

Universidade Federal de Pelotas

Centro das Engenharias

Curso Engenharia de Petróleo



Trabalho de conclusão de curso

**Análise da Ocorrência da Formação de Borrás na Unidade de Produção e
Relação com a Precipitação de Parafinas - Um Estudo de Caso**

Lauren Campos Hartwig

Pelotas - 2021

Lauren Campos Hartwig

**Análise da Ocorrência da Formação de Borrás na Unidade de Produção e
Relação com a Precipitação de Parafinas - Um Estudo de Caso**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Ramos

Pelotas, 2021.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas Catalogação na
Publicação

Hartwig, Lauren Campos

Análise da Ocorrência da Formação de Borrás na Unidade de Produção e
Relação com a Precipitação de Parafinas - Um Estudo de Caso / Lauren Campos
Hartwig; Antônio Carlos da Silva Ramos, orientador – Pelotas, 2021.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) —
Centro das Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Parafinas. 2. Borrás de petróleo. 3. Caracterização. I. Ramos, Antônio Carlos da
Silva, orient. II. Título.

CDD:

Dedico esse trabalho ao meu pai, Arnaldo, ao meu marido e todos os meus amigos, em especial, Priscila, Paola, Roselaine e Débora; e a minha vó Jaci (*in memoriam*).

Agradecimentos:

À Deus pela oportunidade da vida e pela força da persistência. A minha família, por todo amor, apoio e incentivo durante toda minha vida. Aos meus amigos, que me fizeram notar o dom da teimosia de tentar mais uma vez. Aos colegas de curso que percorreram comigo esta caminhada, compartilhando todos os momentos, dividindo conhecimentos e tornando está mais leve. Agradecimento especial Pauline, Mariane, Thalita, Gustavo, Catherine, Leonardo, Lucian, Aline, Maria Letícia, Vitória, Marcelo, Roberto. Ao meu queridíssimo e paciente orientador, Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Ramos, por toda boa vontade e dedicação nas etapas desse trabalho. A Universidade Federal de Pelotas e todos os professores que transmitiram o seu conhecimento mesmo dentro das limitações de pesquisa da Universidade. Diante de todas as coisas boas e não tão boas que tivemos juntos, fica o meu muito obrigada.

O maior bem que você pode fazer pelo outro não é somente dividir suas riquezas, mas revelar a ele as dele.

Benjamin Disraeli

Resumo:

Hartwig, Lauren Campos. **Análise da Ocorrência da Formação de Borrás na Unidade de Produção e Relação com a Precipitação de Parafinas - Um Estudo de Caso.** 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. Graduação em Engenharia de Petróleo. Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, outubro de 2021.

As borras de petróleo são constituído pela mistura de óleo, sólidos e água. Eles são resíduos químicos proveniente do processamento primário dos fluidos na exploração e produção de petróleo. Com isso, caracterizar as borras de petróleo foi uma das principais medidas a se fazer para compreender a composição dos componentes químicos a serem avaliados junto a isso se tornou relevantes a precipitação das parafinas. As parafinas são um composto de cadeia carbônica de 18 a mais átomos, possui grande relevância para a indústria petrolífera. Visto que, a parafina é um dos principais componentes responsáveis pela alteração no comportamento desses sistemas. Nas condições de reservatório, os componentes químicos no petróleo se encontram em equilíbrio. No entanto, durante a produção do petróleo, mudanças de comportamento do fluido podendo ocasionar o processo de formação de depósitos de parafina e/ou borras oleosas. Portanto, é necessário conhecer as características do óleo que produz esses materiais. As parafinas são as principais responsáveis pela gelificação do petróleo. Nesse trabalho foi abordado um estudo de caso simulando uma condição de formação de borras em uma unidade de produção e, a partir da qual foram utilizados dados experimentais levantados em trabalhos anteriores. Essas análises revelaram um material bastante complexo, contudo pouca diferença composicional em dois tipos de borras, sendo uma de menor massa específica e outra de maior. Essa diferença foi justificada pelo teor de água. A microscopia ótica e o baixo teor de sedimentos indicam que pontos brilhantes nas borras podem ser de cristais de parafinas. Através da análise SARA se constatou teor significativos de frações asfálticas. A fim de oferecer uma resposta a unidade de produção nesse trabalho dados de caracterizam indicaram dois fatores cruciais para formação das borras o contato com água de produção e a presença de agentes estabilizantes como parafinas e principalmente asfaltenos.

Palavras-Chave: Parafinas, borras de petróleo, caracterização.

Abstract:

Petroleum sludge is made up of a mixture of oil, solids and water. They are chemical residues from the primary processing of fluids in the exploration and production of oil in refineries. Therefore, characterizing them as oil sludge was one of the main measures to be taken to integrate a composition of chemical components to be formed together with it to form. the refill of paraffins is relevant. Paraffins are a compound with a carbon chain of 18 or more atoms, it has a large company for the oil industry. Since, paraffin is one of the main components responsible for the change in the behavior of these systems. Under reservoir conditions, the chemical components in oil seek equilibrium. However, during oil production, fluid behavior changes can lead to the process of converting paraffin deposits and/or oily sludges. Therefore, it is necessary to know the characteristics of the oil that produces these materials. Paraffins are mainly responsible for the gelation of petroleum. In this work, a case study was approached, simulating a condition of sludge formation in a production unit, from which data collected in previous works were used. These analyzes revealed a very complex material, but little compositional difference in two types of sludge, one with a lower specific mass and the other with a higher density. This difference was justified by the water content. Optical microscopy and the low sediment content indicate that bright spots on the dregs may be paraffin crystals. Through the SARA analysis, theories of asphaltenic fractions were found. In order to provide an answer to the production unit in this work, the characterization data indicated two crucial factors for the formation of sludges: contact with production water and the presence of stabilizing agents such as paraffins and mainly asphaltenes.

Keywords: Paraffins, oil sludge, characterization.

Lista de Figuras:

Figura 1- Parafina em estado ambiente	7
Figura 2- Deposição das parafinas em dutos de petróleo	10
Figura 3- Borra oleosa em seu estado original. Borra A (de maior massa específica)	28
Figura 4- Borra oleosa em seu estado original. Borra B (de menor massa específica)	29
Figura 5- Borras após secagem, separação e secagem em estufa	30
Figura 6- Borra úmida (6a) e borra seca (6b) nos solventes.	32
Figure 7 - Imagem de microscopia ótica sem polarização (a) e com polarização (b) de amostras das borras.....	33

Lista de tabelas:

Tabela 1- Teores de Carbono, Hidrogênio Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre.

Porcentagem mássicas 30

Tabela 2 - Análise Karl - Fisher e análise SARA 35

Lista de Abreviaturas e Siglas:

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API American Petroleum Industry

SARA Saturados, Aromáticos, Resinas E Asfaltenos

PH Potencial Hidrogeniônico

NCC Número Crítico de Carbono

TIAC Temperatura inicial de aparecimento de cristais

Sumário:

1. Introdução:.....	1
1.1 Justificativa:.....	3
1.1.1 Um acidente real na indústria do petróleo no mundo	22
1.2. Objetivo:	3
2. Fundamentação Teórica:.....	3
2.1 Resíduos.....	6
2.2 Borras oleosas	5
2.3 Parafinas	9
2.4 Formações de parafinas.....	10
2.5 Classificação dos petróleos e teor de parafinas	13
2.6 Deposição de parafina.....	15
2.7 Sólidos secos das borras oleosas	16
2.8 Fatores que influênciam na precipitação e deposição das parafinas	17
2.8.1 Pressão	17
2.8.2 Temperatura.....	17
2.8.3 Natureza da solução.....	18
2.8.4 Regime de escoamento.....	19
2.8.5 Propriedades superficiais dos dutos.....	20
2.9 Caracterização da fase aquosa das borras oleosas.....	20
2.10 Problemas gerados pelas borras oleosas	22
3. Materiais e metodologia.....	26
3.1 Frações SARA.....	24
3.2 Método Karl – Fisher	25
3.3 Microscopia ótica.....	25
4. Resultados e Discussão	28
5. Considerações finais:	36
6. Referências:	37

1. Introdução:

As borras oleosas de petróleo são resíduos gerados nas diversas etapas da produção de petróleo, sobretudo nas refinarias, sendo constituídas de metais pesados, óleos e graxas, e hidrocarbonetos totais. Refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas geram grandes quantidades de resíduos sólidos. Uma preocupação especial é a borra oleosa de petróleo que se acumula no fundo dos tanques de armazenagem de petróleo bruto ou é gerado em sistemas de separação de água-óleo (MAIT et al., 2008).

A borra oleosa é um resíduo recalcitrante e caracterizado como uma emulsão de água, óleo, gorduras, sólidos, compostos orgânicos e metais pesados. Entre os compostos orgânicos, os mais comuns são os alcanos, cicloalcanos, benzeno, tolueno, xilenos, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) (KRIIPSALU et al., 2008).

As parafinas são derivados do petróleo constituídos de cadeia linear e com poucas ramificações contendo de 18 a mais átomos de carbono, sendo sólidas na temperatura ambiente. Ao produzir o óleo ocorrem variações termodinâmicas como mudança de pressão, temperatura, concentração, potencial hidrogeniônico, entre outros, facilitando nessas condições precipitações de parafinas, mas junto outros compostos orgânicos também cristalizam.

É insuficiente na literatura os mecanismos que provocam o surgimento das borras e parte disso se deve principalmente à natureza química complexa desses sistemas. No entanto, sabe-se pela literatura científica que a relação entre os diferentes tipos de borras e as frações pesadas de petróleos como parafinas e asfaltenos junto a ocorrência de água.

Nesse trabalho o foco se concentra mais especificamente nos estudos entre a deposição de parafinas e conseqüente formação de borras. A deposição das parafinas se inicia pela indução dos limites de solubilidade em que as parafinas no óleo cru e o sistema se comportam geralmente como fluido newtoniano (viscosidade depende da temperatura e independe da taxa de cisalhamento ocasionando o que chamamos de TIAC (Temperatura inicial de aparecimento de cristais) e tem seu comportamento reológico modificado em função da ocorrência de sólidos em suspensão.

Quando o petróleo é resfriado as parafinas alcançam sua TIAC, uma fase sólida é composta pelos componentes de maior peso molecular que precipitam na solução, cristalizam e formam um gel, processo esse chamado gelificação.

O crescimento dos cristais de parafinas podem vir associados de outros fatores como a adsorção e aglutinação de outros componentes naturais dos petróleos. Entende-se assim que a formação de sólidos pode atuar como agentes nucleantes para provocar a formação de um material mais heterogêneo de característica espessa e de difícil caracterização. Esse material pode vir a ser designado como borras e sua ocorrência pode comprometer as operações de produção de petróleos.

A solução para formação de borras possa passar pelo controle de precipitação de frações pesadas de petróleos como as parafinas e os asfaltenos. A solução para a deposição de parafinas compreende controle das variáveis de transporte dos óleos, das condições PVT durante a produção, do contato com diversas superfícies, entre outros fatores. Esse completo controle é inviável operacionalmente devido à alta complexidade das atividades durante a produção de petróleo.

