

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Padronização de método de caracterização de borras geradas na indústria do petróleo

AUTORES:

Júlia Veiga Nunes¹, Gustavo de Gusmão Celestino², Elizabete Fernandes Lucas^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas/LMCP

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/LADPOL

PADRONIZAÇÃO DE MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DE BORRAS GERADAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Resumo

A formação de depósitos é um grande desafio para o setor petrolífero. Como o processo produtivo é complexo e apresenta múltiplas etapas, a ocorrência desses depósitos interfere diretamente na produtividade do setor, aumentando exponencialmente os custos operacionais na busca por soluções corretivas. Dessa forma, medidas preventivas se tornam mais eficazes sob a perspectiva da viabilidade econômica, como a inibição dessas formações. Portanto, torna-se evidente a importância e a necessidade da caracterização de borras, com o intuito de realizar uma varredura e obter a maior quantidade possível de informações para entender as causas da formação dessas borras. Neste trabalho, foram utilizadas doze amostras de borra identificadas de A a L que foram caracterizadas por três métodos primários: análise termogravimétrica (em atmosfera inerte e oxidativa), titulação com reagente de Karl-Fischer para determinação do teor de água e extração sucessiva com três solventes. Além disso, o resíduo foi caracterizado por XRF, XRD e determinação de sulfeto. Pode-se observar pelas análises que a formação das borras A-D foi induzida pela precipitação de compostos orgânicos e que as borras E-L foi induzida pela precipitação de inorgânicos. Dentre as borras que foram induzidas pela precipitação de inorgânicos, a análise dos resíduos por XRF indicou que a formação dessas borras pode ter sido induzida pela deposição de produtos de corrosão.

Palavras-chave: TGA, borras, Karl-Fischer, extrações sequenciais

Abstract

The formation of deposits is a major challenge for the oil sector. As the production process is complex and has multiple stages, the occurrence of these deposits directly interferes with the sector's productivity, exponentially increasing operational costs in the search for corrective solutions. Thus, preventive measures become more effective from the perspective of economic viability, such as the inhibition of these formations. Therefore, the importance and need for sludge characterization becomes evident, to perform a scan and obtain the greatest possible amount of information to understand the causes of the formation of these sludges. In this work, twelve sludge samples identified from A to L were used and characterized by three primary methods: thermogravimetric analysis (in inert and oxidative atmosphere), titration with Karl-Fischer reagent to determine the water content and successive extraction with three solvents. In addition, the residue was characterized by XRF, XRD and determination of sulfide. It can be observed from the analyses that the formation of sludges A-D was induced by the precipitation of organic compounds and that sludges E-L was induced by the precipitation of inorganic compounds. Among the sludges that were induced by the precipitation of inorganic compounds, the analysis of the residues by XRF indicated that the formation of these sludges may have been induced by the deposition of corrosion products.

Keywords: TGA, sludges, Kar-Fischer, successive extractions

Introdução

A produção de petróleo é um processo extenso e configurado por várias etapas, envolvendo a exploração, transporte e refino. Diante disso, entende-se que vários problemas de exploração podem surgir ao longo da produção, sendo um deles a formação de borras que desafia as grandes indústrias a tratar/descartar os resíduos de maneira adequada (CHANG et al., 2000). Essa formação de depósitos e

resíduos pode interferir na garantia de escoamento, que pode ser entendida como o conjunto de tecnologias que atuam de modo a assegurar o fluxo eficiente e contínuo de fluídos como óleos e gases (GUIMARAES et al., 2016).

As borras são compreendidas como resíduos que se formam durante a produção de petróleo, possuindo caráter oleoso por se tratar de um tipo de emulsão complexa de água em óleo, com mistura de compostos inorgânicos e subprodutos de corrosão (COSTA, 2016). A existência desse resíduo interfere diretamente no setor petrolífero, de modo que diversos problemas operacionais são causados, como obstrução de tubulações e equipamentos, corrosão e impacto na qualidade do produto.

Nesse sentido, muitas empresas utilizam técnicas de reaproveitamento, como reciclagem do óleo presente nessas borras, ou realizam o procedimento de eliminação, com o auxílio de técnicas como incineração, pirólise, fotocátalise e/ou biodegradação. Contudo, sob uma perspectiva economicamente viável e a longo prazo, é mais interessante que medidas preventivas sejam empregadas, para evitar a formação das borras. Essas medidas só se tornam viáveis quando se tem o conhecimento da causa de sua formação, o que pode ser alcançado por meio da caracterização dessas borras, como identificação das classes de compostos que podem estar induzindo a formação destes depósitos (SILVA, 2013). Os resultados dessas análises e caracterizações servem como base para tomada de decisão de tratamentos prévios que minimizem ou evitem totalmente a formação da borra.

