacionando essas duas variáveis, não ficou claro como elas interagem para influenciar o sistema de tratamento (Figura 1 (c)). Geralmente, mantendo a relação SME/BF = 4, qualquer valor de temperatura na faixa de 33,6–53,3°C (–1 a 1) e qualquer valor de tempo de solubilização na faixa de 54–125 min (–1 a 1) pode ser considerado para a escolha de um sistema ideal de solubilização.

Portanto, uma razão SME/BF = 4, $T = 40$ ° C e $t = 1$ h tempo de solubilização foram definidos como as condições ótimas para ambos os sistemas. A temperatura e o tempo de solubilização foram assumidos como as condições da unidade de flotação na qual a BF é gerada.

Conclusões

As experiências utilizando os sistemas SME-WII e SME-WIV para o tratamento e solubilização de BF permitem as seguintes conclusões:

1. O SME pode solubilizar mais de 90% da borra de flotação em quase todas as condições de razões SME/BF, temperatura e tempo de solubilização;
2. Temperaturas superiores a 60 ° C podem afetar a estrutura dos sistemas de microemulsão (SME), diminuindo a eficiência de solubilização do lodo de petróleo;
3. As condições ótimas são obtidas na razão SME/BF = 4, T = 60 ° C e 1 h de tempo de solubilização;
4. A metodologia de tratamento da BF com SME desenvolvida neste trabalho possibilita a aplicação de sistemas de microemulsão no tratamento e solubilização de resíduos de petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e à PETROBRAS SA pelo apoio instrumental.

Referências Bibliográficas

- ARAÚJO, J. T. S. **Unidade de tratamento e processamento de fluidos (UTPF) – Petrobras UO-RNCE**. 2016. 37f. Relatório (Estágio supervisionado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; ROSSI, C. G. F. T.; GOMES, D. A. A.; GURGEL, A. Use of Microemulsion Systems in the Solubilization of Petroleum Heavy Fractions for the Prevention of Oil Sludge Waste Formation. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2312–2319, 2010.
- MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 1 ed., Rio de Janeiro: Inter ciência, 2005.
- PONTES, G. M. A. **Equilíbrio de Fases de Sistemas CO₂/Hidrocarbonetos/Água a Altas Pressões**. 2002. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.
- SILVA, D. N. N. **Tratamento de cascalho de perfuração utilizando sistemas microemulsionados**. 2015. 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- VIANA, F. F.; DANTAS, T. N. C.; ROSSI, C. G. F. T.; NETO, A. A. D; SILVA, M. S. Aged oil sludge solubilization using newmicroemulsion systems: Design of experiments. **Journal of Molecular Liquids**, v. 210, p. 44-50, 2015.
- WINSOR, P.A. Hidrotody, solubilization, and related emulsification processes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 44, n. 1, p. 376-398, 1948.