

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Métodos para garantia da qualidade, saúde e segurança na avaliação da estabilidade de emulsão a/o e determinação de TOG de água separada usando óleos pesados

AUTORES:

Ana Livia A. Caitano^{1*}, Rita de Cassia P. Nunes¹, Carla M. F. da Silva¹, Luciana S. Spinelli^{1,2}, Elizabete F. Lucas^{1,3}

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA/LMCP, Rio de Janeiro, Brasil.

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/PENT, Rio de Janeiro, Brasil.

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/PEMM, Rio de Janeiro, Brasil.

MÉTODOS PARA GARANTIA DA QUALIDADE, SAÚDE E SEGURANÇA NA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE EMULSÃO A/O E DETERMINAÇÃO DE TOG DE ÁGUA SEPARADA USANDO ÓLEOS PESADOS

Resumo

O gerenciamento e o controle dos processos internos de laboratórios de química devem ser realizados para garantir a qualidade dos resultados alcançados. Além disso, este controle visa garantir a segurança de todos os usuários, através da capacitação para desenvolvimento das atividades e uso correto dos equipamentos de proteção individual e coletiva (EPI/EPC). Pesquisas em laboratórios químicos, que trabalham em análises envolvendo petróleos pesados, necessitam de atividades específicas utilizando equipamentos com aquecimento, agitação, pressão, manipulação de reagentes e solventes voláteis e perigosos, entre outras metodologias. Todas as atividades devem ser planejadas e executadas com cuidado. O estudo de estabilidade de emulsão a/o e determinação de teor de óleos e graxas (TOG) de água separada, envolve algumas etapas: (i) Preparo de água salina, (ii) aquecimento das fases, (iii) adição da salmoura sobre o óleo, (iv) homogeneização da mistura em Polytron com banho de óleo a 60°C (v) execução da análise sobre temperatura elevada; (vi) utilização de micropipeta para as amostras com adição de desmulsificante; (vii) agitação manual e partir desta etapa, o teste pode ser conduzido em *bottle test* ou centrífuga. Nestas atividades são utilizados equipamentos calibrados como balanças, tubos de centrífuga e micropipetas. Também é realizada manutenção de equipamentos como centrífuga, agitadores/homogeneizadores polytron, fluorímetro e banho termostático. Sendo assim, este trabalho teve por objetivo a criação de mecanismos de controle e monitoramento de atividades relacionadas às análises de estabilidade de emulsões e determinação de teor de óleos e graxas (TOG) em água utilizando um petróleo pesado. Após a identificação das etapas acima, foram criados procedimentos padrões onde foram levantadas todas as necessidades para a realização da atividade. Sendo assim, foram criados mecanismos para controles em relação à garantia dos resultados obtidos, controle e treinamento sobre o uso de EPI e EPC's, e métodos para fortalecimento da cultura de segurança em um laboratório acadêmico. Na prática, registros e documentos contendo instruções simples e diretas sobre os procedimentos são ferramentas que auxiliam nesses dois quesitos, por exemplo, o registro para levantamento de riscos e oportunidades (RE-LRO). Este documento descreve o risco envolvido em cada etapa da atividade a ser desenvolvida evidenciando as oportunidades de melhorias para o método a ser utilizado. Durante a rotina do laboratório, foi distribuído aos responsáveis por cada análise o RE-LRO, para que fosse preenchido. A implementação destas boas práticas de segurança e controle das atividades permitiu o desenvolvimento da pesquisa utilizando petróleo pesado com qualidade, controle e segurança para todo laboratório e seus colaboradores.

Palavras-chave: Gestão da qualidade, procedimentos laboratoriais, controle de processos, óleos pesados.