As borras, em geral, possuem composições diferentes entre si. Isso evidencia a importância e o intuito de se realizar uma caracterização completa desses materiais a fim de compreender, de forma mais clara, suas respectivas composições. Portanto, este trabalho tem como objetivo realizar a caracterização de doze amostras de borras (denominadas A-L) geradas na indústria do petróleo, por 3 métodos: análise termogravimétrica (em atmosfera inerte e oxidativa); titulação com reagente de Karl-Fischer para determinação do teor de água; e extração sucessiva, utilizando uma sequência de 3 solventes (heptano, tolueno e diclorometano para quantificar alifáticos, aromáticos e mais polares). O resíduo não extraído por nenhum solvente foi caracterizado por fluorescência de raios-X (XRF), difratometria de raios-X (XRD) e determinação de sulfeto.

Metodologia

Foram utilizadas 12 amostras de borras reais geradas em diferentes estágios da produção.

➤ Caracterização por análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de observar o perfil de degradação de cada uma das borras tanto em atmosfera inerte (gás nitrogênio) quanto em atmosfera oxidativa (ar sintético). Essas análises podem indicar se a borra é composta de material orgânico ou inorgânico. As análises foram conduzidas em um equipamento fabricado pela TA modelo Q50. As análises foram conduzidas entre 40 e 800 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

➤ Caracterização por titulação Karl-Fischer (teor de água)

A análise de titulação de Karl Fischer, que fornece a determinação do percentual de água presente nesses materiais, foi realizada usando Titulador Karl-Fischer Metrohm e modelo 870 KF Titrino Plus. O procedimento experimental seguiu a norma ASTM D4377—2018 (*Standard Test Method for Water in Crude Oils*). Para isso, 50 mg de borra foram adicionados a mistura de solventes (Metanol:Clorofórmio 4:1) e essa solução foi titulada pelo reagente de Karl-Fischer. Usando o volume de titulante, o equipamento calcula o percentual de água presente na massa de borra usada.

➤ **Caracterização por extração sucessiva**

A análise por extração sucessiva foi realizada utilizando, de forma sequencial, n-heptano, tolueno e diclorometano. Para isso, 15 g de cada borra foram colocados em um cartucho de celulose, que foi colocado no extrator de Soxhlet. Após isso, 500 ml de n-heptano foi colocado no balão do sistema de extração e o processo foi iniciado até que, visualmente, o solvente apresentasse limpidez. Após isso, o solvente foi destilado e a amostra foi levada a peso constante. O procedimento foi repetido com os outros dois solventes, tolueno e diclorometano. A sequência de extração foi conduzida do solvente com menor polaridade ao solvente com maior polaridade. O percentual de material não extraído, denominado de resíduo, foi quantificado e esse material foi caracterizado por XRF, XRD e teste de sulfeto.

➤ **Caracterização por fluorescência de raios X (XRF)**

A análise de fluorescência de raios-X (XRF) foi conduzida utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo supermini 200. Essa técnica foi empregada para determinar os principais elementos químicos presentes nos resíduos.

➤ **Caracterização por difratometria de raios X (XRD)**

A difração de raios X foi conduzida utilizando um difratômetro Bruker modelo D2-Phase. Essa análise foi utilizada com o objetivo de averiguar a presença de estruturas cristalinas nos resíduos.

➤ **Caracterização por análise qualitativa de sulfeto**

A determinação da presença do íon sulfeto foi realizada utilizando a técnica qualitativa descrita por Vogel (VOGEL, 1981). Para isso, 0,1 g de cada resíduo foi colocado em um tubo de ensaio e neste foram adicionados 5 mL de água deionizada. Em seguida, foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico concentrado ao tubo de ensaio e, após isso, um papel de filtro umedecido com solução aquosa saturada de acetato de chumbo foi colocado sobre o tubo de ensaio. A presença de íon sulfeto foi detectada pela presença de um precipitado preto no papel de filtro.