Parte da mistura é realizada pela modelagem da precipitação de parafinas como função de variações de temperatura, pressão e composição. É bem conhecido que a variável temperatura é crucial na precipitação das parafinas, porém, ainda há muito a se melhorar cientificamente os modelos dirigidos ao equilíbrio de fases das parafinas a fim de se atingir uma boa descrição do fenômeno. A importância do estudo das parafinas se dá com a finalidade de prevenir falhas visando priorizar ações de monitoramento, controle e intervenção.

Verifica-se assim, que o controle da formação de borras pode passar pelo controle da precipitação de componentes pesados dos petróleos, no entanto, como ainda não se conhece o mecanismo de formação das borras sua formação pode estar associada a outras variáveis/condições durante a produção de petróleo.

Muitos trabalhos têm se concentrado na caracterização físico-química do material (borra) a fim de fornecer subsídios para atenuar os problemas durante as operações de petróleos.

Essa é a proposta desse trabalho, ou seja, avaliar dados de caracterização química a partir de um conjunto de análises de forma a apontar fatores e ou indícios que possam respaldar medidas técnicas para minimização dos problemas relacionados especificamente a um tipo de borra.

1.1 Justificativa:

Considerando a dificuldade na parada de produção de petróleo originar perdas econômicas significativas no mercado, planejar ações de manutenção e prevenção são relativamente muito importantes ao gerenciar o funcionamento de uma refinaria.

Com isso, o estudo das borras de petróleo junto a cristalização de parafinas se torna uma questão crucial em termos de planejamento de intervenções, uma vez que a cristalização ocorre são necessários alguns procedimentos com a finalidade de desobstruir os dutos das refinarias e permitir a livre passagem de óleo.

Caso o plano de ação para o desentupimento não esteja planejado, pode ocorrer incompatibilidade com a composição química das parafinas incrustadas não permitindo as mudanças termodinâmicas necessárias e podendo até mesmo piorar os entupimentos.

Quando se trata de borras que concentram sólidos na sua composição, nem sempre os sólidos são de origem do próprio petróleo. Podem concentrar ainda sólidos de natureza inorgânica formados pelo contato com os diferentes tipos de rochas ou pelo contato com fases aquosas.

1.2. Objetivo:

O presente estudo tem o objetivo de caracterizar as borras formadas do petróleo para identificação da formação/deposição de parafinas e direcionar os procedimentos da indústria do petróleo para evitar ou mitigar essas formações oriundas de alterações durante a produção ou refino do óleo devido a mudanças bruscas de propriedades de temperatura, pressão e regime de escoamento.

2. Fundamentação Teórica:

Os princípios teóricos do presente trabalho concentram-se na apresentação de conceitos para a análise da formação de borras junto a formação de parafinas na indústria petrolífera, desde a origem até o

tratamento, por meio da caracterização das borras que foram analisadas mediante a composição das borras através de análises experimentais com a finalidade de esclarecer o leitor de forma sucinta e de fácil compreensão.

2.1 Resíduos

As refinarias são responsáveis pela maior parte dos resíduos gerados, dos quais se destacam os produtos acumulados no fundo dos tanques de óleo cru, lodos oleosos, lodos das torres de resfriamento, catalisadores gastos, resíduos das torres de troca de calor, finos de coque e águas residuais. Muitos desses resíduos podem conter materiais considerados perigosos para a saúde e o meio ambiente.

O processo de separação dos derivados do petróleo é baseado na diferença de seus pontos de ebulição e na carga do processo que pode gerando outros tipos de hidrocarbonetos durante o refino de petróleo. As misturas são identificadas com uma parte mais rica em produtos leves que são produto do topo da torre de destilação (destilado) e outra rica em produtos mais pesados denominada de produto do fundo da torre de destilação (resíduo).

OLIVEIRA (2002) estudou a borra oleosa de petróleo e afirmou que a mesma recebe destaque por ser um resíduo classificado como perigoso e de interesse para reaproveitamento energético. Na Bacia de Campos em 1996, houve um acúmulo estimado em torno de 2.000 toneladas de borra oleosa e uma geração de 80 toneladas por mês (t/mês), representando um volume representativo deste resíduo que é constituído de uma mistura de argila, sílica, óxidos e resíduos de óleo processado que são retirados dos filtros do interior dos separadores das plataformas (Ermakov et al., 2012, Oliveira, 2002).

LIU et al. (2012) apresentaram que a borra oleosa resultante do processo de refino contém concentrações de derivados do petróleo, principalmente alcanos e parafinas, além de cicloalcanos e compostos aromáticos. A biodegradação de compostos orgânicos representa o mais importante mecanismo de eliminação do petróleo e de hidrocarbonetos poluentes do meio ambiente (Liu et al., 2012, Coneglian et al., 2006). A biodegradação de resíduos de hidrocarbonetos depende da estrutura química do composto, da quantidade e frequência da disposição do resíduo no solo e das características físicas, químicas e biológicas do solo e requer ampla

capacidade metabólica, dependendo, portanto da composição da comunidade microbiana e de sua adaptação aos hidrocarbonetos presentes no resíduo.

MA et al. (2013) abordaram o aumento da produção de petróleo e estudos relacionados à consciência ecológica relacionado com a borra oleosa de petróleo que tem composição bastante complexa, a mesma é abundante em todos os parques industriais do setor petrolífero. Durante os últimos 50 anos, vem sendo demonstrados interesses pelas indústrias petrolíferas e petroquímicas, em encontrar uma forma de tratar a borra oleosa e destiná-la de forma ambiental e ecologicamente correta.

2.2 Borrás oleosas do petróleo

No processo de estocagem do petróleo ocorre a formação de resíduos oleosos, designados de borra. Esse resíduo tem origem da sedimentação das frações pesadas do petróleo que, quando não são solúveis no petróleo bruto, podem depositar-se nos dutos ou no fundo dos tanques de armazenamento.

A Norma N-2622 (PETROBRAS, 1998), define borra oleosa como o resíduo constituído pela mistura de óleo, sólidos e água, com eventual presença de outros contaminantes, normalmente classificados como Classe II (não inertes) e em alguns casos como Classe I (tóxicos ou perigosos) pela Norma Brasileira NBR10004 (ABNT, 1996).

Guimarães (2007) define borra oleosa como sendo um material com aspecto pastoso, quase sólido, constituído de areia (mistura de argila, sílica e óxidos) contaminada com óleo, água produzida e produtos químicos utilizados no processo de produção de petróleo.

Dado a expressiva geração desse resíduo, tem crescido o interesse em encontrar métodos alternativos para lidar com esse resíduo industrial (ZUBAIDY & ABOUELNASR, 2010). Vários processos físicos e químicos, como desidratação e incineração, estabilização, extração por solvente, lavagem com água quente e surfactante, pirólise e biodegradação (JING; LUAN; CHEN, 2011) tem sido aplicados.

As borras aparece como uma emulsão, variando em consistência, densidade, espessura e composição, se tratam de sólidos inorgânicos no óleo cru, como argila, sílica, calcita e resíduos formados por corrosão que favorecem para o processo, visto que, atribuem maior dureza e maior densidade ao depósito. O sedimento acumulado se junta com a degradação do

composto orgânico durante o armazenamento, resultando em uma camada espessa de borra, a qual é difícil de remover (ROCHA et al., 2009).

A Análise elementar orgânica levantou as quantidades de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre nas amostras de borras de petróleo. O conteúdo de matéria elementar orgânica em termos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) foram de forma laboratorial. A investigação ocorreu nas amostras oriundas dos ensaios de: teor de cinzas e processo de extração (resíduo e óleo).

CASAGRANDE et al. (2006) estudaram o uso de resíduos gerados pela indústria de petróleo e afirmaram que esse tem sido cientificamente pouco explorado no Brasil, principalmente, a aplicação de borras oleosas de petróleo oriunda de refinaria de petróleo. A busca por novas aplicações para este material tem sido estudada e uma das aplicações é na construção de revestimento de estradas. A borra apresenta características semelhantes a do cimento asfalto petróleo (asfalto) e por isso deve ser misturada ao mesmo. Um dos serviços utilizados em revestimentos de estradas é a mistura da borra com pó de pedra, formando um tipo de concreto asfáltico usinado a quente. Essa pode possibilitar uma das destinações deste material, sendo economicamente viável e um passivo ambiental.

2.3 Parafinas

A parafina é uma substância derivada do petróleo, entre suas características estão a pureza e o brilho. A parafina geralmente é de cor branca, sem cheiro e sem gosto (Figura 1). Essa substância possui propriedades que são usadas para fabricar os mais variados objetos.

É interessante que os alcanos em geral também recebem a denominação parafina (ou hidrocarbonetos parafínicos). São compostos constituídos exclusivamente por carbono e hidrogênio e formam uma série homóloga de fórmula geral C_nH_{2n+2} . A estrutura física dos alcanos é de cadeia carbônica acíclica (alifática), saturada e homogênea, ou seja, cadeia aberta que apresenta simples ligações entre átomos de carbono, não sendo solúvel em água e ácido, apenas solúvel em éter, dietil-éter, benzeno e alguns ésteres.

Assim, já podemos descrever a estrutura molecular da parafina: alcano com alto peso molecular (acima de dezoito carbonos). As parafinas são sólidas

à temperatura ambiente, no entanto, quando aquecidas, entram em combustão (se queimam).

Um dos benefícios proporcionados pela parafina é que ela não é tóxica, porém, é altamente inflamável. Sua utilização é muito comum na produção de velas. Ela também serve como matéria-prima na fabricação de giz de cera, embalagens de proteção, cosméticos, tintas, combustíveis, etc.



Figura 1- Parafina em estado ambiente. Fonte: Próprio autor

Um fato curioso é que os cientistas Arif Karabeyoglu, da Universidade de Stanford, e David Altman, da NASA (Administração Nacional do Espaço e da Aeronáutica, também conhecida como Agência Espacial Americana), desenvolveram um combustível sólido a partir da parafina, podendo ser utilizado nos foguetes dos ônibus espaciais. O combustível obtido a partir da parafina é altamente eficaz, apresenta custo inferior ao dos combustíveis fósseis, é de fácil manuseio, não é tóxico e libera menos gases poluentes.

Sabendo do potencial energético que a parafina é utilizada é possível entender a importância das parafinas encontradas nas borras que foram avaliadas a fim de encontrar novos modos de utilizá-la como forma energética.

Um questionamento plausível que se fez ao avaliarmos a questão do composto parafínico em si, foi se seria possível utilizá-lo de uma forma diferente a fim de causar facilidade no escoamento de dutos de petróleo através da utilização de calor.

E outra questão foi em relação a como torná-lo energeticamente comercial para as pessoas de modo geral como combustível, que nesse momento, fica um assunto entre aberto no entanto de grande relevância para

possíveis trabalhos desse mesmo autor e até mesmo para servir de inspiração a futuros estudos.

Segundo ROSA et al., 2015 a deposição ou incrustação mineral é proveniente do acúmulo de sais inorgânicos que causam problemas operacionais aos equipamentos aplicados em diversos setores industriais.

Na exploração de petróleo e gás, as incrustações são formadas pela incompatibilidade entre as composições químicas das águas de formação e de injeção e/ou pelas mudanças termodinâmicas do sistema durante estas atividades. A prevenção das incrustações pode ser realizada com a adição substâncias químicas denominadas inibidores de incrustação.

