

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Tratamento de borra de petróleo com sistemas microemulsionados

Flavia Freitas Viana

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, julho de 2013

FLAVIA FREITAS VIANA

**TRATAMENTO DE BORRA DE PETRÓLEO COM SISTEMAS
MICROEMULSIONADOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientadora: Prof^a. Dra. Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira Rossi

NATAL - RN

JULHO/2013

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Viana, Flavia Freitas.
Tratamento de borra de petróleo com sistemas microemulsionados. /
Flavia Freitas Viana. – Natal, RN, 2013.
109f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.
Co-orientadora: Profa. Dra. Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira
Rossi.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do
Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Instituto de Química.
Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Tensoativo- Dissertação. 2. Microemulsão - Dissertação. 3.
Borra de Petróleo - Dissertação. 4. Solubilização - Dissertação. 5.
Tratamento - Dissertação. 6. Resíduos perigosos - Dissertação. I.
Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Rossi, Cátia Guaraciara Fernandes
Teixeira. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV.
Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.6

Flavia Freitas Viana

TRATAMENTO DE BORRA DE PETRÓLEO COM SISTEMAS
MICROEMULSIONADOS

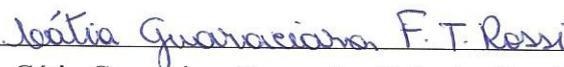
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 25 de julho de 2013.

Comissão Examinadora:



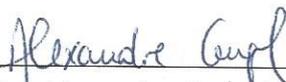
Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas – UFRN (orientadora)



Dra. Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira Rossi – UFRN (co-orientadora)



Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN



Dr. Alexandre Gurgel – UFV

*A Deus, que sempre está ao meu lado, que me
conhece e me ama como sou.*

*À minha família, principalmente ao meu pai e à
minha mãe, por estarem sempre ao meu lado, pela
dedicação, esforço e sacrifício.*

Aos meu amigos, família que escolhi!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelas graças e bênçãos derramadas ao longo da minha vida, pelo amor incondicional e presença diária. Obrigada Senhor, tu sabes tudo, tu sabes que eu te amo!

À minha família - aos meus pais, Humberto e Goreth, pelo dom da minha vida, amor, carinho e cuidado. À minha irmã, Júlia, que cresci ao seu lado e que mesmo longe está sempre perto. À toda minha família, primos, tias, tios e especialmente as minhas avós, Maria José e Francisca. Amo cada um de vocês!

À professora Dra. Tereza Neuma, pela orientação, oportunidades concedidas e apoio, por estar sempre a disposição e por acreditar em mim até mesmo quando eu não acreditava. A Prof^a. Dra. Cátia Rossi, pela amizade, experiência, ensinamentos e conselhos. Ao prof. Dr. Djalma pela colaboração e confiança.

Aos meus amigos, família escolhida, Leilane e Giliane, que estão sempre comigo, me escutando, ajudando, com palavras, paciência e carinho. E aos meus amigos mais distantes, que fazem parte da minha história, Aline, pH, Nathália, Lorena, Carol e Dany, muito obrigada.

A todos do LTI, especialmente a Giliane, Cátia, Ana Paula, Susana, Miro, Humberto e Kaline, que foram essenciais para um melhor desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores, peças fundamentais da educação, pela dedicação, ensino e aprendizagem. Agradeço a Ronise, Reijane, Sônia, Cleiton, Clóvis, Lêda, Severino, Humberto, Fernanda, Claudéce, Fabiana, Zelma, Renata, Balaban, Eledir, Sibebe, Júlio, Nedja, Jailson, Bosco, Eduardo, enfim, a todos do corpo docente do colégio Marista de Palmas e da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Aos órgãos financiadores da minha pesquisa, Capes e Petrobras.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma maneira no meu crescimento pessoal e profissional, mais uma vez, muito obrigada!

"A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas que importa? Temos de ter perseverança e, acima de tudo confiança em nós mesmos. Temos de acreditar que somos dotados de algo..."

(Marie Curie)

RESUMO

No armazenamento de petróleo a borra é formada nos fundos de tanques, devido a sua decantação, já que a borra é composta por grande quantidade de óleo (frações pesadas de petróleo), água e sólidos. A borra de petróleo é uma mistura complexa, viscosa e considerada um resíduo perigoso, tornando-se necessário desenvolver tecnologias e métodos que facilitem a limpeza, a extração do óleo e a aplicação na indústria. Portanto, neste trabalho objetivou-se determinar a composição da borra de petróleo, obter e caracterizar sistemas microemulsionados (SME), e estudar as suas aplicações no tratamento da borra. Neste contexto, utilizou-se a extração Soxhlet da borra de petróleo bruta e da borra envelhecida, permitindo quantificar o teor de óleo (43,9 % e 84,7 % - 13 °API), de água (38,7 % e 9,15 %) e de sólidos (17,3 % e 6,15 %), respectivamente. Os resíduos foram caracterizados através das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), de difração de raios X (DRX) e Infravermelho de transmissão (IFT). O FRX determinou a presença de ferro e enxofre em maiores proporções, comprovando-se pelo DRX a presença dos seguintes minerais: Pirita (FeS_2), Pirrotita (FeS) e Magnetita (Fe_3O_4). O IFT mostrou a presença de frações pesadas de petróleo. Em paralelo foram obtidos doze SME, combinando os seguintes constituintes: dois tensoativos não iônicos (Unitol L90 e Renex NP110 - T), três cotensoativos (butanol, sec-butanol e álcool isoamílico - C), três fases aquosas (água de torneira - ADT, solução ácida – HCl 6 % e solução salina – NaCl 3,5 % - Fa) e uma fase óleo (querosene - Fo). A partir da obtenção destes sistemas, foi escolhido um ponto em comum na região de microemulsão (25 % [C+T], 5 % Fo e 70 % Fa), os quais foram caracterizados, a temperatura ambiente (25°C), através da viscosidade (Reômetro de Haake Mars), diâmetro de partículas (Zeta Plus) e estabilidade térmica. Misturas com essa composição foram aplicadas na solubilização da borra do petróleo, sob agitação, na proporção de 1:4, variando tempo e temperatura. As eficiências de solubilização foram obtidas desconsiderando o teor de sólidos, situado em uma faixa de 73,5 % a 95 %. Assim, escolheram-se dois sistemas como destaque para aplicação em tanques de armazenamento, com eficiências de solubilização da borra de petróleo acima de 90 %, comprovando-se assim a eficácia do SME. Os planejamentos experimentais fatoriais delimitaram dentro do domínio a influência de constituintes dos SME na solubilização da borra de petróleo envelhecida, com modelos preditivos. O SME A foi escolhido como o melhor sistema, que solubilizou elevada concentração de borra de petróleo bruta envelhecida (~151,7 g/L por SME).

Palavras-Chaves: Tensoativo. Microemulsão. Borra de petróleo. Solubilização. Tratamento. Resíduos Perigosos.