Resultados e Discussão

A análise termogravimétrica foi conduzida para verificar se a amostra tinha caráter orgânico ou inorgânico. A Tabela 1 mostra os percentuais de cinzas das borras sob atmosferas inertes e oxidativas. Para determinar a quantidade de compostos orgânicos de alta massa molar, basta subtrair os valores das cinzas obtidos sob atmosfera inerte dos valores obtidos sob atmosfera oxidativa. Os valores obtidos após a análise sob atmosfera oxidativa indicam o percentual de material inorgânico presente na amostra.

Pode-se observar que as análises das amostras A, B, C e D revelam uma maior composição por moléculas orgânicas, pois os percentuais de cinzas após a análise sob atmosfera oxidativa foram próximos de zero. Todavia, notou-se que a amostra A continha cerca de 17% de orgânicos de alta massa molar, enquanto as outras amostras apresentaram valores que não ultrapassaram 13%. Ademais, as amostras E a L apresentaram valores de cinzas entre 35,50% e 67% após as análises sob atmosfera oxidativa, presença significativa de compostos inorgânicos. O destaque principal entre essas borras foi a análise da borra G, que apresentou 31% de cinzas após a análise sob atmosfera oxidativa, mas também mostrou 10% de materiais orgânicos de alta massa molar.

Tabela 1. Percentual de cinzas após as análises termogravimétricas realizadas sob atmosfera inerte e atmosfera oxidativa.

Amostras	Cinzas > 700°C sob atmosfera de N2 (%)	Cinzas > 700°C sob ar sintético (%)	Cinzas > 700°C sob N2 -ar (%)
A	17,79	0,74	17,05
B	12,90	1,33	11,57
C	13,66	0,66	13,00
D	13,67	2,25	11,42
E	55,11	55,11	0
F	64,00	64,00	0
G	41,00	31,00	10,00
H	68,53	67,31	1,22
I	48,00	48,00	0
J	38,00	38,00	0
K	55,00	55,00	0
L	37,00	35,50	1,50

A Tabela 2 apresenta os valores do teor de água de cada uma das borras analisadas. A presença de água foi notória em todas as borras, embora algumas apresentem teores menores. Destacam-se as amostras C, D, G, I e L, que possuem quantidades expressivas de água, variando entre 9% e 39,93%, consideradas significativas em comparação com as demais amostras.

Tabela 2. Percentual de água presentes em cada borra analisadas.

Amostras	Teor de água (%)
A	2,28±0,02
B	5,47±0,09
C	9,17±0,09
D	10,36±0,73
E	1,57±0,04
F	4,67±0,17
G	13,80±1,45
H	3,93±0,03
I	32,86±0,41
J	3,11±0,03
K	5,45±0,28
L	39,93±0,77

A extração sucessiva foi usada para quantificar os teores de compostos alifáticos, aromáticos, mais polares e resíduos. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para todas as borras estudadas. O resíduo é o material não extraído ao final do procedimento e que pode ser constituído por compostos inorgânicos ou orgânicos solúveis em água.

Tabela 3. Percentual de classes de compostos alifáticos, aromáticos e polares extraídos com heptano, tolueno e diclorometano, respectivamente.

Borras	Solventes			Resíduos (%)
	Alifáticos (%)	Aromáticos (%)	Mais polares (%)	
A	42,95	42,77	10,97	0
B	11,71	53,80	5,26	0
C	39,94	43,06	3,73	0
D	41,07	37,62	0,03	0
E	11,00	10,70	2,70	67,94
F	1,64	5,69	0,92	75,83
G	6,36	14,31	5,42	43,00
H	4,69	6,42	1,15	68,70
I	6,79	5,51	0,83	76,28
J	34,29	9,22	0,70	50,10
K	4,64	1,70	0,15	85,98
L	1,93	1,91	2,45	47,90

As amostras A, C e D não apresentaram resíduos ao fim das extrações sequenciais, indicando que essas amostras foram totalmente solúveis nos solventes utilizados, mesmo variando suas respectivas escalas de polaridade, e que a formação dessas borras foi induzida por deposição de material orgânico. Enquanto isso, a amostra B foi a única que não apresentou resíduos nem alto percentual de alifáticos. Assim, dentre todas as borras analisadas, a formação desta borra foi induzida pela deposição de compostos aromáticos.

As amostras E, F, G, H, I, K e L apresentaram alto teor de resíduos ao fim das extrações sequenciais, indicando que a formação de depósitos foi induzida por materiais de caráter inorgânico. A amostra J foi a única exceção em relação ao restante das extrações, pois apresentou teores significativos tanto de compostos orgânicos quanto de resíduos, sendo 34% compostos alifáticos (extraídos com n-heptano) e 50% de resíduos após as extrações.