Segundo ROSA et al., (2015) na indústria do petróleo os danos causados pela precipitação de parafinas em reservatórios, colunas de produção, linhas de escoamento, bombas de fundo e equipamentos de superfície e equipamentos de refino. Alguns dos problemas relacionados são:

- Entupimento dos poros do reservatório onde o petróleo é produzido, caso a precipitação seja no reservatório ou em sua face;
- O óleo apresenta características de fluido não-newtoniano;
- O óleo apresenta altas viscosidades, levando a grandes perdas de carga no escoamento e reduzindo a capacidade efetiva da linha. Esse fato age aumentando o consumo de energia necessário para movimentar o óleo. Pode haver também parada na operação de transporte do óleo cru;
- Altas tensões para reiniciar o escoamento, uma vez que as pressões requeridas podem exceder os limites das bombas e tubulações;
- Deposição nas paredes internas dos dutos por onde escoam o óleo, reduzindo sua capacidade de escoamento, ou eventualmente, bloqueando-os totalmente.

É importante ressaltar que é necessária a precipitação de apenas uma pequena quantidade da fase sólida para causar problemas. No entanto, o estudo prévio das borras de petróleo e a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) deve ser analisada para evidenciar as características e comportamentos das parafinas ao se cristalizarem permitindo experimentar qual seria o melhor método de aplicação para evitar ou mitigar esse acontecimento a fim de possibilitar melhor andamento na produção de petróleo

evitando que ocasione problemas como corrosão, desgaste de dutos, escolha de duto adequado para produção, contaminação, entre outros.

2.4 Formações de parafinas

A deposição da parafina é induzida a se formar pelos limites de solubilidade. Então, o que ocorre é que nas temperaturas e pressões ambientais do reservatório, as parafinas estão dissolvidas no óleo cru e o sistema se comporta como um fluido Newtoniano. Assim que o óleo cru deixa o reservatório e escoar pela tubulação, que se encontra a uma temperatura menor, há o gradiente de temperatura da parede fria da tubulação para o óleo quente que está escoando, fazendo com que sua temperatura diminua, onde ocorre a precipitação.

Segundo BALDOTTO (2004) na caracterização de um petróleo, o teor de parafinas está relacionado com a presença de frações mais pesadas de hidrocarbonetos com mais de 18 átomos de carbonos que precipitam a uma determinada temperatura. Através disso, a Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais (TIAC – ‘Wax Appearance Temperature’) representa a temperatura na qual os primeiros cristais de parafinas são formados.

Quando o petróleo resfria e atinge sua TIAC, os cristais de parafina começam a precipitar, isso porque, chegaram ao limite de solubilidade. Essa fase sólida é devido aos componentes moleculares de maior peso que precipitam na solução, cristalizam e formam um gel, esse processo é chamado de gelificação.

Segundo Burger et al (1981), um depósito de parafina consiste uma estrutura porosa contendo de 14 a 17% de cristais de parafina com óleo líquido em seus interstícios. O fenômeno de formação de depósitos de parafina ocorre de três formas: pela a cristalização, o transporte de massa do seio do petróleo para a parede da tubulação e a fixação do depósito na mesma.



Figura 2- Deposição das parafinas em dutos de petróleo

Fonte: <http://camposmarginais.blogspot.com/2011/12/deposicao-de-parafinas>

O ponto de fluidez ('Pour Point') é a menor temperatura na qual o óleo é capaz de fluir sob a ação da gravidade, de acordo com uma norma ASTM. É baseada na regra ASTM D97, Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils (Método De Teste Padrão para ponto de fluidez de Óleos Brutos); o método manual consiste em uma amostra do óleo, que é resfriada em banho para que cristais de parafina se formem em sua composição.

Já a temperatura de gelificação ('Gelation Temperature' – Tgel) é a temperatura na qual o óleo parafínico se transforma em um gel, sendo obtido por reologia (propriedade viscoelástica). É importante destacar que a temperatura de gelificação é maior que o ponto de fluidez, uma vez que, a técnica de reologia identifica a formação de um gelando muito suave.

Ocorrem três etapas na cristalização das parafinas, sendo elas: nucleação, crescimento e aglomeração. Na etapa de nucleação há a formação de núcleos, que são definidos como as menores partículas de material cristalizado capaz de sustentar o seu crescimento.

Na etapa de crescimento ocorre o transporte de massa da solução em direção aos núcleos formados na etapa de nucleação. Na etapa de aglomeração ocorre a junção dos cristais em crescimento, dando origem a cristais de dimensões maiores, ainda em solução.

Quando o óleo passa por um processo de resfriamento até atingir a sua TIAC, a energia interna diminui e as moléculas se movimentam com maior proximidade, o que ocasiona uma força de dipolo induzido conhecida por Força de Dispersão de London ou Forças de Van der Waals, sendo responsável pelo agrupamento molecular que resiste a separação, rearranjando de forma mais ordenado, formando núcleos de cadeias alinhadas adjacentes de estrutura lamelar.

Os núcleos são estáveis quando estão abaixo do limite de solubilidade da parafina, no entanto, se desintegram acima dessa temperatura. Pois, os núcleos se formam e a temperatura permanece abaixo da TIAC, moléculas adicionais são agrupadas a esses sítios nucleados se tornam parte do crescimento dessa estrutura lamelar.

(DOTTO,2003) O transporte de material que forma os depósitos é predominantemente assegurado pela difusão molecular. Uma vez estabelecido um gradiente de temperatura radial entre o centro do tubo e a parede interna, estando esta última a uma temperatura menor que a TIAC da parafina na pressão de trabalho, haverá, por conta disso, a formação de um gradiente de concentração. Este gradiente de concentração provocará a difusão molecular em direção à parede do tubo onde poderão ou não aderir, dependendo das condições oferecidas pelo regime.

Um fator crucial que deve ser levado em conta no processo de formação de depósitos de parafina é a adesão, visto que, essa etapa determina se as partículas de parafina vão permanecer fixas na superfície ou serão dissolvidas.

Com o tempo ocorre uma deposição gradual nas paredes das tubulações acumulando um gel viscoso em camadas levando em conta a característica géis das parafinas, as mudanças com o tempo de deposição se tornando mais firmes ricos em parafinas mais pesadas e com menor quantidade de óleo, se tornando um composto sólido na tubulação.

Caso ocorra endurecimento do depósito é necessário utilizar métodos mecânicos de remoção, como o uso de 'pigs', mas se o endurecimento estiver muito envelhecido não será uma opção de recuperação viável. Portanto, é crucial entender e quantificar o efeito do processo de envelhecimento no endurecimento do gel.

O TIAC representa a temperatura onde ocorre o aparecimento dos primeiros cristais, as parafinas possuem uma TIAC próxima com a temperatura ambiente quando retirado do reservatório a altas temperaturas dá início a precipitação depositando no dutos de produção.

Mas há uma diferença em TIAC termodinâmica e experimental. Segundo Santana (2005), a TIAC termodinâmica defini a máxima temperatura na qual as fases líquida e sólida existem em equilíbrio a uma pressão fixa. Já a TIAC experimental representa a temperatura na qual os primeiros cristais são detectados dependendo da técnica experimental empregada para fazer as medidas.

Atualmente, é utilizado o conceito para gel depositado é o seu Número Crítico de Carbono (NCC). Pois, que uma fração de hidrocarbonetos com número de carbonos mais elevado ao NCC precipita-se como cristais estáveis para formar um gel junto com os hidrocarbonetos restantes nos seus interstícios (Pharthasarathi & Mehrotra, 2005).

Esta difusão de moléculas mais pesadas mais carbonos do que o NCC é acompanhada pela contra-difusão dos hidrocarbonetos, mais leves do óleo adsorvido, para fora do depósito parafínico. Assim, o teor de depósitos parafínicos aumenta com o tempo. O processo de deposição de parafina tem os seguintes passos:

- Gelificação de um óleo parafínico a formação de uma camada de gel incipiente na superfície em temperatura menor que a TIAC;
- Difusão de parafinas no sentido da camada de gel a partir do transporte de massa;
- Difusão interna dessas moléculas de hidrocarbonetos com o número de carbonos maior do que o NCC pelo fluido depositado.
- Precipitação destas moléculas no interior do depósito.
- Contra-difusão de hidrocarbonetos de óleos parafínicos com número de carbono inferior a NCC para fora do gel.

Há regiões do tubo que apresentem temperaturas abaixo da TIAC, nessas regiões os cristais de parafinas são acumulados, pois, essa moléculas ficam colidindo continuamente entre o óleo e a tubulação. Essa colisão é nomeada difusão browniana, isso quer dizer que, deslocamento das partículas

não é gerado pelo gradiente de temperatura radial, mas sim pelas colisões de cristais e moléculas de óleo.

Uma vez que, a precipitação da parafina é em função da temperatura, do arranjo de fases e da propriedade dos fluidos pode ocasionar o bloqueio da coluna de produção, levar a um aumento da viscosidade efetivo do óleo, causar o aumento da rugosidade da tubulação e provocar um aumento da perda de carga por atrito.

Na exploração de petróleo e gás, as incrustações são formadas pela incompatibilidade entre as composições químicas das águas de formação e de injeção e/ou pelas mudanças termodinâmicas do sistema durante as atividades de refino sendo necessário a prevenção das incrustações utilizando a adição substâncias químicas denominadas inibidores de incrustação.

O prévio estudo das borras de petróleo e da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) deve ser avaliada a fim de evidenciar as características e comportamentos das parafinas ao se cristalizarem permitindo experimentar qual seria o melhor método de aplicação para evitar ou mitigar esse acontecimento para possibilitar melhor andamento na produção de petróleo evitando que ocasione problemas como corrosão, desgaste de dutos, escolha de duto adequado para produção (equipamentos de refino), contaminação, entre outros.

2.5 Classificação dos petróleos e teor de parafinas

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos leves e pesados. O petróleo pode conter parafinas, compostos aromáticos e naftênicos tão pesados quanto C70. Os hidrocarbonetos leves agem como solventes para os mais pesados. Cadeias lineares de hidrocarbonetos compõem de 80 a 90 % do petróleo, enquanto que o restante do petróleo é formado de cadeias ramificadas, cíclicas ou aromáticas.

De uma forma geral, parafinas compõem um grupo de hidrocarbonetos que possuem a característica de se tornarem sólidos em temperaturas próximas à temperatura ambiente. São constituídas de cadeias alifáticas saturadas com número de carbonos superior a 17. As moléculas de parafinas se dividem em:

Classe Parafínica (75% ou mais de parafinas): n-parafinas ou normais parafinas; cadeias lineares sem ramificação. Estão presentes nesta classe óleos leves, fluidos ou de alto ponto de fluidez, com densidade inferior a 0.85, teor de resinas e asfaltenos menor que 10% e viscosidade baixa, exceto nos casos de elevados teor de n-parafinas com alto peso molecular (alto ponto de fluidez).

Classe Parafínico-Naftênica (50 – 70% parafinas, > 20% de naftênicos): são isoparafinas com cadeias ramificadas. Os óleos desta classe são os que apresentam um teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%, baixo teor de enxofre (menos de 1%), teor de naftênicos entre 25 e 40%. Apresenta maiores valores de densidade e viscosidade comparados aos parafínicos.