ABSTRACT

During the storage of oil, sludge is formed in the bottoms of tanks, due to decantation, since the sludge is composed of a large quantity of oil (heavy petroleum fractions), water and solids. The oil sludge is a complex viscous mixture which is considered as a hazardous waste. It is then necessary to develop methods and technologies that optimize the cleaning process, oil extraction and applications in industry. Therefore, this study aimed to determine the composition of the oil sludge, to obtain and characterize microemulsion systems (MES), and to study their applications in the treatment of sludge. In this context, the Soxhlet extraction of crude oil sludge and aged sludge was carried out, and allowing to quantify the oil (43.9 % and 84.7 % - 13 °API), water (38.7 % and 9.15 %) and solid (17.3 % and 6.15 %) contents, respectively. The residues were characterized using the techniques of X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and transmission Infrared (FT-IR). The XRF technique determined the presence of iron and sulfur in higher proportions, confirming by XRD the presence of the following minerals: Pyrite (FeS_2), Pyrrhotite (FeS) and Magnetite (Fe_3O_4). The FT-IR showed the presence of heavy oil fractions. In parallel, twelve MES were prepared, combining the following constituents: two nonionic surfactants (Unitol L90 and Renex 110 - S), three cosurfactants (butanol, sec-butanol and isoamyl alcohol - C), three aqueous phase (tap water - ADT, acidic solution – 6 % HCl, and saline solution - 3.5 % NaCl - AP) and an oil phase (kerosene - OP). From the obtained systems, a common point was chosen belonging to the microemulsion region (25 % [C+S] 5 % OP and AP 70 %), which was characterized at room temperature (25°C) by viscosity (Haake Rheometer Mars), particle diameter (Zeta Plus) and thermal stability. Mixtures with this composition were applied to oil sludge solubilization under agitation at a ratio of 1:4, by varying time and temperature. The efficiencies of solubilization were obtained excluding the solids, which ranged between 73.5 % and 95 %. Thus, two particular systems were selected for use in storage tanks, with efficiencies of oil sludge solubilization over 90 %, which proved the effectiveness of the MES. The factorial design delimited within the domain showed how the MES constituents affect the solubilization of aged oil sludge, as predictive models. The MES A was chosen as the best system, which solubilized a high amount of aged crude oil sludge (~ 151.7 g / L per MES).

Keywords: Surfactant. Microemulsion. Petroleum sludge. Solubilization. Treatment. hazardous waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos tensoativos de acordo com a cabeça hidrofílica	32
Figura 2 - Curvas características de fluxo para alguns tipos de fluido.....	36
Figura 3 - Representação das regiões de Winsor	37
Figura 4 - Transições das regiões de Winsor de microemulsões	39
Figura 5 - Representação gráfica dos sistemas microemulsionados.....	40
Figura 6 - (a) Extração soxhlet; (b) borra de petróleo; (c) rotaevaporação; (d) óleo extraído da borra de petróleo; (e) picnômetro com óleo; (f) resíduo remanescente no cartucho	56
Figura 7 - (a) Borra de petróleo; (b) solubilização da borra de petróleo por microemulsão; (c) filtração; (d) resíduo	59
Figura 8 - Infravermelho do material sólido da borra de petróleo não solubilizado.....	66
Figura 9 - Diagramas pseudoternários dos sistemas microemulsionados.....	71
Figura 10 - Curva de fluxo Newtoniano para o SME A	76
Figura 11 - Estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados	78
Figura 12 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da [C+T] e da razão C/T do SME A	87
Figura 13 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função [Fo] e da [C+T] do SME A	87
Figura 14 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da [Fo] e da razão C/T do SME A.....	88
Figura 15 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da razão C/T e da [C+T] com SME G.....	90
Figura 16 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da [Fo] e da [C+T] com SME G	91

Figura 17 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da [Fo] e da razão C/T com SME G	91
Figura 18 - Diagrama com os pontos selecionados do SME A.....	93
Figura 19 - Solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida com variadas [C+T] do SME A	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da análise elementar do óleo cru típico.....	25
Tabela 2 - Classificação do °API na indústria petrolífera	26
Tabela 3 - Tipos de processos da refinaria.....	27
Tabela 4 - Classificação dos tanques	28
Tabela 5 - Métodos de tratamentos de resíduos.....	30
Tabela 6 - Escala de Griffin e representação das micelas.....	33
Tabela 7 - Características da microemulsões na região de Winsor IV.....	34
Tabela 8 - Tabela de análise de variância	42
Tabela 9 - Cálculos para teste F	42
Tabela 10 - Níveis assumidos pelas variáveis	59
Tabela 11 - Valores codificados das variáveis	60
Tabela 12 - Matriz do planejamento fatorial a dois níveis para a solubilização da borra de petróleo envelhecida	61
Tabela 13 - Resultados da análise de fluorescência de raios X do resíduo da borra	65
Tabela 14 - Resultados da análise de difração de raios X do resíduo da borra.....	65
Tabela 15 - Principais bandas de transmissão do material sólido da borra de petróleo não solubilizada.....	67
Tabela 16 - Teor de óleo obtido pela extração com Soxhlet da borra de petróleo envelhecida por diferentes solventes.	68
Tabela 17 - Viscosidade e diâmetros de partículas dos sistemas microemulsionados..	74
Tabela 18 - Influência do cotensoativo e do tempo na solubilização da borra de petróleo	80
Tabela 19 - Influência da natureza da fase aquosa na solubilização da borra de petróleo com o cotensoativo n-butanol, 30 min, temperatura de 27 °C	81

Tabela 20 - Influência da natureza da fase aquosa na solubilização da borra de petróleo com o cotensoativo álcool isoamílico, 30 min, temperatura de 27 °C	82
Tabela 21 - Efeito da temperatura na solubilização da borra de petróleo	83
Tabela 22 - Resultados do planejamento fatorial 2^3 para solubilização da borra de petróleo com SME A	84
Tabela 23 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações na solubilização na borra de petróleo com SME A	85
Tabela 24 - ANOVA para a solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida com SME A	86
Tabela 25 - Resultados do planejamento fatorial 2^3 para solubilização da borra de petróleo com SME G	88
Tabela 26 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações na solubilização na borra de petróleo com SME G	89
Tabela 27 - ANOVA para a solubilização da borra de petróleo com SME G	90

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

A/O - emulsão água em óleo

ADT - água de torneira

ANOVA - análise de variância

API - American Petroleum Institute

BHL - balanço hidrofílico-lipofílico

BTEX - benzenos, toluenos, etilbenzo e xileno

But - butanol

C - cotensoativo

C/T - razão cotensoativo tensoativo

[C+T] - concentração de matéria ativa

CHs - hidrocarbonetos

cmc - concentração micelar crítica

[CSBPE] - concentração de solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida

CST - tempo de sucção de capilar

DBO - demanda bioquímica de oxigênio

DQO - demanda química de oxigênio

DRX - difratometria de raios X

EFRX - espectrometria de fluorescência de raios X

[ES] - eficiência de solubilização

Fa - fase aquosa

FCC - craqueamento catalítico fluidizado

IFT - infravermelho de transmissão

Fo - fase oleosa

[Fo] - concentração de fase oleosa

FV - fonte de variação

GLP - gás liquefeito de petróleo

MCFS - massa do cartucho final seco

MCV - massa do cartucho vazio

MNSBPE - massa não solubilizada da borra de petróleo envelhecida

MOE - massa do óleo extraído
MQ - médias quadráticas
MS - massa de sólidos
MSBPE - massa solubilizada da borra de petróleo envelhecida
MTBP - massa total da borra de petróleo
MTBPE - massa total da borra de petróleo envelhecida
nGL - número de graus de liberdade
O/A - emulsão óleo em água
OPEP - Organização dos países exportadores de petróleo
P.A. - padrão analítico
PAH - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PCB - bifenila policlorada
Rnx - Renex
SDS - dodecil sulfato de sódio
SME - sistemas microemulsionados
SQ - somas quadráticas dos desvios
SRF - resistência específica de filtração
T - tensoativo
TPH - total de hidrocarbonetos de petróleo
Untl - Unitol
VOC's - compostos orgânicos voláteis
WI – região de Winsor I
WII - região de Winsor II
WIII - região de Winsor III
WIV - região de Winsor IV