Abstract

The management and control of internal processes in chemistry laboratories must be carried out to ensure the quality of the results achieved. Additionally, this control aims to ensure the safety of all users through training for the development of activities and the correct use of personal and collective protective equipment (PPE/CPE). Research in chemical laboratories, which work on analyses involving heavy crude oils, requires specific activities utilizing equipment with heating, stirring, pressure, handling of volatile and hazardous reagents and solvents, among other methodologies. All activities must be carefully planned and executed. The study of o/w emulsion stability and the determination of oil and grease content (TOG) in separated water involves several steps: (i) Preparation of saline water, (ii) heating of the phases, (iii) addition of brine to the oil, (iv) homogenization of the mixture in a Polytron with an oil bath at 60°C, (v) conducting the analysis at an elevated temperature; (vi) use of a micropipette for samples with the addition of a demulsifier; (vii) manual stirring, and from this stage, the test can be conducted in a bottle test or centrifuge. Calibrated equipment such as balances, centrifuge tubes, and micropipettes are used in these activities. Maintenance is also performed on equipment such as centrifuges, polytron agitators/homogenizers, fluorimeters, and thermostatic baths. Therefore, this work aimed to create control and monitoring mechanisms for activities related to the analysis of emulsion stability and determination of oil and grease content (TOG) in water using heavy crude oil. After identifying the above steps, standard procedures were created where all the requirements for carrying out the activity were listed. Thus, mechanisms were created for controls regarding the guarantee of the results obtained, control, and training on the use of PPE and CPE, and methods to strengthen the safety culture in an academic laboratory. In practice, records and documents containing simple and direct instructions on procedures are tools that help in these two aspects, for example, the risk and opportunity assessment record (RE-LRO). This document describes the risk involved in each step of the activity to be carried out, highlighting opportunities for improvement in the method to be used. During the laboratory routine, the RE-LRO was distributed to those responsible for each analysis to be filled out. The implementation of these good safety practices and activity controls allowed the research to be conducted using heavy crude oil with quality, control, and safety for the entire laboratory and its collaborators.

Keywords: Quality management, laboratory procedures, process control, heavy oils.

Introdução

A qualidade é um fator atingível, mensurável e lucrativo, que pode ser determinado desde que haja comprometimento, julgamento e a equipe trabalhe duro e eficientemente [1]. Associada aos laboratórios químicos, a qualidade proporciona pesquisas com bom desempenho em seus processos. No Brasil, alguns dos laboratórios químicos que trabalham com petróleo também são laboratórios universitários, ou seja, os procedimentos desenvolvidos são voltados ao ensino, pesquisa e extensão [2]. Nestes laboratórios estão presentes equipamentos e produtos químicos que são potenciais fatores de risco e acidentes, mas com o auxílio do Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) é possível reduzir os riscos envolvidos em cada atividade [3,4]. Ter um programa de controle de qualidade no laboratório permite que o profissional/estudante responsável acompanhe o desempenho dos procedimentos técnicos, equipamentos, reagentes e pessoal técnico. Isso envolve monitoramento de processos pelo laboratório, para evitar possíveis acidentes, cuidados específicos com produtos tóxicos, descarte correto desses produtos e controle de calibração e manutenção dos equipamentos utilizados, garantindo que os serviços

prestados atendam aos requisitos de qualidade. Nos laboratórios químicos que atuam com atividades de P&D, como é o caso do Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo (LMCP), os cuidados com a qualidade, a saúde, a segurança e o meio ambiente são constantes [2]. As pesquisas que utilizam óleos pesados necessitam de atividades específicas utilizando aquecimento, agitação e outras metodologias que devem ser feitas com cuidado. Assim, o objetivo deste trabalho é apresentar, após discussão com os colaboradores, os cuidados específicos de cumprimento de Segurança, Saúde, Meio Ambiente e Qualidade para atividades de estabilidade de emulsões e determinação de Teor de Total de Óleos e Graxas (TOG) de água separada.