Classe Naftênica (> 70% de naftênicos): são cicloparafinas; cadeias cíclicas com ou sem ramificações. Apresentam baixo teor de enxofre e se originam da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafíniconaftênicos.

Classe aromáticas intermediarias (> 50% de hidrocarbonetos aromáticos): Compreende óleos frequentemente pesados, contendo 10 a 30% de asfaltenos e resinas e teor de enxofre acima de 1%. A densidade usualmente é maior que 0.85.

Classe Aromático-Naftênica (> 35% de naftênicos): são derivados dos óleo parafínicos e parafínicos-naftênicos, podendo conter mais de 25% de resinas e asfaltenos e teor de enxofre entre 0.4 e 1%.

Conforme o processo de purificação, as parafinas são denominadas parafinas moles ou parafinas oleosas, quando resultante da etapa de desparafinação, e parafinas acabadas, quando resultante da etapa de desoleificação da parafina oleosa.

As parafinas acabadas são classificadas de acordo com a faixa de destilação do óleo básico lubrificante que as deu origem e quanto à forma de cristalização, em microcristalinas e macrocristalinas.

Parafinas microcristalinas: são provenientes de cortes residuais (Bright Stock) e que quando cristalizam, formam cristais pequenos. Além dos hidrocarbonetos normais parafínicos, apresentam altos teores de hidrocarbonetos parafínicos ramificados na faixa de 40 a 55 átomos de carbono, massa molar variando entre 580 kg/kmol e 800 kg/kmol e ponto de fusão entre 60 °C e 95 °C. As parafinas microcristalinas, na forma pura, em

misturas ou com aditivos, são usadas como agentes de impermeabilização, em isolamento elétrico, na produção de ceras polidoras, em misturas com borrachas e na indústria de cosméticos.

Parafinas macrocristalinas: são provenientes de cortes destilados, possuindo faixa de destilação entre 350 °C e 540 °C e compostas com predominância de cadeias hidrocarbônicas normais parafínicas, contendo de 18 a 40 átomos de carbono, com massa molar entre 250 kg/kmol e 580 kg/kmol e ponto de fusão entre 43 °C e 68 °C, apresentando cristais grandes e bem definidos.

As parafinas macrocristalinas, na forma pura, em misturas ou com aditivos, são utilizadas para a produção de velas e ceras de polimento e recobrimento de papel e de outros materiais, para conferir impermeabilidade ou proteção. São ainda usadas na impermeabilização de tecidos e de madeira, no recobrimento de componentes eletrônicos, como isolamento elétrico, ou, ainda, como matéria-prima para produção de parafina clorada.

Os requisitos para qualidade dos produtos de parafinas devem atender certos parâmetros que são:

- Estado sólido nas condições de utilização: leva em conta o ponto de fusão onde a parafina ao ser aquecida, passa do estado sólido para o líquido.
- Ausência de contaminantes: leva em conta sua coloração, onde a cor final do produto está relacionada com a severidade do processo de hidrogenação.
- Adequada consistência e dureza: esse teor é analisado pela penetração da parafina com uma agulha específica.
- Adequada adesividade e moldabilidade: analisada pela faixa de destilação.

Para a utilização em indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos, é necessário que a parafina atenda de forma rigorosa esses requisitos de qualidade.

2.6 Deposição de parafina

O objetivo é que o óleo escoe no duto a uma determinada condição de operação, é importante entender se acontecerá ou não a deposição de parafinas, e qual será a quantidade de material acumulado e as distribuições

espacial e temporal dos depósitos. Pois, é relevante prever nos projetos de operações possível remoção dos depósitos das parafinas através do conhecimento da composição e das propriedades físicas.

A deposição de parafina ocasiona problemas operacionais, pois, presença dos cristais de parafina alteram o comportamento do óleo em escoamento, de Newtoniano para não-Newtoniano acarretando em viscosidades efetivas mais elevadas, o que leva a um maior consumo de energia para bombeamento do fluido e a vazões mais baixas. Caso haja necessidade de uma parada do bombeamento do petróleo, a formação de um gel no óleo causada pela presença dos cristais de parafina pode ocasionar sérios problemas no momento de reinício do bombeio.

Investigar os fenômenos que ocasionam a deposição das parafina definindo uma condição controlada utilizando correlação de equações e experimentais para melhor compreensão dos mecanismos que conduzem a deposição, a formação dos depósitos e seu envelhecimento. Os principais modelos desenvolvidos são: difusão molecular, dispersão por cisalhamento, difusão Browniana e decantação por ação da gravidade.

Merino-García et al. (2007), explica que a difusão molecular é aceita como o principal mecanismo, o transporte radial de parafina na direção da parede do duto, no entanto, não é o único processo a ser considerado.

2.7 Sólidos secos das borras oleosas

Para a obtenção de sólidos secos das borras oleosas as amostras foram submetidas ao experimento de forma laboratorial para estimativa de constituintes químicos do petróleo.

Com a borra seca é possível avaliar uma perda de massa o que supõem que o fluido a ser removido é a água e que, possivelmente pode não ocorrer a solubilização da borra nos solventes por conta da presença dessa água, pois, com a borra original a solubilidade não é tão efetiva.

O propósito é entender como a fase aquosa (inorgânica) afeta a borra, sabendo que, a água forma uma película em torno do sólido que impede o contato com o solvente. Essa observação é possível de ser comprovada através da visualização da borra original no microscópio observando a ocorrência de fases distintas (separadas), sobretudo no entorno dos grãos de sólido.

A finalidade de estudar a borra oleosa de petróleo (BO) de petróleo resultante do processamento primário (bruta e tratada) utilizando os resíduos de uma refinaria a partir da avaliação laboratorial visando a minimizar os impactos na produção de derivados de petróleo.

2.8 Fatores que influenciam na precipitação e deposição das parafinas

2.8.1 Pressão

A definição de pressão refere-se a relação entre uma determinada força e sua área de distribuição. O termo pressão é utilizado em diversas áreas da ciência como uma grandeza escalar que mensura a ação de uma ou mais forças sobre um determinado espaço, podendo este ser líquido, gasoso ou mesmo sólido.

Nesse caso, a pressão de operação exerce influência na deposição de parafinas através dos efeitos no gás em solução. De acordo com Bomba (1986), quando a pressão cai, as porções voláteis do óleo cru (leves), como metano, propano e butano, serão liberadas da solução.

Como o gás em solução atua em algum grau como solvente natural das parafinas, ocorre a perda de frações leves do óleo, quando ele escoar, aumenta a disposição das parafinas a precipitar-se e depositar-se por ocorrer:

- O volume total do solvente é reduzido, para pressões abaixo da pressão de saturação;
- A temperatura é reduzida devido à rápida expansão dos gases;
- A solubilidade das parafinas no óleo é reduzida.

2.8.2 Temperatura

O principal fator que contribui para a deposição de parafinas é a temperatura. Portanto, se a temperatura, no escoamento, permanecer acima do valor de TIAC não irá ocasionar precipitação de parafinas.

Sadeghazad et al. (2000), afirmaram que, à medida que a temperatura da solução diminui, a solubilidade das parafinas também diminui. Como a temperatura do fluido produzido cai abaixo do ponto de fusão das parafinas, elas tendem a se solidificarem e se separarem da fase líquida (Bomba, 1986). Como a temperatura do fluido produzido cai abaixo do ponto de fusão das parafinas, elas tendem a se solidificarem e se separarem da fase líquida

(Bomba,1986). As partículas se aglomeram ocasionando crescimento de cristais aderindo a parede do poço.

As parafinas mais pesadas têm maior ponto de fusão o que ocasiona precipitar primeiro, a temperaturas mais altas, enquanto que as mais leves, de menor ponto de fusão precipitarão a temperaturas mais baixas. O gradiente radial também tem influência sobre as parafinas; caso o gradiente seja alto, o resfriamento será rápido e parafinas de altos e baixos pontos de fusão cristalizarão, formando uma estrutura porosa com cavidades preenchidas por óleo e/ou água.

É feita uma análise preliminar para determinar qual temperatura ideal que deve ocorrer a produção sem que existam problemas com a parafina. Segundo XAVIER (2016), o primeiro passo referente à prevenção da parafina é mantê-la aquecida. Em contrapartida, Hamouda e Davidsen (1995), mostram que sob condições de fluxo de calor nulo, a deposição não ocorre. Creeck et al. (1999), disseram que quanto maior o gradiente de temperatura entre o óleo e a parede do tubo, maior será a taxa de precipitação. Portanto, o calor demonstra ser um fator relevante para o aumento de precipitação das parafinas.

2.8.3 Natureza da solução

Segundo Gomes (2009), as parafinas são compostas de uma mistura de hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular, homogêneas e são obtidas pelo refino dos óleos lubrificantes. Possuem seus átomos de carbono organizados em cadeias abertas, formadas por ligações simples, podendo ser cadeias normais ou ramificadas (Thomas, 2001). As parafinas encontradas no óleo cru, também conhecidas como n-parafinas, representam um grupo de alcanos com um número de carbono elevado em geral maior que 20 carbonos. A temperaturas abaixo de 45°C os hidrocarbonetos parafínicos podem cristalizar e depositar nas paredes dos tubos, a tarefa de identificar e quantificar cada componente de um fluido de petróleo é onerosa e de alcance limitado.

Segundo Gomes (2009), a precipitação da parafina, é uma cera, que apresenta um problema grave na indústria do petróleo por causar a obstrução em paredes do poço, nas instalações de produção e em tubulações de transporte durante a produção. Sob as condições de reservatório a parafina

contida no petróleo encontra-se em solução. À medida que o óleo começa a fluir para a superfície, ocorre uma modificação das condições termodinâmicas.

A fase líquida passa por um processo de resfriamento até atingir sua TIAC, cuja a energia interna reduz-se de forma crescente e moléculas fiquem dispersas aleatoriamente pela fase líquida tendendo a mover-se e formar núcleos de cadeias alinhadas adjacentes. Moléculas continuam se alinhando e ligando-se ou separando-se dos sítios até que os núcleos atinjam um tamanho crítico e fiquem estáveis. Esse processo é chamado de nucleação. Os núcleos são estáveis somente abaixo do ponto de fusão da cera, já que são desintegrados acima dessa temperatura. Uma vez que os núcleos tenham se formado e a temperatura permaneça abaixo da TIAC, moléculas adicionais são agrupadas a esses sítios de nucleação e tornam-se parte do crescimento da estrutura lamelar. Esse mecanismo é chamado processo de crescimento.

A nucleação pode ser homogênea, significando que a amostra é pura e a nucleação é dependente do tempo, ou heterogênea, de modo que todos os sítios de nucleação se ativam instantaneamente. O último tipo é mais comum em óleos crus onde impurezas como asfaltenos, finos da formação e produtos da corrosão agem como agentes de nucleação para os cristais de cera (Hammami e Raines, 1997).