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	16
1 INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO II	20
2 ASPECTOS TEÓRICOS	21
2.1 PETRÓLEO	21
2.1.1 Histórico	21
2.1.1.1 No mundo	21
2.1.1.2 No Brasil	22
2.1.2 Origem do petróleo	24
2.1.3 Definição, composição e classificação do petróleo	24
2.1.4 Refinaria, tanques de armazenamento e resíduos	26
2.1.5 Borra de petróleo	30
2.2 TENSOATIVOS	31
2.2.1 Classificação	31
2.3 SISTEMAS MICROMULSIONADOS	33
2.3.1 Propriedades dos sistemas microemulsionados	34
2.3.2 Classificação Winsor	36
2.3.3 Parâmetros que Influenciam as regiões dos sistemas microemulsionados	37
2.3.4 Representação dos sistemas microemulsionados	39
2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL	40
2.5 ESTADO DA ARTE	43
CAPÍTULO III	52
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	53
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	53
3.1.1 Reagentes, solventes, vidrarias e acessórios	53
3.2 BORRA DE PETRÓLEO	54
3.2.1 Caracterização – técnicas utilizadas	54
3.2.2 Extração Soxhlet	54
3.3 SISTEMAS MICROEMULSIONADOS	56
3.3.1 Constituintes precursores de sistemas microemulsionados	56

3.3.2	Obtenção dos diagramas pseudoternários	57
3.3.3	Escolha do ponto em comum	57
3.3.4	Caracterização dos sistemas microemulsinados	57
3.4	SOLUBILIZAÇÃO DA BORRA DE PETRÓLEO	58
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL	59
3.5.1	Planejamento Fatorial 2³	59
3.6	SOLUBILIZAÇÃO DA BORRA DE PETRÓLEO BRUTA ENVELHECIDA	62
CAPÍTULO IV		63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	BORRA DE PETRÓLEO	64
4.1.1	Caracterização	64
4.1.2	Extração Soxhlet	67
4.2	SISTEMAS MICROEMULSIONADOS (SME)	68
4.2.1	Constituintes precursores de sistemas microemulsionados	68
4.2.2	Obtenção dos sistemas microemulsionados	70
4.2.2.1	Diagramas pseudoternários	70
4.2.3	Escolha do ponto em comum	73
4.2.4	Caracterização dos sistemas microemulsinados	74
4.3	SOLUBILIZAÇÃO DA BORRA DE PETRÓLEO	79
4.3.1	Influência do cotensoativo e do tempo	80
4.3.2	Influência da fase aquosa	81
4.3.3	Influência da temperatura	82
4.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL	83
4.4.1	Planejamento fatorial 2³	84
4.4.1.1	Planejamento fatorial 2 ³ do SME A	84
4.4.1.2	Planejamento fatorial 2 ³ do SME G	88
4.5	SOLUBILIZAÇÃO DA BORRA DE PETRÓLEO BRUTA ENVELHECIDA E DO ÓLEO EXTRAÍDO	92
CAPÍTULO V		95
5	CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS		99

CAPÍTULO I

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O petróleo ainda é a principal fonte de energia do mundo, sendo ele um recurso natural não renovável formado há milhões de anos. Desde a antiguidade, ocorre sua crescente utilização, em que este combustível gera diversos derivados, como exemplos: o gás natural, o gás liquefeito de petróleo, a nafta, a gasolina, querosene de aviação, diesel, lubrificantes e o asfalto (CARDOSO, 2005; VALE, 2009).

Para obtenção dos produtos derivados, o petróleo é processado nas refinarias, passando por diversos processos. Nestes processos ocorre formação de grandes quantidades de resíduos, requerendo então redução, aplicação, aproveitamento, tratamento e destinação apropriada de acordo com a legislação ambiental (MARIANO, 1971).

Devido à grande demanda e aos valores agregados do petróleo e de seus derivados, a indústria petrolífera busca desenvolver tecnologias e métodos que facilitem a remoção, armazenamento, transporte e o refino do petróleo. Assim, sua atuação é da produção até o consumidor, visando uma maior produção e uma menor geração de resíduos, como a borra de petróleo (REIS, 1996).

A presença de materiais indesejados (areia, cera, asfaltenos, resinas, entre outros), presentes na borra do petróleo, podem causar diversos problemas, como interferência no escoamento, deposição em dutos e em tanques e contaminação ambiental. Portanto, no intuito de minimizar a formação destes resíduos, é importante estudar diferentes técnicas que possibilitem aproveitá-lo, aumentando assim a produtividade (MARIANO, 1971; REIS, 1996; SHIEG *et al.*, 2003; RAMASWAMY *et al.*, 2007).

Os tratamentos de resíduos têm a finalidade de reduzir a toxicidade, minimizar volume e isolar componentes. Eles são classificados em físicos, químicos, biológicos e térmicos, podendo ser aplicados de forma associada. Dentre os diferentes métodos encontrados na literatura tem-se a flotação, oxidação Fenton, ultrassom, pirólise, combustão, adição de bactérias, de tensoativos e de sistemas desemulsificantes, entre outros. Diferentes trabalhos mostraram que a presença de tensoativos, principal

constituente dos sistemas microemulsionados, melhora as eficiências dos tratamentos (MARIANO, 1971; CAMEOTRA e SINGH, 2008; ABDEL *et al.*, 2011).

Portanto, o uso de sistemas microemulsionados (SME) surge como uma opção eficaz, já que apresentam uma ampla aplicação na literatura, desde o uso em fármacos, tecidos, extração de metais, na indústria petrolífera como inibidores de corrosão, na recuperação de petróleo, na remediação de solos, entre outros. Devido às suas propriedades relacionadas à diminuição da tensão interfacial, alta estabilidade, baixa viscosidade, formação de micelas e capacidade de solubilização de compostos polares e apolares, a aplicação de sistemas microemulsionados é um tratamento químico e físico alternativo para a borra de petróleo (SOUZA, 1993; MOURA, 2002; EL-LAITHYL, 2003; DUAN *et al.*, 2006; SINTOV e BOTNER, 2006; ALBUQUERQUE, 2008; DANTAS *et al.*, 2009; GAN *et al.*, 2009; GOMES, 2009; MOURA *et al.*, 2009; SANTANNA *et al.*, 2009; DANTAS *et al.*, 2010; LEE, 2010; SANCHEZ-DOMINGUEZ *et al.*, 2010; MEHTA e KAUR, 2011).