Metodologia

Para manter a garantia da qualidade dos serviços, o laboratório utiliza a Norma ISO 9001:2015 e a Metodologia 5S, que consiste em cinco etapas de organização dos ambientes de trabalho, Seiri (utilização), Seiton (limpeza), Seiso (limpeza), Seiketsu (normalizar) e Shitsuke (disciplinar). O 5S é uma metodologia criada para otimizar a produtividade e a qualidade, através da manutenção de um ambiente ordenado e limpo, resultando em melhores padrões de saúde e segurança. [5] O laboratório LMCP, é certificado pela ISO 9001:2015. As auditorias realizadas para aquisição de certificação desenvolvem um plano de ação que ajuda a organização a atingir seus objetivos, adotando uma abordagem disciplinada para avaliar a eficácia dos processos de gestão de riscos, melhorar as operações e os resultados. Foi criado um registro de Pesquisa de Riscos e Oportunidades (chamado RE-LRO) para cada atividade realizada, evitando possíveis riscos aos colaboradores e oportunidades de melhorias. Em seguida, foi atribuída aos responsáveis por cada atividade, a tarefa de realizar um levantamento de riscos e oportunidades. A partir deste levantamento foi feita uma análise da probabilidade e do impacto de cada risco ou oportunidade, priorizando as atividades que serão abordadas com medidas específicas de prevenção de riscos à saúde, à segurança, ao ambiente, além de medidas para manter a qualidade dos testes. Por se tratar de um óleo pesado e com odor muito característico, alguns procedimentos convencionais tiveram que ser ajustados e, com isso, o uso de EPI e EPC foram reavaliados. Os procedimentos estabelecidos para serem analisados neste trabalho foram: preparo de emulsão água em óleo (a/o), avaliação de estabilidade da emulsão preparada (por *bottle test* ou teste de centrífuga) e determinação de TOG da água separada após o teste de estabilidade da emulsão. As principais etapas realizadas foram: 1. Preparo prévio da salmoura na temperatura ambiente com agitação magnética por 30 minutos; 2. Aquecimento das fases separadamente na estufa a 80°C; 3. Adição lenta da salmoura sobre o óleo, agitando com um bastão de vidro à temperatura ambiente; 4. Homogeneização da mistura em Polytron com banho de óleo a 60°C; 5. Transferência da emulsão para um tubo cônico e em seguida este foi levado para um banho termostático até atingir a temperatura de teste; 6. A adição de desemulsificante em algumas amostras utilizando uma micropipeta; 7. Agitação manual por 1 minuto e avaliação da estabilidade da emulsão utilizando *bottle test* ou centrífuga; 8. Para o *bottle test*, o tubo foi colocado novamente no banho termostático e o teste foi iniciado; 9. Para o teste em centrífuga, o tubo foi colocado no equipamento na temperatura de 80°C iniciando-se o teste; 10. Determinação do TOG da água separada após análise de *bottle test*. Nesta última etapa, o tubo cônico foi deixado em repouso até que fosse atingida a temperatura ambiente. A água foi separada em uma proveta com tampa, na qual foi adicionado o solvente de extração (n-hexano). Após agitação da proveta, a fase orgânica foi separada, centrifugada e foi realizada a leitura no fluorímetro de bancada. Para a realização da leitura o equipamento foi previamente calibrado com uma solução contendo o petróleo utilizado na pesquisa.

Resultados e Discussão

Os riscos de cada atividade foram analisados através dos dados obtidos nos registros (RE-LRO) evidenciados na Figura 1. Com essas informações foi possível identificar potenciais riscos à segurança dos colaboradores e, alunos, implementar medidas preventivas para evitar acidentes e incidentes, minimizar interrupções nas atividades laboratoriais, monitorar e revisar a eficácia das medidas implementadas.

Data:

Atividade (Processo/Ensaio/Análise):

Colaborador:

RISCOS

A atividade a qual serão levantados os riscos inerentes (tanto riscos que comprometam a qualidade quanto riscos para segurança no laboratório) deverá ser dividida em etapas, tais como: preparação de amostra, ensaio propriamente dito e descarte de resíduos.

Identificação	Etapas	Riscos Levantados
1		
2		
3		

OPORTUNIDADES

A atividade a qual serão levantadas as oportunidades de melhoria deverá ser dividida em etapas, tais como: preparação de amostra, ensaio propriamente dito e descarte de resíduos.

Identificação	Etapas	Oportunidades levantadas
1		
2		
3		

Figura 1. Documento criado para registrar os riscos e oportunidades.

Após a coleta de dados, foi avaliada a probabilidade de ocorrência e do impacto potencial de cada risco envolvido. Os riscos foram divididos nas seguintes categorias: muito baixo, baixo, médio, alto e muito alto, conforme apresentado na Figura 2. O nível de risco de cada atividade foi calculado combinando a probabilidade e o impacto na fórmula comum (Nível de risco = Probabilidade x Impacto).