2.8.4 Regime de escoamento

No fluxo laminar, a taxa de deposição de parafinas aumenta com a vazão, BALDOTTO (2004). À medida que o fluxo muda para turbulento, a deposição diminui por conta da deformação do fluxo, pois a certa altura, a corrente de fluxo pode prover suficiente força de cisalhamento para ultrapassar as forças coesivas das moléculas parafínicas e removê-las tão rápido quanto elas se depositam pela erosão, BALDOTTO (2004).

Segundo XAVIER et al., 2016 devido à profundidade e ao desconhecimento sobre as rochas das formações do reservatório, são utilizados vários métodos e equipamentos de alta tecnologia para realizar a produção do óleo visando a segurança das operações. Os principais desafios que devem ser vencidos para que se tenha garantia de escoamento são:

- Evitar deposição de parafinas ao longo das linhas de produção;
- Controle de hidratos;

- Controle de incrustações inorgânicas;
- Evitar deposição de asfaltenos;
- Formação de emulsão e corrosão interna e externa de dutos e equipamentos submarinos.

Segundo Grung (1995) e Creeck et al. (1999), a deposição em fluxo turbulento é menor que em fluxo laminar. Córdoba e Schall (2001) concluíram que em altas taxas de fluxo, os depósitos são rapidamente formados e subsequentemente, removidos. Altas vazões parecem remover muito das parafinas depositadas.

2.8.5 Propriedades superficiais dos dutos

A rugosidade dos tubos onde as parafinas ficam aderidas tem grande efeito na deposição, pois, influenciam na dureza, textura e taxa de adesão. Segundo a apostila da PUC, a resistência do escoamento viscoso transcorre tanto nas longas seções retas e também em elementos construtivos como curvas, conexões e válvulas, que dissipam energia ao fazer turbulência local em larga escala. O escoamento requer aplicação de técnicas específicas de dinâmica e termodinâmica dos fluido, para modelar problemas envolvendo o escoamento de fluidos e troca de calor em dutos em geral há três incógnitas existentes que são pressão, velocidade e temperatura, para determina-las pode se aplicar a equação de estado afim de calcular a relação entre a densidade, pressão e temperatura.

Hamouda e Viken (1993), atestaram que parafinas podem ser depositadas na tubulação (onde a rugosidade na parede, ou presença de sítios de nucleação têm importante papel) a temperaturas maiores que as medidas em laboratório.

2.9 Caracterização da fase aquosa das borras oleosas

As amostras de caracterização das borras de petróleo são proveniente de uma coletânea de materiais e relatórios publicados e não publicados de colegas e alunos do curso de engenharia de petróleo da Universidade Federal de Pelotas.

As amostras foram submetidas a separação de fases líquidas do material sólido através de procedimento de centrifugação de acordo com norma

técnica ASTM D4007-02 (método de teste padrão para água e sedimentos em petróleo bruto pela centrífuga) seguida de filtração a vácuo.

A Centrífuga é um equipamento utilizado para a separação de amostras, separando a substância mais pesada da mais leve.

A filtração a vácuo é um método de separação de misturas heterogêneas que ocorre com uma velocidade maior do que uma filtração comum. Trata-se de um método de separação de misturas heterogêneas que tem por objetivo separar o componente sólido não dissolvido em um determinado solvente.

A filtração à vácuo, por sua vez, é uma filtração como outra qualquer, porém é realizada sem a presença de ar (por isso, a expressão “a vácuo”), o que torna esse método muito mais rápido do que uma filtração comum.

Logo após, as amostras forma submetidas a análise no microscópio ótico que apresentou sólidos cristalinos no conteúdo da borra e feita uma queima da matéria orgânica a fim de se determinar o teor de inorgânicos (cinzas ou sedimentos).

É encontrado alto teor de sedimentos na borra através da microscopia ótica (com auxílio da lente polarizadora), devido o impedimento da passagem da luz de uma camada mais espessa da borra depositada na lâmina.

No entanto, foi possível definir que uma das principais fontes de contaminação acontece através do contato com sedimentos. Assim, define-se que os petróleos são fornecidos as refinarias dentro de parâmetros de qualidade que atestam uma quantidade mínima de sedimentos. Chega-se à conclusão que a contaminação ocorra no transporte ou nas operações na refinaria.

Nas operações de uma refinaria a contaminação pode ocorrer pela falta de manutenção ou qualquer outra operação que possa colocar o óleo em contato com uma fase aquosa com materiais em suspensão. Os sedimentos na fase aquosa mesmo em pequena quantidade são muito superiores a quantidade de sedimentos provenientes do petróleo que ao longo do tempo vão acumulando no tanque e juntando-se a borra. As partículas em suspensão podem provocar a deposição de outros materiais. Assim, os sedimentos podem comportar-se como agentes base para o crescimento de partículas por meio da deposição de componentes do petróleo. Dessa forma, a borra pode ser

formada pela precipitação de elementos pesados dos petróleos, e também por um mecanismo de deposição nos grãos dos sedimentos.

2.10 Problemas gerados pelas borras oleosas

Os resíduos sólidos tipicamente gerados na indústria de petróleo e de refino de petróleo incluem a lama dos separadores de água e óleo, a lama dos flutuadores a ar dissolvido e a ar induzido, os sedimentos do fundo dos tanques de armazenamento do petróleo cru e derivados, borras oleosas, as argilas de tratamento, lamas biológicas, lamas da limpeza dos trocadores de calor e das torres de refrigeração, além de sólidos emulsionados em óleo (Xu *et al.*, 2014, Mariano, 2001).

Devido ao incorreto destino aos resíduos sólidos das refinarias ocasionada pelas modificações do olé, descartar esses materiais de forma inadequada causaram problemas nas características do solo, da água e do ar, podendo poluir ou contaminar o meio ambiente. A poluição ocorre quando esses resíduos modificam o aspecto estético, a composição ou a forma do meio físico, assim, o meio é considerado contaminado quando existir a mínima possibilidade de ameaça à saúde de homens, plantas e animais.

A importância no contexto nacional e internacional devido a esse tipo de contaminação tem grande relevância, uma vez que, pode ser prejudicial a sociedade. Existem diferentes exemplos que podem ser citados com o gerenciamento inadequado dos resíduos sólidos de Classe I, classificados como um dos mais perigosos.

2.11 Um acidente real na indústria do petróleo no mundo

A fim de ilustrar a importância do trabalho abaixo consta um relato em linhas gerais de um acidente em grandes proporções e que pode estar relacionado com uma grande formação de borras.

No Estado de Falcón, no litoral oeste da Venezuela onde se concentram belas praias, ocorreu um vazamento de petróleo com milhares de barris derramados ao mar. Segundo grupos ambientalistas, estima-se que mais de 3 milhões de litros de hidrocarbonetos (20 mil barris) tenham poluído a região do Parque Nacional Morrocoy, que atrai turistas pelas

águas claras do Mar do Caribe. A origem do petróleo derramado é desconhecida e a PDVSA, estatal petrolífera da Venezuela, não fez nenhum pronunciamento sobre o desastre ambiental, que atingiu pelo menos 15 quilômetros da costa.

No dia 12 de dezembro de 2019, segundo o site (<https://www.camara.leg.br/>), constatou-se que o óleo vazado seria de origem venezuelana transportado por um navio da Grécia a uma distância aproximadamente de 550 km das praias brasileiras, essa descoberta se deu através de satélites da NASA que permitiu verificar que o vazamento ocorreu a um mês antes de chegar as manchas de óleo nas praias. Essa constatação é importante não apenas para fins legais de punição e revitalização dos locais afetados, mas também, para descartar a possibilidade de vazamentos em plataformas ou navios que possam ter naufragados.

A principal suspeita incidiu sobre o petroleiro grego Bouboulina. No entanto, a investigação enfrentou dificuldades por conta do navio continuar a navegar em águas internacionais e atracar em países com os quais o Brasil não tem acordo internacional para diligências, impedindo maiores detalhes para averiguação.

Mas o maior problema ocasionado desse vazamento foi agravamento de não ter sido anunciado as autoridades a fim de impedir que chegassem a 49 pontos do litoral do Estado impactando também na economia. Pois, há uma cadeia de geração de emprego e renda como as dos pescadores, extrativistas e pescadores de lagosta porque o consumidor tem certo receio em adquirir os peixes e crustáceos por poderem estar contaminados.

Segundo a Petrobras, o óleo encontrado nas praias do Nordeste vem de três campos da Venezuela, chegou-se a essa conclusão fazendo verificação em torno de 30 amostras onde foi encontrado óleo do tipo Brent com características específicas desses campos, no entanto, a origem do vazamento é outra. Pois, o óleo brasileiro tem maior densidade, e com essa característica, ele flutuaria na água. Já o óleo do tipo Brent é menos denso e afunda para o leito marinho, impedindo que seja capturado na superfície do mar, sendo possível de ser capturado apenas quando chega a costa do mar.

A Petrobras, afirma não ter mecanismos para deter as manchas do produto antes que elas cheguem à costa, no entanto, tomou providência recolhendo mais de 340 toneladas de óleo do litoral Venezuelano e do Nordeste brasileiro. Em 22 de novembro de 2019 se constatou que o óleo veio a atingir a costa litorânea de 779 localidades como Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Paraíba, Pernambuco, Piauí, Rio Grande do Norte, Sergipe, Espírito Santo e Rio de Janeiro. A estatal não tem responsabilidade pelo vazamento, mas faz mobilização para a limpeza das praias por um acordo com o governo.

Os relatos acima somente caracterizam parte do problema e que foi constatado de diferentes maneiras. Especula-se pela característica pesada do óleo da Venezuela que a maior parte do volume de óleo formou uma borra densa que se depositou no fundo dos oceanos resultando em um impacto ambiental muito maior que os noticiados. No entanto, pela característica da borra se depositar no fundo dos oceanos não tem como atestar a proporção real desse impacto.

Tal fato chama atenção para o quanto à formação de borras podem ser prejudiciais não somente na produção de petróleo, mas também como um resíduo perigoso ao ambiente.

2.12 Frações SARA

Na indústria do petróleo uma das principais metodologias para a caracterização do óleo, é o método SARA, que se baseia na separação das frações para petróleos médios e pesados, pelo uso de solventes de diferentes polaridades.

A caracterização composicional do petróleo e das suas frações é uma informação muito relevante, a partir dela, é possível determinar as condições operacionais de refino, fazer a seleção de catalisadores apropriados e de operações de mistura.

Uma análise composicional do petróleo, foi obtida através do método SARA, caracterizando a composição mássica das frações de Saturados, Asfaltenos, Resinas e Aromáticos, permitindo que fosse encontrada a ocorrência de formação das parafinas.

A composição global do petróleo pode ser compreendida pelo teor de hidrocarbonetos saturados, pelo teor de hidrocarbonetos aromáticos, e pelo

conteúdo de resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio [SPEIGHT, 2006].

Com a análise SARA é possível classificar o petróleo segundo o tipo de hidrocarboneto predominante. Essa qualificação é importante em todas as fases da indústria de petróleo, desde a exploração até a distribuição e para determinar melhor processo de refino desse petróleo.

2.13 Método Karl – Fisher

A titulação Karl-Fisher é um método de boa precisão para determinação da água a níveis de algumas ppm a uma quase saturação. A titulação Karl Fischer é utilizada para várias substâncias como um método crucial para análise química ocasionado da oxidação do dióxido de enxofre pelo iodo em uma solução de metanol.