Desta forma, neste trabalho objetiva-se estudar a composição da borra de petróleo de fundo de tanque de armazenamento, a obtenção e caracterização de diversos sistemas microemulsionados e a aplicação na solubilização da borra de petróleo. Para isso avaliaram-se diversos fatores, como a mudança dos constituintes dos sistemas microemulsionados (tensoativos não iônicos, cotensoativos, fase aquosa), tempo e temperatura. Para minimizar a quantidade de experimentos e obter modelos empíricos e estudar as variáveis, utilizaram-se como ferramenta planejamentos estatísticos.

Para uma melhor compreensão deste trabalho esta dissertação foi dividida em cinco capítulos:

O Capítulo I contempla uma breve introdução sobre o petróleo, a geração de resíduos e a aplicação de sistemas microemulsionados, justificando seu uso como tratamento para a borra de petróleo, de acordo com os diversos objetos de estudo apresentados. O Capítulo II vislumbra os aspectos teóricos dos tópicos relevantes para um melhor entendimento desta dissertação, bem como o estado da arte que elenca os variados trabalhos da literatura sobre a formação, tratamento e aplicação da borra de petróleo. No capítulo III está descrita toda a metodologia experimental adotada. O

Capítulo IV apresenta todos os resultados e discussão baseados na análise de dados e respostas obtidas. O Capítulo V encerra-se com as principais conclusões definidas ao longo deste trabalho. Todas as referências necessárias para o desenvolvimento deste trabalho estão listadas no final da dissertação.

CAPÍTULO II

Aspectos Teóricos e Estado da Arte

2 ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, faz-se necessário uma breve revisão dos conceitos relevantes para este trabalho, envolvendo o petróleo, resíduos, tensoativos, sistemas microemulsionados e planejamento experimental. Em seguida, apresenta-se o estado da arte sobre os diferentes estudos de borra de petróleo presentes na literatura, desde sua formação, métodos de tratamento, bem como sua aplicação, justificando a importância deste trabalho e os objetivos.

2.1 PETRÓLEO

Segundo os pesquisadores Thomas (2004) e Cardoso (2004) e os dados disponíveis na página eletrônica da Petrobras, abaixo está apresentado um breve histórico do petróleo no mundo e no Brasil.

2.1.1 Histórico

2.1.1.1 No mundo

O petróleo sempre fez parte da vida do homem, sendo de forma direta ou indireta. Desde a antiguidade, o petróleo era utilizado no assento de tijolos com asfalto, no embalsamento de mortos e como betume, que era largamente utilizado pelos fenícios na calefação de embarcações.

Em 1850, na Escócia, James Young descobriu que o petróleo podia ser extraído do carvão e do xisto betuminoso, passando assim a desenvolver processos para sua refinação. Mas o grande marco histórico aconteceu em 1859, quando o Cel. Edwin Drake perfurou, na Pensilvânia, o primeiro poço, de aproximadamente 20 metros, dando início à exploração comercial do petróleo.

Após esse acontecimento, em apenas 5 anos, mais de 500 empresas já praticavam esta atividade e, em 1887, sedimentaram de vez o uso do petróleo como

matriz energética. O rápido desenvolvimento de novas técnicas de produção e a instalação de novas tecnologias permitiram a perfuração de poços cada vez mais profundos, condicionando os Estados Unidos como maior produtor mundial.

Em 1928, a Venezuela passou a ocupar o segundo lugar entre os produtores de petróleo, seguida pelo México, Rússia, Irã e Iraque. Durante a Segunda Guerra Mundial a demanda por petróleo e derivados atingiu proporções muito grandes, e em 1950 o Oriente Médio se destacou como produtor, mas ainda atrás dos Estados Unidos. Nesse mesmo período cresceu ainda mais o uso das novas tecnologias, aumentando a utilização de experiências no mar.

Na década de 1960 surgiu a OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), composta pelos maiores produtores do Oriente Médio. Neste período o petróleo era consumido de forma desenfreada, devido ao excesso na produção mundial e a consequente diminuição dos preços do mercado. Com isso, a atividade de extração do petróleo entrou em crise.

Nas décadas de 1980 e 1990, já em superação, o mercado apresentou novas tecnologias que reduziram os custos de exploração e produção, e no final dos anos 1990, os países intensificaram a busca por novas jazidas pelo mundo.

2.1.1.2 No Brasil

No Brasil, a história do petróleo começou em 1858, quando o Marquês de Olinda assinou um decreto concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos às margens do Rio Marau, na Bahia.

Apesar de esse início ter sido marcado por iniciativas amadoras e desorganizadas, o interesse, sobretudo econômico, pelo desenvolvimento e exploração daquele insumo energético, que assumia gradativamente proporções estratégicas em nível mundial, levou às primeiras concessões no Brasil a partir de 1858.

Em 1897, no município de Bofete, no estado de São Paulo, foi perfurado o primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo, e, segundo relatos da

época, produziu 0,5 m³ de óleo. Em 1919, foi criado o Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, que perfurou, sem sucesso, 63 poços em alguns estados do nosso país.

Até o final de 1939 aproximadamente 80 poços tinham sido perfurados. O primeiro campo comercial, entretanto, foi descoberto somente em 1941, em Candeias, na Bahia.

A partida decisiva nas pesquisas do petróleo brasileiro se deu com o monopólio estatal do petróleo, ou seja, com a criação da Petrobras, em 1953. Daí em diante, o petróleo foi encontrado em muitos estados brasileiros.

Cada década foi marcada por uma importante descoberta do petróleo. Na década de 1970, por exemplo, os campos do Recôncavo Baiano entraram na maturidade, e foi descoberta a província petrolífera da Bacia de Campos, RJ, através do Campo de Garoupa; na década de 1980, três fatos foram marcantes: a constatação de ocorrências de petróleo em Mossoró, no Rio Grande do Norte, apontando para o que viria a se constituir, em pouco tempo, na segunda maior área produtora de petróleo do país; as grandes descobertas dos campos gigantes de Marlim e Albacora em águas profundas da Bacia de Campos, no Rio de Janeiro; e as descobertas do Rio Urucu, no Amazonas.

Na década de 1990, a produção de petróleo no Brasil cresceu bastante desde a época da criação da Petrobras, graças aos avanços tecnológicos de perfuração e produção na plataforma continental.

No ano de 2000 a Petrobras comprou participações em diversas termoelétricas, que transformam o gás em energia elétrica; em 2004, foi inaugurada a primeira usina eólica da Petrobras, na cidade de Macaé, no Rio de Janeiro, e em 2005, a empresa bateu o recorde brasileiro de profundidade de perfuração. Além disso, investiu-se em biocombustíveis (etanol e biodiesel), e em 2006 a Petrobras conquistou a "autossuficiência" (em petróleo bruto).

Uma de suas principais descobertas foi o "pré-sal", no ano de 2007, e dois anos após foi dado início à sua produção (100 mil barris/dia) evidenciando a busca por novos horizontes e o desenvolvimento tecnológico para viabilizar e aumentar a produção de óleo, gás natural e novas energias.

2.1.2 Origem do petróleo

A origem do petróleo é definida de acordo com duas teorias: abiogênica (inorgânica ou mineral) e biogênica. Atualmente, a segunda teoria é a mais aceita, em que a formação ocorreu a partir da decomposição da matéria orgânica.