		Riscos					Oportunidades				
Probabilidade	71% a 90%			Atividade 2: Risco de queimaduras							
	51% a 70%		Atividade 9: Risco de queimaduras	Atividade 7: Risco de queimadura pois se a tampa estiver mal vedada, corre o risco de vazamento do óleo.	Atividade 6: Risco de a tampa sair e projetar óleo no rosto, devido à pressão dentro do tubo.				Atividade 3: Instalação de uma capela no laboratório, uma vez que o braço de exaustão nem sempre é suficiente.		
	31% a 50%		Atividade 1: Risco de projetar óleo na hora da agitação	Atividade 8: Risco de queimadura ao adicionar os tubos no banho termostático.		Atividade 7: Aquisição de um suporte apropriado para agitação dos tubos.	Atividade 5: Placa com aviso de Superfície Quente	Atividade 2: Instalação de um braço de exaustão perto da estufa.			
	11% a 30%		Atividade 3: A falta de atenção pode ocasionar queimaduras	Atividade 4: Corre risco de queimadura e de projeção do óleo no rosto							
	1% a 10%	Atividade 5: Visto que nessa etapa não tem risco de queimadura ou de qualquer outro acidente.									
		Muito Baixo	Baixo	Médio	Alto	Muito Alto	Muito Alto	Alto	Médio	Baixo	Muito Baixo
Impacto											

Figura 2. Quadro de avaliação da Probabilidade e Impacto de cada atividade.

Com base na avaliação dos níveis de risco de cada atividade, foram implementadas medidas de prevenção de acidentes no laboratório de ensaios. Foi adotada uma cultura de segurança em toda a cadeia de valor e estabeleceu-se uma rotina geral para a inspeção dos equipamentos de proteção e o uso

adequado desses dispositivos. Essas ações não só preveniram acidentes como também garantiram a qualidade dos resultados obtidos no laboratório.

O procedimento convencional de preparação da emulsão a partir de óleos não pesados para posterior avaliação de estabilidade é realizado em temperatura ambiente ou no máximo em aquecimento mais brando até 60 °C. Uma vez que, o objetivo da atividade envolve a utilização de preparo de emulsões com óleos pesados (etapas 1 a 4), foi necessário aquecimento prévio da fase aquosa e o óleo a 80 °C em estufa e a homogeneização da emulsão com o agitador Polytron ser realizada em recipiente aquecido a 80 °C após o planejamento das atividades, levantamento de riscos e adoção das medidas de segurança, foram iniciadas as atividades experimentais. Foi estipulado que o colaborador/estudante treinado para realizar este procedimento devia levar todo o aparelho para uma capela de exaustão, usar luvas (para proteger as mãos de queimaduras), jaleco, óculos de proteção (para evitar projetar amostra aquecida nos olhos) e colocar aviso de superfície quente para evitar acidentes envolvendo outras pessoas com altas temperaturas, conforme mostrado na Figura 3.



Figura 3. Aviso de superfície quente no equipamento.

Após ser preparada (etapas 1 a 4), como a emulsão foi vertida, ainda aquecida, em um tubo de vidro, que foi colocado no banho termostático ou na centrífuga para avaliar a estabilidade da emulsão (etapas 5 a 9) os mesmos cuidados utilizados durante o preparo da emulsão foram seguidos. O processo de determinação de TOG da água separada (etapa 10) envolve atividades que necessitaram do uso de exaustores e de máscara protetora com troca de filtro regularmente, devido ao manuseio de solventes tóxicos.

A interrupção das atividades por indisponibilidade de equipamentos, seja por falta de manutenção ou calibração, é uma preocupação dos pesquisadores. Nas atividades descritas foram utilizados equipamentos calibrados como balanças, tubos centrífugos, balões volumétricos. Também foi realizada a manutenção de equipamentos como centrífuga, agitadores, fluorímetro e banho termostático. Para garantir a qualidade dos processos, o laboratório utilizou um registro de controle de uso e identificação de falhas (RE-CUIF) em cada equipamento com horário de início e término da atividade do técnico no equipamento, identificação do operador, característica e identificação de a amostra, temperatura, pressão ou controle acessório, observações e falhas. Caso o colaborador tenha identificado alguma falha que impeça a execução da atividade, a descrição dessa falha foi registrada no documento no respectivo campo. Quando todos os registros foram concluídos, o cálculo de falhas foi realizado da seguinte forma: $\text{Indicador de falhas} = (\text{Número de falhas} / \text{número de amostras}) * 100$. Se o valor for superior a 5%, foram tomadas ações para manutenção ou reparo do equipamento. Com a utilização deste registro, foi possível identificar e acompanhar a situação, caso o equipamento apresentasse algum problema.