No procedimento coulométrico, o iodo que contribui na reação é gerado na célula de titulação pela oxidação eletroquímica do iodeto até que seja detectado outra vez um vestígio de iodo não reagido. A lei de Faraday pode ser usada para calcular a quantidade de iodo gerada a partir da quantidade de eletricidade necessária.

A titulação Karl Fischer é um método de determinação de umidade específico para a água, sendo também adequado para amostras com um alto teor de água (titulação) e também para aquelas com teor de água na medida ppm (coulometria). Originalmente foi desenvolvida para líquidos não aquosos, mas também é adequada para sólidos se estes forem solúveis ou se a água que eles contêm pode ser removida aquecendo-se em um fluxo de gás ou por extração.

2.14 Microscopia ótica

A borra original foi investigada com auxílio de um microscópio ótico com um aumento de 200 a 400 vezes e submetida a luz polarizada. O polarizador é útil para identificar o fenômeno de birrefringência característico de amostras com planos cristalinos ou, na ausência de birrefringência a ocorrência de partículas amorfas.

As partículas cristalinas proveniente dos petróleos são conhecidas como parafinas de alta massa molar ou contaminação de sólidos de outra natureza durante a produção, como sedimentos de origem inorgânica como

restos de rochas ou areias. Portanto, como a borra resulta de petróleos de um tanque de estocagem na refinaria presume-se que pode ser parafinas ou um material inserido no petróleo a partir do contato com outras fases, por exemplo, a fase aquosa.

Um fato relevante é o aspecto da borra que apresenta a sua maior parte formada de material amorfo consistente com produtos de origem do próprio petróleo (hidrocarbonetos), tais como, asfaltenos e resinas. No entanto, essa afirmação inicial será posteriormente melhor avaliada, pois o campo escuro observado pode ocorrer pela dificuldade de obtenção de uma lâmina ultrafina e que permita a passagem da luz do microscópio.

3. Materiais e métodos:

No presente trabalho será apresentada uma situação simulando um estudo de caso a partir de ocorrências comuns de caráter operacional na rotina de uma unidade de produção de petróleo. O fato apresentado prevê uma situação factível e, para tanto, serão considerados dados reais obtidos na literatura científica e/ou a partir de dados técnicos relatados pelas indústrias de petróleos.

Situação 1: em uma importante unidade de produção offshore a rotina de produção foi alterada pela ocorrência de borras nos vasos separadores. As borras se acumularam repentinamente e numa quantidade grande dificultando a eficiência do equipamento na separação óleo/água.

Medidas emergenciais foram tomadas, tais como, a incorporação de um filtro a fim de remover partículas/borras antes da unidade de separação e aumento na frequência de manutenção e limpeza dos equipamentos.

Essas medidas alteraram a rotina e aumentaram os custos de produção. Nas operações de limpeza dos vasos separadores percebeu-se que parte das borras sobrenadava a região interfacial entre a água e o óleo e parte sobrenadava na superfície do óleo.

Amostras de todo material foram coletadas e enviadas ao laboratório de suporte da unidade produtora a fim de que num prazo hábil se possam fornecer subsídios para medidas mais efetivas de caráter remediativas ou curativas.

Baseando-se no cenário descrito na situação 1 a metodologia aplicada assume o autor do presente trabalho como responsável em fornecer a resposta

à unidade de produção a partir das análises dos materiais enviados ao laboratório. Tomando a situação 1 como cenário são descritas as ações tomadas para o contorno do problema. Para análise foram utilizados o método SARA e o método Karl – Fisher.

Nota: *Os resultados físico-químicos relatados nesse trabalho foram realizados em trabalhos anteriores da ocorrência de borras com outros objetivos que não somente sua caracterização. Alguns se encontram divulgados em outros trabalhos sob a orientação e responsabilidade do professor Antonio Carlos da Silva Ramos. Verificam-se um grande número de experimentos sendo que muitos ainda não divulgados.*

Assim, essas análises foram assumidas dentro do cenário dessa proposta e, como de fato, os resultados não foram levantados pela autora do presente trabalho optou-se por não fazer uma descrição detalhada dos mesmos. Somente a título de exemplificação foram descritos de forma bem geral as técnicas SARA, o método Karl-Fisher e a microscopia ótica.

A primeira providência foi a separação de fases líquidas do material sólido através de procedimento de centrifugação de acordo com norma técnica ASTM D4007-02 seguida de filtração a vácuo. Os sólidos retidos foram encaminhados para análise elementar e os resultados constam na Tabela 1.

Análise SARA o método que se baseia na separação das frações para petróleos médios e pesados, pelo uso de solventes de diferentes polaridades, onde utiliza-se a cromatografia líquida para a separação das frações de petróleo que dão o nome ao método (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Este fracionamento e a posterior análise das frações SARA são de grande importância na caracterização do petróleo, sendo que a metodologia empregada atualmente, a ASTM D2007-93, emprega o procedimento de cromatografia clássica de coluna aberta.

Método Karl-Fisher se trata de um método analítico para verificar o teor de água (umidade), sendo um método sensível e preciso que expressa a titulação de uma amostra diluída em água, geralmente em metanol, com o reagente Karl-Fisher, que é uma solução inclui amina, iodo e dióxido de enxofre. Devido a presença de água, iodo e dióxido de enxofre são consumidos muito rápido o que possibilita a medição relacionada com o teor de água

existente na amostra analisada. O eletrodo da amostra é quem detecta todo o processo de leitura até o ponto final de titulação.

Denomina-se titulação o procedimento laboratorial utilizado para indicar a concentração de matéria, ou concentração em mol/L, de uma solução que contém um ácido ou uma base. Durante a titulação, ocorre uma mistura de soluções com soluto diferente e ocorrência de uma neutralização.

4. Resultados e Discussão

As amostras de borras foram recebidas em frascos correspondendo a dois tipos de materiais, sendo um coletado na superfície do óleo e outro na interface entre o óleo e a água. Para esse trabalho foram então classificados em borra de baixa densidade, designada como “A” e borra de alta densidade designada como “B”. (Figuras 3 e 4).

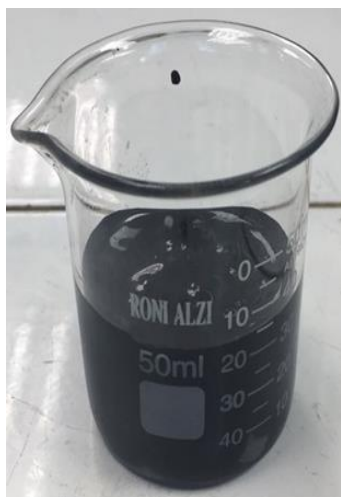


Figura 3- Borra oleosa em seu estado original. Borra A (de maior massa específica)

Fonte:



Figura 4- Borra oleosa em seu estado original. Borra B (de menor massa específica)

Fonte:

Nas Figuras 3 e 4 são mostradas imagens das borras A e B respectivamente. O termo massa específica maior e menor são bastante qualitativos e, nesse caso servem apenas para identificar o ponto de coleta do material. Aparentemente não se observam diferenças visuais em ambas as borras, se tratando de um material oleoso de alta viscosidade se assemelhando a uma pasta espessa.

Na Figura 5 se exhibe uma imagem ilustrativa do aspecto da borra após separação dos líquidos e voláteis no processo de secagem até 110°C. O resultado ao final desse processo é um pó fino de aspecto e coloração semelhante ao cimento.



Figura 5- Borrás após secagem, separação e secagem em estufa

Fonte:

Tabela 1- Teores de Carbono, Hidrogênio Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre.

Porcentagem mássicas

Teores (% m/m)	Sólidos da borra A	Sólidos da borra B
Carbono	88,17	86,03
Hidrogênio	10,01	12,18
Oxigênio	1,3	1,42
Nitrogênio	0,69	0,37
Enxofre	0,1	Traços

Fonte: Confeccionada pelo próprio autor.

As porcentagens de Carbono na borra A são maiores que na borra B, assim como a quantidade de nitrogênio e enxofre também são relativamente mais altos. No entanto para a borra A são encontrados valores menores de hidrogênio e oxigênio.

Contudo, nos resultados apresentados não se verifica diferenças significativas que possam justificar as propriedades distintas para massa específica entre as borras A e B.

Devido aos altos teores de carbono e hidrogênio nas duas amostras, praticamente mais de 98% em peso, a borra tem natureza orgânica e deve

estar sendo formada por componentes do próprio petróleo. Observa-se ainda a ocorrência de componentes minoritários como oxigênio, nitrogênio e enxofre e que são indicativos da presença de frações pesadas de petróleos, tipicamente, asfaltenos e resinas. É bem conhecido que essas frações pesadas concentram maior parte dos heteroátomos e metais nos petróleos. Provavelmente possa ocorrer a presença de metais, porém esses componentes não são avaliados em uma análise elementar.

A fim de dar prosseguimento na análise do material, borra A e borra B, foram realizadas outras investigações, tais como, análise do teor de líquido nas borras, análise de microscopia ótica da borra e teste de solubilidade da borra e da borra seca.

Para determinação do teor de líquidos e voláteis as borras foram mantidas em estufa na temperatura de 110 °C durante 24 h. O aspecto ao final do procedimento foi de um pó remanescente totalmente seco. A borra "A" revelou um teor de líquidos e voláteis de 47,5% e a borra "B" de 78,6 %.

Pela diferença de teor de líquidos entre as borras A e B constata-se que a resposta para justificar o comportamento da massa específica esteja na fase líquida, uma vez que a composição da fase sólida foi equivalente. Assim, é plausível assumir que a borra de maior densidade (borra B) é aquela associada a um maior teor de líquidos enquanto que a de baixa densidade (borra A) esteja associada a um menor teor de líquido. No entanto, essa análise é consistente se o teor de líquidos e voláteis seja majoritariamente de água. Assim deve-se analisar essa fase líquida para maior sustentação dos argumentos apresentados.

Os testes de solubilidade foram realizados na borra original e nas borras secas empregando solventes em ordem crescente de polaridade relativa, como pentano, heptano, tolueno, diclorometano e metanol. Para as borras A e B não ocorreu solubilização significativa, considerando o aspecto transparente (ausência de cor) do meio para os solventes heptano, tolueno e diclorometano. Uma coloração acentuada (escura) foi percebida no meio com o solvente metanol.

Os solventes pentano, heptano, tolueno e diclorometano são usualmente aplicados na solubilização de frações petróleos, a exemplo, da análise SARA e assim, em princípio é estranho que não ocorrido uma solubilização ainda que

parcial e perceptível visualmente da borra original nesses sistemas. Já no solvente diclorometano e metanol, de maior polaridade foi possível constatar a coloração escura pela solubilização parcial da borra. O fato de que os solventes diclorometano e metanol solubilizou parte da borra e os outros não pode estar associado a fase aquosa, uma vez que nesses solventes (de maior polaridade) pode ocorrer solubilização da fase líquida. Esse resultado chama a atenção para que essa fase líquida seja de água e que a borra original pode estar protegida por um filme interfacial de natureza aquosa, o que impediria a penetração e solubilização nos outros solventes de maior polaridade. Assim, resolveu-se repetir o experimento, porém na borra seca.