Em 1877, segundo Marcellin Berthelot (francês) e Dimitri Mendeleev (russo), a ação de vapor de água a elevadas temperaturas sobre carbetos metálicos levaria a produção de metano e acetileno, sendo posteriormente transformado em alcanos superiores, sendo a base da teoria inorgânica. Embora não muito aceita, a teoria abiogênica trouxe algumas questões, como a presença de hidrocarbonetos em corpos celestes fora do sistema solar, em meteoritos, e o sucesso da União Soviética na década de 1990 ao perfurar poços na Bacia Dnieper-Donets seguindo essa teoria (FARIAS, 2008).

A teoria biogênica defende que o petróleo é originado em rochas sedimentares, através da deposição da matéria orgânica em condições termoquímicas (altas pressões e temperaturas) apropriadas. Geologicamente é observado que a produção do óleo ocorre durante a catagênese (entre 60 °C e 165 °C) através do craqueamento do querogênio e a formação do gás na metagênese (até 210 °C), formado a partir dos hidrocarbonetos líquidos (THOMAS, 2004).

2.1.3 Definição, composição e classificação do petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos mais impurezas, contendo elementos como O, N e S, sais minerais dissolvidos, óxidos e complexos metálicos. Pode ser apresentado em três estados físicos: sólido (maior ou igual a C₁₈, como betume), líquido (C₅-C₁₇, como o óleo) e gasoso (C₁-C₄, como o gás natural). Apresenta características diferentes, como cor (de negro a castanho-claro), viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, entre outras (ALLINGER, 1982; THOMAS, 2004; CARDOSO, 2005; SZKLO e ULLER, 2008).

Por mais que os reservatórios de petróleo obtenham óleos com diversas características, ao realizar a análise elementar dos óleos crus (Tabela 1), todos

possuem composição semelhante. Então, o petróleo é constituído em sua maioria por hidrocarbonetos, sendo eles subdivididos em grupos: parafínicos (saturados, lineares ou levemente ramificados), naftênicos (cicloalcanos) e aromáticos (com núcleo benzênico). Além dos hidrocarbonetos, há compostos não hidrocarbônicos, entre eles os sulfurados, nitrogenados e oxigenados, como os asfaltenos, as resinas, e compostos com presença de metais (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, dentre outros) na forma complexa (THOMAS, 2004; CARDOSO, 2005).

Tabela 1 – Resultados da análise elementar do óleo cru típico

Elementos	Percentual em peso (%)
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	Até 0,3

Fonte: THOMAS, 2004.

O petróleo pode ser classificado de acordo com a sua densidade: quanto maior esse parâmetro, mais pesado é o óleo. A densidade é inversamente proporcional ao grau API (*American Petroleum Institute*), um parâmetro utilizado por diversos setores e empresas petrolíferas (Tabela 2). Assim, o petróleo é classificado como leve quando possui °API maior que 31,1, médio entre 22,3 e 31,1, pesado entre 22,3 e 10, e extra pesado quando apresenta °API inferior a 10 (SPEIGHT e OZUM, 2002; SZKLO e ULLER, 2008).

Tabela 2 – Classificação do °API na indústria petrolífera

°API sugerido por algumas instituições/setores da indústria petrolífera				
Órgão	°API (Grau API)			
	óleo leve	óleo médio	óleo pesado	óleo ultrapesado
Alberta Government/Canadá	≥ 34	25 – 34	10 – 25	≤ 10
U.S. Departmente of Energy	≥ 35,1	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
OPEP	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	≤ 10,5
Petrobras offshore	≥ 32	19 – 32	14 – 19	≤ 14
Petrobras onshore	≥ 32	18 – 32	13 – 18	≤ 13
ANP/Brasil	≥ 31,1	22,3 – 31,1	12 – 22,3	≤ 12

Fonte: SOUSA JUNIOR, 2008.

Em relação ao teor de enxofre o petróleo pode ser classificado como doce ou azedo. O petróleo doce apresenta percentual de enxofre inferior a 0,5 %, e o azedo, superior a 0,5 %. A presença de elevado percentual de enxofre desvaloriza o óleo, sendo ele corrosivo e tóxico. Alguns petróleos pesados e ultrapesados possuem teor de enxofre em peso menor que 0,5 % e entre 0,5 % e 3,0 %, respectivamente (STOSUR, 2000; TAVARES, 2005).

2.1.4 Refinaria, tanques de armazenamento e resíduos

O petróleo cru ou bruto é o óleo retirado dos reservatórios de origem em condições de superfície. Para a utilização e agregação de valor deste petróleo é necessário passar por diversos processos presentes na refinaria para a geração dos seus derivados (SPEIGHT e OZUM, 2002; JONES e PUJADÓ, 2006; SZKLO e ULLER, 2008).

Os derivados do petróleo podem ter aplicações energéticas ou não energéticas. Como exemplos dos energéticos, também chamados de combustíveis, temos: gás natural, o gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene, o óleo diesel e o óleo combustível. Como não energéticos, citam-se solventes industriais e comerciais, lubrificantes, asfalto e a aplicação como matéria-prima da indústria petroquímica (nafta

e gasóleo leve) e da indústria de bens de consumo (parafina – arroz, velas, ceras, cosméticos), entre outros (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

As refinarias de petróleo apresentam esquemas de refino variados, de acordo com as propriedades do petróleo a ser refinado e dos produtos desejados, visando à obtenção de derivados que atendam a demanda de mercado com viabilidade econômica e alto valor agregado. Os processos de refino podem ser divididos em quatro tipos: de separação, de conversão, de tratamentos e auxiliares, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Tipos de processos da refinaria

Tipos	Natureza	Processos de refino
Separação	Física - alteração de pressão, temperatura e de solventes	Destilação Atmosférica/ Destilação a Vácuo/ Desasfaltação a Propano/ Desaromatização a Furfural/ Desparafinização/ Desoleificação
Conversão	Química - reações de quebra, junção e rearranjo (uso de catalisadores)	Craqueamento Térmico/ Visco-redução/ Craqueamento Catalítico/ hidrocraqueamento Catalítico/ Alquilação/ Isomerização/ Polimerização/ Reforma Catalítica
Tratamento	Química - remoção de contaminantes (de S, N e O)	Tratamento Bender/ Lavagem Cáustica/ Tratamento Merox/ Tratamento com DEA/ Hidrotratamento
Auxiliar	Física e Química	Tratamento de Efluentes (Ar, água e resíduos)/ Geração de Hidrogênio/ Recuperação de Enxofre, entre outros

Fonte: MARIANO, 1971 com adaptações.

Em toda a refinaria são utilizados diferentes tipos de tanques de estocagem, para armazenar o petróleo cru, correntes intermediárias e derivados finais. O material mais utilizado na fabricação dos tanques é o aço carbono, sendo ele revestido com películas protetoras (zarcão, tintas especiais, galvanização com zinco, entre outros). Estes

tanques podem ser classificados de acordo com a finalidade destinada, a posição e o teto, como observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação dos tanques

Classificação	Tipos	Características
Finalidade	Armazenamento	Onde são estocados os derivados e produtos de alimentação.
	Recebimento	Onde são destinados os produtos saídos de uma unidade.
	Resíduo	Onde são estocados produtos fora das especificações ou de operações indevidas.
	Mistura	Onde são feitas as misturas de produtos ou adição de aditivos (Condicionamento).
Posição	Verticais	Grande porte e capacidade volumétrica.
	Horizontais	Baixa capacidade volumétrica - armazena produtos especiais, como solventes.
Teto	Fixo	Armazenam produtos não voláteis - os tetos podem ser cônicos, curvos, esferoidal, etc.
	Flutuante	Armazenam produtos voláteis - tetos com selo fino de material especial, elimina contato do líquido com o oxigênio e minimiza as perdas por evaporação.
	Móvel	Armazena produtos voláteis (gás de rua, propano e amônia) - com câmara de vapor, deslocamento vertical orientado por guias.