Os resíduos químicos gerados durante o desenvolvimento de todas as etapas são substâncias ou misturas que representam risco aos técnicos envolvidos e podem contaminar o meio ambiente. Além do óleo

pesado, que contém substâncias perigosas dissolvidas, durante a execução das atividades foram utilizados solventes tóxicos, como o hexano para extração de óleo ou o tolueno para limpeza de vidrarias. Para o descarte adequado dos resíduos, o colaborador/estudante, usando máscara de proteção contra vapores, óculos de segurança e luvas, sob uma coifa de exaustão, retirou a amostra a ser descartada e despejou o conteúdo da vidraria em um tambor com auxílio de um funil. O tambor permaneceu no gabinete próximo ao laboratório até que o nível de resíduo oleoso nele contido atingisse o nível máximo delimitado. Quando isso aconteceu, ele foi levado para o armazém externo e o conteúdo foi despejado em recipientes com maior capacidade de armazenamento. Foram disponibilizados três tambores dentro do armário corta-fogo localizado no armazém externo, para destinação de resíduos, conforme a Figura 4a. Os resíduos foram separados em resíduos oleosos, clorados e não clorados para facilitar o descarte, foi colocado um kit com papel, querosene e um funil em cima do armário corta-fogo, para que os colaboradores/estudantes pudessem utilizar durante a passagem dos resíduos do tambor menor para o tambor maior.



Figura 4. Recipientes para descartes: (a) bombonas separadas para descarte de resíduos oleosos, clorados e não clorados e (b) área para descarte de vidros quebrados.

Além disso, foram utilizadas vidrarias, no desenvolvimento de todas as etapas, como béqueres, tubos de centrífuga, balões volumétricos e, por isso, uma área foi disponibilizada para o descarte adequado de vidros quebrados, como mostrado na Figura 4b. Para o descarte de garrafas de vidro não quebradas que continham produtos químicos, foi necessário remover completamente o rótulo, retirar o excesso de produto e armazená-las na prateleira de alvenaria dentro das caixas disponíveis no local para melhor organização do espaço. Uma vez que as bombonas localizadas no almoxarifado e o recipiente de descarte de vidraria atingissem o nível pré-estabelecido, uma empresa especializada em descarte de resíduos foi contratada para realizar o descarte.

Conclusões

Precauções específicas quanto ao cumprimento de Segurança, Saúde, Meio Ambiente e Qualidade foram apresentadas e adotadas para as atividades de avaliação da estabilidade de emulsões a/o e determinação do teor total de óleos e graxas (TOG) de água separada. Com a cultura de segurança para evitar acidentes com procedimentos de manuseio de óleos pesados, produtos tóxicos ou uso de altas temperaturas no laboratório, foi possível gerenciar o sistema de gestão de segurança, saúde, meio ambiente e qualidade e prevenir riscos nas atividades mencionadas. Além disso, alguns registros e procedimentos utilizados mostraram-me úteis para melhorar a qualidade dos resultados dessas atividades. Avisos sobre uso de EPI obrigatórios e contatos de emergência afixados em todo o prédio aprimoraram a cultura de saúde e

segurança. A utilização de ferramentas de sistema de gestão integrado foi muito útil para trabalhar com segurança, qualidade e cuidar da saúde dos colaboradores.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Equinor Brasil, Petrobras, ANP/FINEP (PRH16.1), FAPERJ (E-26/200.974/2021) e CNPq (303.583/2019-3).

Referências Bibliográficas

- [1] Crosby, P. B.; *Qualidade é investimento*. 7ª ed. Rio de Janeiro: José Olympio, 1999.
- [2] Vianna, E. L. F.; Figueiredo, V. V.; Silva, C. M. F.; Bertolino, L. C.; Spinelli, L. S. *Impact of implementing quality control systems in laboratories associated with teaching and research institutions – the case study of the laboratory for macromolecules and colloids in the petroleum industry*. Int. J. Metr. Qual. Eng. 2022.
- [3] Lins, A. O.; *Boas Práticas em Laboratório Químico*. São Paulo: UFSCar, 2020. 157f. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Licenciatura em Química) – Universidade Federal de São Carlos, Campus Arara, São Paulo, 2020.
- [4] Stellet Junior, A. L. P.; *Segurança química em almoxarifado de laboratório químico com ênfase em polímeros*. 2020. 99p. Dissertação (mestrado) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020.
- [5] Bayo M., A.; Bello P., A.; Cerio, J. M. D. *5S use in manufacturing plants: contextual factors and impact on operating performance*. **International Journal of Quality & Reliability Management**, 2010.