Com as borras secas o resultado foi significativamente diferente ocorrendo uma dissolução acentuada em todos os solventes, porém mais forte nos solventes: tolueno, diclorometano e metanol.

A Figura 6 exhibe os resultados dos testes de solubilização das borras, antes e após a secagem e é perceptível a diferença na solubilização pela coloração do sobrenadante.

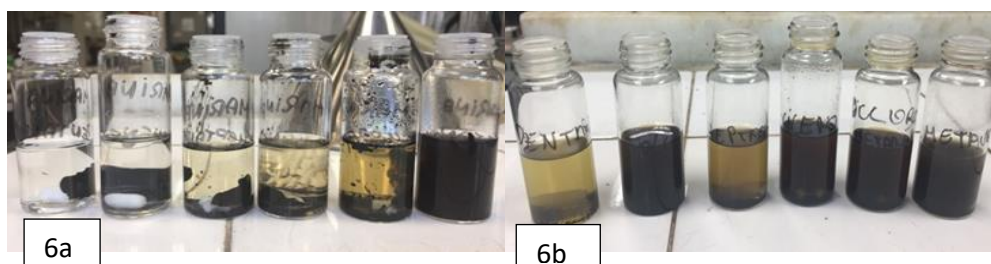


Figura 6- Borra úmida (6a) e borra seca (6b) nos solventes.

Fonte:

De acordo com esse resultado, percebeu-se que de fato, a fase líquida está impedindo o contato efetivo dos solventes com fase orgânica da borra. O fato de que a borra seca se solubilizou acentuadamente nos solventes tolueno, diclorometano e metanol é indicativo da presença de compostos poliaromáticos, frequentemente associados a cor escura em solução, uma vez que contém maior parte dos cromóforos dos petróleos. Assim, em princípio pode se especular que a borra esteja sendo formada por uma fase líquida, provavelmente água de produção e estabilizada por componentes pesados dos petróleos.

Nas análises por microscopia ótica (Figura 7) foi possível observar pontos brilhantes dispersos (Figuras 7-b) no campo escuro característico da cor

da borra (de marrom escuro a preto) e foram percebidos somente através do fenômeno de birrefringência quando submetidos a uma lente polarizadora. Os pontos brilhantes se apresentaram dispersos ou agrupados em alguns pontos.

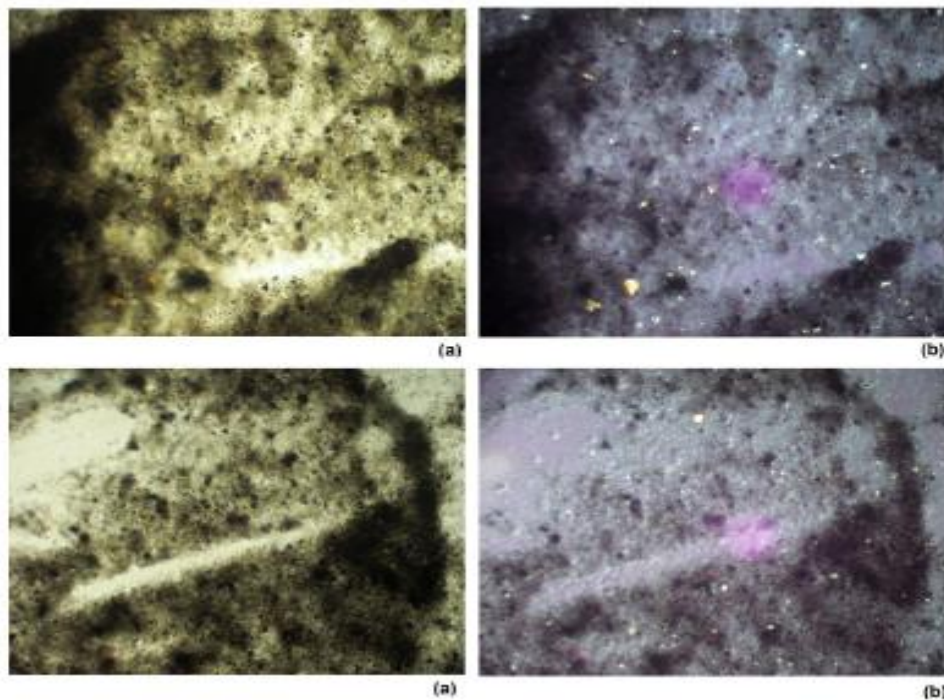


Figura 7 – Imagem de microscopia ótica sem polarização (a) e com polarização (b) de amostras das borras. (Fonte: Rosberguer de Almeida Camargo)

Os resultados de microscopia indicam a ocorrência de cristais que podem ter origem no próprio petróleo, como é o caso das parafinas ou pode ter origem em restos de sedimentos de rochas arrastados junto com o escoamento no reservatório.

Os teores de água foram determinados através de titulação Karl-Fisher e revelaram altas quantidades de água em ambas as amostras, sendo 54% para borra A e 82% para borra B. Esse resultado confirma o fato de que a borra B possui maior massa específica que a borra A, conforme a ocorrência na produção de petróleo. Outra constatação é de que a água é parte integrante da borra e, por isso, provavelmente pode ser um dos motivos da sua formação. Porém é conhecido que água e óleo necessita de agentes estabilizantes para se misturar, como no caso de emulsões e gel.

Foi realizado também o teor de cinzas na borra seca e em duplicata, e após a queima da matéria orgânica o teor de cinzas médio foi de 5% no petróleo A e 8% no petróleo B.

A diferença entre os teores de cinzas nas borras pode ser justificada pelo contato com a fase aquosa, assim, é esperado que na borra B contenha maior quantidade de cinzas devido o maior teor de água em relação a borra. Verifica-se também que nesse caso, os valores encontrados não são significativamente diferentes. Importante ressaltar que os valores encontrados referem-se a borra seca e que portanto na borra original esses valores serão menores ainda.

Em seguida foi feita a análise do teor de parafinas na amostra de borra seca e que revelou um teor de 35% para a borra do petróleo A e 37% para a borra do petróleo B. Esse resultado é consistente com o tipo de petróleo produzido no campo, sendo classificado como um petróleo parafínico. Os valores encontrados para os teores de parafinas em ambas as amostras são bem próximos, indicando que provavelmente não há diferenças significativas no material orgânico oriundo do petróleo. Esse aspecto também foi confirmado com outros resultados obtidos na caracterização dessas borras. Percebe-se ainda um alto teor de parafinas em ambas as amostras.

Considerando o baixo teor de cinzas e ainda que parte dessas cinzas pudesse ser amorfa é plausível assumir que os cristais observados na análise de microscopia (pontos brilhantes) venham a ser de parafinas precipitadas.

Parafinas têm natureza orgânica (do petróleo) e as cinzas têm natureza inorgânica (sedimentos arrastados no petróleo ou nesse caso na fase aquosa que constituiu a borra), assim, a fim de confirmar se os cristais observados nas borras são de parafinas ou de cinzas, as borras secas foram lavadas com heptano num sistema em refluxo durante 5 h. Amostras da borra lavada foram inspecionadas novamente no microscópio ótico e se verificou a ausência dos pontos brilhantes, o que confirmou que se tratava na borra original de parafinas precipitadas.

Os teores de asfaltenos foram realizados também para borra seca, através de procedimento técnico IP143/84 que revelou teores de 12% para a borra A e 13% para borra B. As resinas foram determinadas através de cromatografia em camada delgada resultando nos valores de 18% para borra A

e 17% para borra B. Determinações específicas para outras classes de hidrocarbonetos não foram realizadas.

Na Tabela 2 resumem-se os valores encontrados para as análises dos teores de água, teor de cinzas, teor de parafinas e os teores de asfaltenos e resinas nas amostras da borra A e B.

Tabela 2 - Análise Karl - Fisher e análise SARA

	Borra A	Borra B
Análise Karl-Fisher	54% (borra original)	82% (borra original)
Teor de cinzas	5%	8%
Teor de parafinas	35%	37%
Teor de asfaltenos	12%	13%
Teor de resinas	18%	17%

Fonte: Confeccionada pelo próprio autor

A análise dos resultados indicam concentrações altas de frações pesadas de petróleo, sendo um total de 65% para a borra A (seca) e 67% para a borra B (seca) em peso. Tal quantidade pode ser indicação de que esses componentes podem estar atuando sobre a formação e estabilização das borras.

A fim de oferecer um retorno à Unidade de Produção verificou-se nesse trabalho que as borras que estão chegando aos tanques são formadas pela mistura de petróleo e água de produção. Verifica-se a ocorrência de parafinas precipitadas e altos teores de asfaltenos e resinas.

É provável que mudanças nas variáveis operacionais tenham promovido a precipitação de parafinas. A presença de sólidos em suspensão promoveu uma perturbação na fase óleo e provavelmente agentes estabilizantes como asfaltenos e resinas possam ter se adsorvido na superfície dos sólidos (parafinas). Essas partículas em suspensão podem vir a formar as borras na presença da água de produção.

É bem conhecido que asfaltenos e resinas são agentes surfactantes e estão relacionados a estabilização de filmes interfaciais entre água e óleo, como por exemplo na formação e estabilização das emulsões na produção de

petróleo. As borras, entretanto são sistemas mais complexos e ainda não bem conhecidos quanto ao seu mecanismo de formação. Assim, em princípio se entende que o principal fator para ocorrência das borras seja a precipitação de parafinas.

É necessário investigar o histórico de produção a fim de avaliar/identificar alterações nas variáveis operacionais, como mudança de temperatura, mudança na pressão do reservatório, alterações nas variáveis de escoamento que possam vir contribuir com a precipitação de parafinas.

5. Considerações finais:

Uma propriedade importante para a formação é a TIAC, onde a temperatura começa a cristalizar parafina no fluxo de óleo, se a temperatura de operação estiver baixo desta, parafinas começarão a cristalizar. Através da microscopia óptica foi possível detectar a presença das parafinas nas borras demonstrando comportamento brilhante quando os nicóis estão cruzados. Para a indústria de petróleo é de extrema importância caracterizar de que forma os cristais de parafinas se formam, pois, eles endurecem em qualquer tipo de duto, seja no duto de produção ou na refinaria, ocasionando entupimento e até mesmo a perda dos equipamento, afim de evitar sua formação que se torna mais agravante junto a formação de borras por conter outros elementos químicos fazendo com que água e óleo associem-se.

Os resultados gerados na borra B demonstram que o óleo é mais pesado em relação a borra A, permitindo o agravamento de formações de parafinas, o que deve ser evitado.

Nas operações de uma refinaria a contaminação pode ser ocasionada devido à falta de manutenção, por exemplo, por infiltração, ou qualquer outra operação que possa colocar o óleo em contato com uma fase aquosa que tenha materiais em suspensão.

Esses sedimentos na fase aquosa, ainda que em pequena quantidade, são muito superiores a quantidade de sedimentos naturais do petróleo, e ao longo do tempo pode vir a acumular no tanque e integrando a borra.

Outro aspecto bem interessante é que partículas em suspensão podem provocar a deposição de outros materiais. Assim, os sedimentos podem agir

como agentes nucleantes para o crescimento de partículas por meio da deposição de componentes do petróleo.