Fonte: Cardoso, 2002 com adaptações.

A limpeza dos tanques permite a inspeção e a execução de reparos, assim como a remoção das quantidades excessivas de sedimentos, que interferem na sua operação. A redução dos volumes de resíduos gerados faz parte da prevenção à poluição e utiliza as seguintes estratégias: uso de misturadores, reciclagem dos

sedimentos, aumento da eficiência das etapas de lavagem (uso de tensoativos) e controle de derramamentos (MARIANO, 1971; TAVARES, 2005).

Em todos os processos da refinaria ocorre a formação de variados tipos de poluentes, sob a forma de emissões atmosféricas, efluentes líquidos ou resíduos sólidos. Dando ênfase aos produtos gerados no fundo dos tanques de armazenamento de óleo cru e seus derivados, destacaram-se emissões de hidrocarbonetos voláteis, água drenada dos tanques contaminada com o conteúdo do tanque e lama de fundo (MARIANO, 1971; REIS, 1996).

Os compostos orgânicos voláteis (VOC's) das emissões atmosféricas são acetileno, butano, etano, eteno, GLP, metano, propano e propeno. Os efluentes líquidos do tanque de armazenamento de óleo cru contêm compostos orgânicos sulfurados, ácidos (H_2S , CO_2 e ácidos orgânicos), sais insolúveis, compostos de ferro, compostos asfálticos, substâncias finamente divididas, entre outras. A lama de fundo contém grandes quantidades de óleo emulsionado (alto conteúdo de matéria orgânica), areia, cera, ferrugem, água e metais, com alta demanda química de oxigênio (DQO) (MARIANO, 1971; REIS, 1996).

Os sedimentos perigosos gerados nos tanques do petróleo cru e no tanque de armazenamento de óleo residual são similares e incluem os seguintes elementos químicos: benzeno, tolueno, xilenos, enxofre, hidrocarbonetos aromáticos polinucleados e metais (MARIANO, 1971; REIS, 1996)

Os objetivos dos métodos de tratamento de resíduos são diminuir a toxicidade, minimizar o volume e separar componentes individuais. Exemplos dos diferentes tipos de tratamentos, que podem ser classificados em métodos físicos, térmicos, químicos e biológicos, podendo ser empregados de forma associada, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Métodos de tratamentos de resíduos

Métodos de tratamentos	Processos na indústria de petróleo
Físicos	Centrifugação/ Decantação/ Filtração/ Adensamento/ Ultrafiltração e Osmose Reversa/ Redução de Superfície/ Destilação e Evaporação.
Térmicos	Injeção de líquidos e Incineração
Químicos	Oxido-Redução/ Tratamento com solventes/ Descloração/ Estabilização e Solidificação.
Biológicos	Lodos Ativados/ Lagoas de Aeração/ Compostagem Aeróbica e Anaeróbica.

Fonte: BURTON e RAVISHANKAR, 1989; TAVARES, 2005 com adaptações.

2.1.5 Borra de petróleo

A borra do petróleo, também chamada de lama ou borra oleosa, é formada ao longo do tempo através da deposição em tanques de armazenamento, em linhas de transporte (dutos, navios) e na própria formação, diminuindo a produtividade do poço. Em sua composição apresenta: óleo (normalmente frações pesadas), água e sedimentos, normalmente de forma emulsionada (emulsão do tipo A/O) (DANTAS NETO *et al.*, 2010; NAGGAR *et al.*, 2010).

A composição da borra de petróleo depende do processo que a originou. Segundo LAZAR *et al.*, 1999, a borra de petróleo é composta de 40 % a 60 % de óleo, 30 % a 90 % de água e de 5 % a 40 % de partículas minerais. Já segundo SILVA *et al.*, 1998 e SAIKIA *et al.*, 2003, a borra de petróleo apresenta de 30 % a 50 % de óleo, 30 % a 50 % de água e 10 % a 12 % de sólidos. Alguns minerais podem ser encontrados em sua composição por estarem presentes nas formações rochosas (SILVA *et al.*, 1998; LAZAR *et al.*, 1999; SAIKIA *et al.*, 2003).

Os asfaltenos, oriundos das frações pesadas de petróleo, são macromoléculas com estruturas poliaromáticas e cadeias alifáticas laterais, com presença de heteroátomos (N, O e S) e/ou metais. As resinas, de estruturas semelhantes aos

asfaltenos, são diferenciadas por apresentar menores massas molares e polaridade. Para extração dos asfaltenos e das resinas com solventes, utiliza-se para solubilizar os asfaltenos o tolueno e para solubilizar as resinas os solventes n-pentano ou n-heptano (CALEMMA *et al.*, 1995; RAMOS, 2001; SANTOS, 2001).

A capacidade de formar e estabilizar emulsões entre a água e o óleo presente na borra de petróleo pode ser atribuída aos asfaltenos e as resinas, componentes das frações pesadas do petróleo. Estes componentes podem ser denominados tensoativos naturais, que se organizam e formam um filme interfacial rígido entre a água e o óleo, aumentando a resistência à coalescências das gotículas; assim, as emulsões de petróleo passam a apresentar uma alta estabilidade dinâmica. Os asfaltenos proporcionam uma maior estabilidade às emulsões quando comparados com as resinas. (YAN e MASLIYAH, 1996; SCHORLING *et al.*, 1999; RAMOS, 2001).

2.2 TENSOATIVOS

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, que apresentam em sua estrutura uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica ou lipofílica), podendo ser naturais ou sintéticos. Devido a sua estrutura, os tensoativos apresentam propriedades favoráveis a diversas aplicações, como: redução de tensão superficial ou interfacial, molhabilidade, detergência, emulsificação, entre outras (SCHRAMM, 1948; CHIU e KUO, 1999; LANGE, 1999).

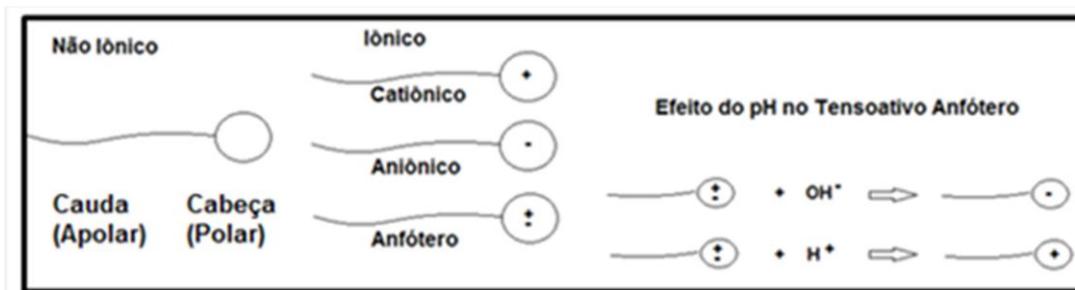
2.2.1 Classificação

Baseado na parte hidrofílica, os tensoativos podem ser classificados em não iônicos e iônicos (Figura 1). Os não iônicos não possuem cargas na parte polar; assim, não se dissociam em água; normalmente apresentam como grupamento polar éter, álcool, carbonila, entre outros.