Os resíduos das amostras E-L foram analisados por XRF, XRD e teste de sulfeto. A Tabela 4 apresenta os percentuais da massa de cada elemento obtido por XRF.

Tabela 4. Percentuais dos principais elementos químicos quantificados por XRF.

Amostras	Elementos (% massa)									
	Fe	Si	Ca	Mg	Sr	Ba	S	Al	Cl	Na
E	23,07	3,29	48,50	3,50	12,69	1,33	1,20	0,07	1,18	1,19
F	84,34	5,38	1,76	0,65	1,21	0,77	2,22	0,12	1,24	1,46
G	83,51	5,16	1,51	0,43	1,24	1,11	2,51	0,12	1,62	2,02
H	34,18	23,66	8,64	2,61	1,92	5,00	4,56	6,18	2,59	1,43
I	80,10	6,49	1,35	0,61	1,12	1,20	2,17	0,14	3,35	2,51
J	22,92	12,21	2,70	0,99	8,42	24,63	7,24	3,13	7,99	4,09
K	66,63	11,09	1,64	2,05	0,90	1,25	2,33	0,29	7,84	4,94
L	69,15	10,05	1,71	1,48	0,84	0,95	2,58	0,18	7,15	4,92

Pode-se observar, em todas as amostras, altas quantidades de Ferro (Fe), com destaque para as borras F, G, I, K e L que apresentaram teores em torno de 80% em suas respectivas composições, indicando que possivelmente a formação das borras foram induzidas pelo acúmulo de produtos de corrosão retidos nos equipamentos de produção.

Os resíduos E, H e J apresentaram teores significativos de outros elementos, apesar de também possuírem alto teor de Ferro (Fe). O resíduo da borra E e J apresentou altos teores de cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e Bário (Ba), indicando que pode ter existido deposição de sais insolúveis dos metais alcalinos terrosos e o resíduo da borra H apresentou altos teores de silício (Si) e alumínio (Al), indicando a possibilidade da presença de filossilicatos.

Os difratogramas de raios-X indicaram que a maior parte dos resíduos estavam na forma amorfa. As amostras E, H e J apresentaram cristalinidade. Utilizando a biblioteca do equipamento, apenas a amostra E ficou bem ajustada que indicou a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3). O equipamento não encontrou ajuste para os difratogramas das amostras H e J, indicando que pode ter ocorrido uma co-precipitação de sais insolúveis. O teste de sulfeto indicou que apenas o resíduo da amostra J continha íon sulfeto, indicando que pode ter ocorrido precipitação de composto pela presença de H_2S .

Conclusões

A finalidade do presente estudo foi caracterizar borras com a finalidade de elucidar qual a classe de compostos foi responsável por induzir a formação das borras. A titulação de Karl-Fischer indicou a maior parte das borras possuía baixos teores de água, exceto as borras D, G, I e L que possuíam teores maiores que 10%, com destaque para I e L que apresentavam porcentagem de aproximadamente 32-39%.

Já as análises de extrações sequenciais indicaram que as borras A, C e D possuem altos teores de compostos orgânicos, tanto alifáticos quanto aromáticos, e que a borra B também continha altos teores de compostos orgânicos, contudo majoritariamente aromáticos. Todos esses resultados corroboram com os resultados obtidos por TGA. Essas análises indicaram que a formação dessas borras pode ter sido induzida por deposição de compostos aromáticos.

As extrações sequenciais também indicaram que as borras E, F, G, H, I, J, K e L continham, majoritariamente, compostos inorgânicos. Destaque para a borra J, que também apresentou alto teor de compostos alifáticos. Todos esses resultados corroboraram os obtidos por TGA. As análises de XRF apresentou que esses resíduos inorgânicos continham alto teor de ferro (Fe). O conjunto de análises indicou que essas borras podem ter sido induzidas pela deposição de produtos de corrosão.

Agradecimentos



Referências Bibliográficas

CHANG, Ching-Yuan; et al. **Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge**. Energy Fuels, v. 14, n. 5, p. 1176-1183, 2000.

COSTA, Graziela da Silva. **Remediação de resíduos petrolíferos contendo hidrocarbonetos de relevância ambiental por processos de oxidação avançada**. 2016. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2016.

GUIMARÃES, Adriana Karla Virgolino; et al. **Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 21, n. 2, p. 265-274, 2016.

SILVA, Leonardo Jordão da. **Gerenciamento de borras oleosas provenientes de refinaria de petróleo**. 2013. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.