Dessa forma, a borra pode ser formada pela precipitação de componentes pesados dos petróleos, e também por um mecanismo de deposição nos grãos dos sedimentos.

6. Referências:

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 14001: Sistemas de gestão ambiental – Especificação e diretrizes para uso. Rio de Janeiro, 1996.

BALDOTTO, H.A.; Avaliação da temperatura de início do aparecimento dos cristais (TIAC) e composição do primeiro cristal no fenômeno de precipitação parafínica em petróleos – Método simplificado. Tese apresentada ao centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense. MARÇO - 2004

BRAGA, C. I., Desenvolvimento de metodologia para análises de DSC em altas taxas de transferência de calor. 2009. Tese (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) -Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

BOMBA, J. G., (1986) Offshore Pipeline Transport of Waxy Crude Oils. Paper SPE 14622.

BURGER, E. D., PERKINS, T.K., STRIEGLER, J.H., “Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, n. 6, pp. 1075 -1086, 1981.

CAMPAGNOLO, E. A.; SANTOS, R. W. F.; BRANCO, V. A. M. Method and apparatus for determining the wax appearance temperature off paraffinic petroleum oils.

CASAGRANDE, M. D. T.; NASCIMENTO, D. R.; LIMA, C. S.; SOARES, J. B.; Estudo da aplicabilidade de borra oleosa asfáltica pura como material para pavimentos de baixo volume de tráfego. XX Congresso de Ensino e Pesquisa em Transportes, 2006.

CREECK, J. L., Lund, H. J., Brill, J. P., Wolk, M., (1999) Wax Deposition in Single Phase Flow. *Fluid Phase Equilibria*, 158 – 160, 801 – 811.

CONEGLIAN, C. M. R.; SIVIERO, A. R.; POLETTI, E. C. C.; VENDEMIATI, J. A. S.; DRAGONI, G. S.; RIBEIRO, M. S.; ANGELIS, D. F.; FURLAN, L. T.;

GONÇALVES, R. A.; Avaliação da biodegradação no solo de resíduos gerados em refinaria de petróleo. *Holos Environment*, v.6 n.2, p. 106, 2006.

CÓRDOBA, A. J., SCHALL, C. A., (2001) Solvent Migration in a Paraffin Deposit. *Fuel* 80, 1279 – 1284.

DOTTO, M. E. R., Estudo dos estágios iniciais de formação de depósitos de parafinas em oleodutos, Relatório de Pós Doutorado, PEMM/COPPE/UFRJ, 2003.

ELSHARKAWY, A. M., AL-SAHHAF, T. A. e FAHIM, M. A. Wax deposition from Middle East crudes. *Fuel*, Kuwait, v.79, p.1047–1055, 2000.

ERMAKOV, V. V.; BOGOMOLOV, A.; BYKOV, D. E.; Oil sludge depository assessment using multivariate data analysis. *Journal of Environmental Management*, v. 105, p. 144 – 151, 2012.

FREITAS, G. B.; Efeito das cadeias parafínicas sobre a gelificação e estabilidade de emulsões de água em óleo. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro-RJ.2019.

GUIMARÃES, ADRIANA KARLA VIRGOLINO. Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso. Dissertação de mestrado, Natal: UFRN, 2007.

GRUNG, K. E., (1995) Norsk Hydro's Collaborative Studies for Multiphase Production Systems Related Produced Fluid Properties Strategy for Wax Studies. Deepstar 900 Meeting, ARCO E&P, Plano, TX.

HAMMAMI, A., Raides, M., (1997) Paraffin Deposition from Crude Oils: Comparison of Laboratory Results to Field Data. Paper SPE38776.

HAMOUDA, A. A., Viken, B. K., (1993) Wax Deposition Mechanism Under High- Pressure and in Presence of Light Hydrocarbons. Paper SPE25189.

HAMOUDA, A. A., Davidsen, S., (1995) An Approach for Simulation of Paraffin Deposition in Pipelines as a Function of Flow Characteristics with a Reference to Teeside Oil Pipeline. Paper SPE 28966.

JING, G.; LUAN, M.; CHEN, T. (2011) Prospects for development of oily sludge treatment. *Chemical Technology. Fuels Oil*, v. 47, p. 312-326.

KRIIPSALU, M., MARQUES, M., MAASTIK, A., 2008. Characterization of oily sludge from a waste water treatment plant flocculation– flotation unit in a petroleum refinery. And its treatment implications. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 10, 79–86.

LIU, W.; WANG, X.; WU, L.; CHEN, M.; TU, C.; LUO, Y.; CHRISTIE, P.; Isolation, identification and characterization of *Bacillus amyloliquefaciens* BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge. *Chemosphere*, v. 87, p. 1105 – 1110, 2012.

MA, X.; DUAN, Y.; LIU, M.; Effects of petrochemical sludge on the slurry-ability of coke water slurry. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 48, p. 238 – 244, 2013.

MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria de petróleo. Interciência: Petrobrás, 2002.

MAIT, K., MARCIA, M., ALEKSANDER, M. Characterization of oily sludge from a waste water treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 10, 79–86, 2008.

MARIANO, J. B.; Impactos ambientais do refino de petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

MARINHO, T. O.; Tensão de escoamento em petróleo parafínico, emulsões A/O e sistemas-modelo, sob condições de gelificação. Julho de 2015. 183 f. Dissertação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.

MARTINS, R.; Influência de recobrimentos de carbono no processo de deposição de parafina, Dissertação de M.Sc., PEMM /COPPE/ UFRJ, 2005.

MARTINS, A. J.; CERQUEIRA, A. M.; FASOLIN, L. H.; CUNHA, R. L.; VICENTE, A. A. "Beeswax organogels: Influence of gelator concentration and oil type in the gelation process". *Food Research International* 84 (2016) 170–179.

MERINO-GARCÍA, D.; MARGARONE, M.; CORRERA, S. Kinetics of waxy gel formation from batch experiments. *Energy and Fuels*, 21:1287-1295, 2007.

MISRA, S.; BARUAH, S.; SINGH, K.; "Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review". SPE Production & Facilities, v. 10. n. 1, p. 50-54, 1995.

PEREIRA, N. F.; ARAÚJO, M. A. S.; HABERT, C. Análise por DSC da viscosidade de óleos para transmissões automáticas em temperaturas baixas. I Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Natal, 2001.

PETRÓLEO BRASILEIRO SA – PETROBRAS. Rio de Janeiro – RJ - Brazil. C.I. BR n. DI 6035706. Jan., 1994 WO9520153 WO 14 Mar., 2000. Patent Storm, 14 March 2000.

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO SA. N-2622: Classificação, armazenamento temporário, transporte, tratamento e disposição de resíduos sólidos oleosos. Rio de Janeiro. 1998.

ROCHA, N. O.; KHALIL, L. C. F. L.; GOJA, A. M. Thermochemical process to remove sludge from storage tanks. International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston, Texas, 2009.

SALLES, W.F.L.; SISTEMAS DE MICROEMULSIONADOS PARA A SOLUBILIZAÇÃO DE DEPOSITOS PARAFINICOS.2000.DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUIMICA) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SADEGHZAD, A., et. al., (2000) The Prediction of Cloud Point Temperature: In Wax Deposition. Paper SPE 64519.

SARACENO, A.S. P.; Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru. Dissertação. Rio de Janeiro-RJ. 2007.

SARMENTO, R. C., Análise térmica da remoção de bloqueios de parafina em linhas submarinas de petróleo, utilizando aquecimento indutivo, Dissertação de M.Sc., PUCRJ, 2002.

SILVA, L. C.; Influência de tratamentos superficiais no processo de deposição de parafina, Dissertação de M.Sc., PEMM /COPPE/ UFRJ , 2004.

SILVA, GUYMMANN CLAY DA. Sistema microemulsionado: caracterização e aplicação na indústria de petróleo. 2011. 155 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Centro De Ciencias Exatas E Da Terra, Programa de Pós-graduação Em Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal/RN, 2011.

SILVA, LEONARDO JORDÃO DA. Gerenciamento de borras oleosas provenientes de refinaria de petróleo. Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

SPEIGHT, James G. S. The chemistry and technology of petroleum. 4th ed. London: E. Taylor & Francis Group, 2006.

THOMAS, J. E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

OLIVEIRA, R. C. G; CARVALHO, C. H. M.; OLIVEIRA, M. C. K. Como aumentar a capacidade de transferência de petróleos em oleodutos. Bol. téc. Petrobras, Rio de Janeiro, 43 (2): 92-99, abr./jun. 2000.

OLIVEIRA, M. L.; Caracterização e pirólise dos resíduos da bacia de campos: Análise dos Resíduos da P-40. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.

OLIVEIRA, S. H.; Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.

ORTEGA, F., RITACCO, H., RUBIO, R.G. "Interfacial microrheology: particle tracking and related techniques". Curr. Opin.n Colloid Interface Sci. 2010. 15(4),237–245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2010.03.001>.

PHARTHASARATHI, P., MEHROTRA, A. K., Solids deposition from multicomponent wax-solvent mixtures in a bench scale flow-loop apparatus with heat transfer. Energy Fuels,2005, vol. 19, p. 1387-1398.

WON, K.W. Thermodynamics for Solid-liquid-Vapor Equilibrium: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixture, Fluid Phase Equilibrium, v. 30, p 265-279, 1986.

XAVIER, F.M; CAVALCANTI, V.D.; Desafios de garantia de escoamento na exploração de campos do pré-sal. Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana.n. 3 (2016) pp. 33-44.

XU, M.; LIU, H.; ZHAO, H.; LI, W.; Effect of oily sludge on the rheological characteristics of coke-water slurry. *Fuel*, v. 116, p. 261 – 266, 2014.

ZUBAIDY, E.A.H. & ABOUELNASR, D.M. (2010) Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*. v. 88, p. 318-326.

Sugestão para trabalho futuro

O desenvolvimento deste trabalho permitiu avaliar o quanto é complexo o assunto relacionado as borras oleosas na produção de petróleo, além de ser um assunto de extrema importância uma vez que pode ocorrer em diferentes etapas, sob diferentes condições e a depender da extensão do fenômeno acarretar grandes danos e aumento de custos.

Especificamente, neste trabalho constatou-se que o contato com uma fase aquosa (água de produção) e a presença de agentes estabilizantes na fase oleosa, tais como asfaltenos e parafinas podem resultar na formação de borras. Contudo, esse resultado pode apenas fornecer indícios para que medidas operacionais possam ser executadas e não necessariamente discutir o mecanismo de formação das borras.

Por exemplo, se avaliou que parafinas se apresentam como partículas o que implica na sua mudança de fases em algum momento da produção. Assim, poderia surgir a dúvida se a precipitação das parafinas não seria um dos fatores causadores da borra. É bem conhecido que partículas podem atuar como agentes nucleantes.

Assim, uma proposta interessante seria a de avaliar a formação de borras em sistemas modelo entre uma fase aquosa e uma fase oleosa contendo parafinas solúveis e também na presença de partículas de parafinas. Incluindo ainda o efeito da temperatura, pois se sabe que parafinas são bastante suscetíveis a precipitar por efeito da temperatura.