Os tensoativos iônicos podem ser subdivididos em catiônicos, aniônicos e anfóteros (zwitteriônicos). Os catiônicos apresentam carga positiva na cabeça polar, destacando-se os sais quaternários de amônio e aminas de cadeia longa. Os aniônicos

apresentam carga negativa na parte hidrofílica, e exemplos de grupos que originam os radicais aniônicos são os grupos carboxílicos, sulfônicos, sulfatos, entre outros. Os anfóteros apresentam cargas positivas e negativas na parte hidrofílica, sendo seu comportamento definido pelo pH do meio. Caso o meio seja básico, o tensoativo apresentará característica aniônica, e em meio ácido, comportamento catiônico (ATTWOOD e FLORENSE, 1985; ROSSI *et al.*, 2007b).

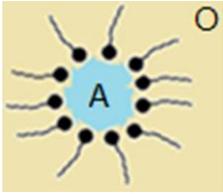
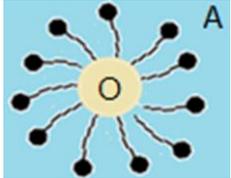
Figura 1 - Classificação dos tensoativos de acordo com a cabeça hidrofílica



Fonte: VIANA, 2013.

Outra classificação do tensoativo está baseada numa escala de balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) de 0 a 20. Quanto menor o BHL, mais característica lipofílica ele apresenta, e quanto maior, mais hidrofílico. Sua aplicação, segundo o BHL, foi classificada de acordo com a escala de Griffin (Tabela 6), sendo de 3 a 6 favoráveis a formação de micelas inversas, e de 8 a 18 a micelas diretas (GRIFFIN, 1954; CAPEK, 2004).

Tabela 6 - Escala de Griffin e representação das micelas

Faixa de BHL	Aplicação dos tensoativos	Representação das micelas	
1 a 3	Agentes antiespumantes	A/O	
3 a 6	Agentes emulsionantes (A/O)	Inversa	
7 a 9	Agentes molhantes		
8 a 18	Agentes emulsionantes (O/A)	O/A	
13 a 18	Detergentes	Direta	
16 a 18	Agentes solubilizantes		

Fonte: VIANA, 2013.

Os tensoativos apresentam características e estruturas que permitem a solubilização de líquidos imiscíveis, formando assim micelas em um solvente apropriado quando atingem uma concentração mínima chamada de Concentração Micelar Crítica (cmc). Inicialmente, abaixo da cmc, os tensoativos estão presentes como monômeros dispersos, que por serem anfifílicos migram para interfaces, até que se atinja a cmc e formem as micelas, que são agregados de monômeros e podem apresentar diversas morfologias dependendo da concentração de tensoativos e de suas características. Os diferentes tipos de morfologia são esféricas (micelas diretas e inversas), cilíndricas, hexagonal invertida, lamela de camada dupla, entre outras (SCRIVEN, 1976; ALLINGER, 1982; EVANS e WENNERSTROM, 1994).

2.3 SISTEMAS MICROMULSIONADOS

Os sistemas microemulsionados (SME) são sistemas dispersos, monofásicos, termodinamicamente estáveis (máxima entropia e mínima energia), transparentes ou translúcidos, com baixíssima tensão interfacial e com uma capacidade de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis em uma única fase homogênea na presença de tensoativo e/ou contensoativo (SCHULMAN e RILEY, 1948; SCHULMAN e

FRIEND, 1949; SCHULMAN e ROBERTS, 1976; SCHULMAN e ROBERTS, 1976; ROSSI *et al.*, 2007b).

A formação dos sistemas microemulsionados ocorre espontaneamente de forma dinâmica, ocorrendo uma auto-organização devido às forças intermoleculares e ao movimento browniano dos constituintes misturados (três ou mais), que consistem em tensoativo e/ou cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa. Esta formação é influenciada por diversos parâmetros, como BHL dos tensoativos, temperatura, salinidade, entre outros (PRINCE, 1974; LINDMAN e DANIELSSON, 1981; ROBB, 1982; ROSSI *et al.*, 2007b).

2.3.1 Propriedades dos sistemas microemulsionados

Diversas propriedades das microemulsões são utilizadas para caracterizá-las (Tabela 7). Entre as mais importantes, tem-se: difusão da luz, birrefringência, reologia (viscosidade), diâmetro de gotícula e sedimentação.

Tabela 7 - Características da microemulsões na região de Winsor IV

Propriedades	Características
Difusão da Luz (Diafaneidade)	Transparentes a translúcidas
Birrefringência	Ausente
Reologia (viscosidade)	Dependente da fase dispersa e da organização das estruturas
Diâmetro de Gotículas	Até 100 nm
Sedimentação	Ausente

Fonte: VIANA, 2013.

A difusão da luz está relacionada ao comportamento das ondas eletromagnéticas ao atravessar o meio disperso. Este espalhamento depende da composição do sistema, do comprimento de onda utilizado, do tamanho das gotículas e da forma em que as estruturas estão organizadas. A diafaneidade, aspecto visual quanto a dispersão da luz, das micelas (3,5 – 7,5 nm), das soluções micelares (5 – 15 nm) e das

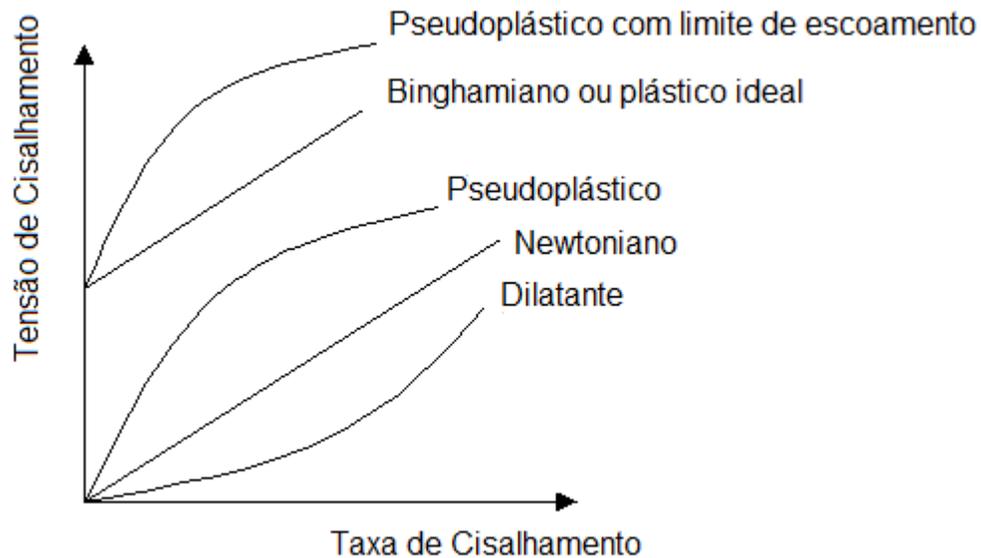
microemulsões (10 – 200 nm) são transparentes a translúcidas (SANTOS, 1994; SILVA, 2001).

A birrefringência é a propriedade que observa a variação do índice de refração duplamente de um meio ao passar um feixe de luz. Esta propriedade está ligada a isotropia ou anisotropia do sistema, uma vez que sistemas anisotrópicos apresentam birrefringência e os isotrópicos não. Assim, as microemulsões na região de Winsor IV (micelas esféricas diretas ou inversas) são isotrópicas, enquanto que as micelas cilíndricas, lamelares ou até mesmo o processo de inversão de fases são anisotrópicas, observa-se a birrefringência (PRINCE, 1974; ROSSI *et al.*, 2007b).

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Por exemplo, para sólidos a deformação é analisada de acordo com a variação de tamanho, forma e volume, enquanto que para fluidos, líquidos ou gás, avalia-se o escoamento do fluido que está ligado à viscosidade. A viscosidade é definida pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, em que as curva de fluxo determina o comportamento dos fluidos Newtonianos e Não-Newtonianos independente do tempo de cisalhamento, como mostrado na Figura 2. Os fluidos Newtonianos apresentam viscosidade constante, enquanto que os Não-Newtonianos varia essa viscosidade (MACHADO, 2002).

A viscosidade de sistemas microemulsionados varia em função da proporção de fase dispersa, bem como da forma em que as estruturas estão organizadas. Um mesmo sistema microemulsionado com proporções que formam estruturas bicontínuas apresentam viscosidade maior que em sistemas de estruturas esféricas (VALE, 2009).

Figura 2 - Curvas características de fluxo para alguns tipos de fluido



Fonte adaptada: MACHADO, 2002.

Dispersões são sistemas nos quais uma substância está disseminada, sob forma de pequenas partículas, numa segunda substância, ou seja, é uma combinação de uma fase dispersa com um dispersante. De acordo com o tamanho das partículas, as dispersões podem ser classificadas, em soluções (0-1 nm), colóides (0-100 nm) e suspensões (acima de 100 nm). Os sistemas microemulsionados são dispersões coloidais, que apresentam tamanhos de partículas de até 100 nm. Este diâmetro pode variar, na literatura, por exemplo, Prince (1977) definiu o diâmetro de partícula do SME de até 150 nm.

A sedimentação é a separação de fases devido a ação de uma força física. Não ocorre em sistemas microemulsionados na região de Winsor IV, devido sua elevada estabilidade (PRINCE, 1977).

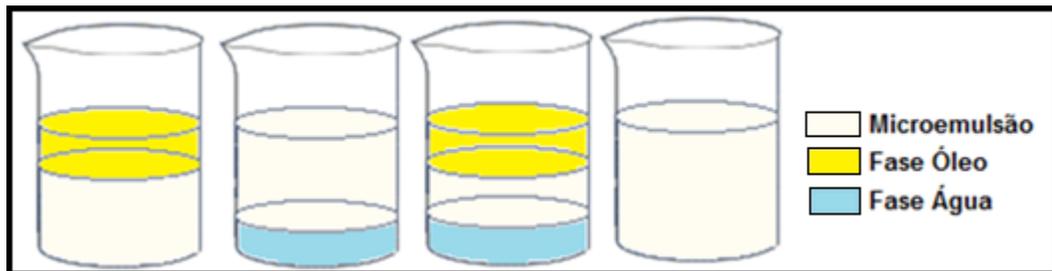
2.3.2 Classificação Winsor

Em 1948, o pesquisador Winsor descreveu sistemas multifásicos contendo microemulsões, que podem estar em equilíbrio com excesso de fase aquosa e/ou fase oleosa. São eles:

- **Winsor I (WI):** Sistema bifásico que apresenta como constituintes microemulsão em equilíbrio com a fase oleosa. A microemulsão é O/A.
- **Winsor II (WII):** Sistema bifásico que apresenta como constituintes microemulsão em equilíbrio com a fase aquosa. A microemulsão é A/O.
- **Winsor III (WIII):** Sistema trifásico que apresenta uma fase oleosa e uma fase aquosa em equilíbrio com a microemulsão. A microemulsão é tipicamente bicontínua.
- **Winsor IV (WIV):** Sistema com uma única fase de microemulsão. Microemulsão pode ser de qualquer tipo.

Todos os sistemas estão mostrados na Figura 3.

Figura 3 - Representação das regiões de Winsor



Fonte: Viana, 2013.

2.3.3 Parâmetros que Influenciam as regiões dos sistemas microemulsionados

A formação dos sistemas microemulsionados é influenciada por diferentes parâmetros. Dentre os mais importantes tem-se: natureza do tensoativo, razão C/T (concentração do tensoativo e concentração do cotensoativo), natureza do óleo, salinidade e temperatura.

Estes diversos parâmetros influenciam o domínio da região de microemulsão, ou seja, se a região no diagrama é maior ou menor com a variação do parâmetro. A alteração destes parâmetros também proporciona as transições das regiões de Winsor quando apresenta excesso de água e/ou de óleo em equilíbrio com a microemulsão (WIV).

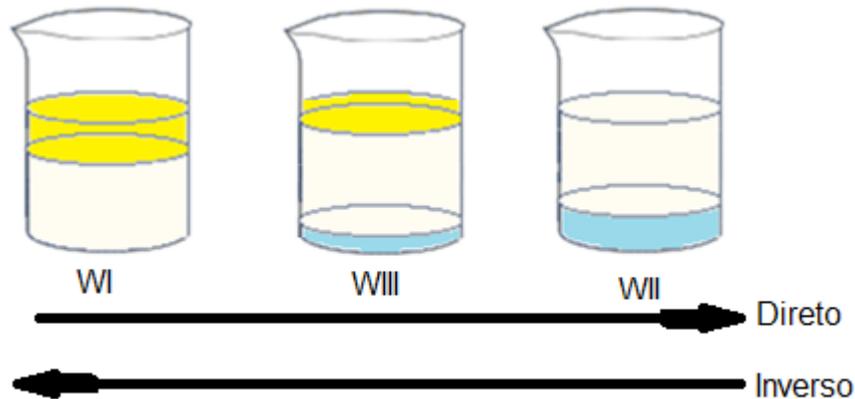
A natureza do cotensoativo determina que quanto maior a cadeia apolar do álcool, menor será a região de microemulsão no diagrama pseudoternário e a isomeria do álcool não altera este domínio. Seguindo este mesmo raciocínio para a cadeia da fase óleo, quanto maior a cadeia do hidrocarboneto ou a substituição por um grupo aromático (tolueno e benzeno), menor será a região de microemulsão no diagrama. O aumento da concentração de tensoativo aumenta a região de microemulsão (SOUZA, 1993; SANTOS, 1994; LEITE, 1995; BARROS NETO, 1996).

As concentrações de cotensoativo e de tensoativo apresentam influências opostas no tamanho da região de microemulsão. Isto é comprovado ao se avaliar a razão C/T, em que o seu aumento diminui a região de microemulsão nos diagramas pseudoternários (BARROS NETO, 1996).

As transições de regiões de Winsor (WI, WIII e WII) ocorrem devido aos diferentes parâmetros alteram a característica do tensoativo, deixando-o menos ou mais hidrofílico. Estas transições podem acontecer de acordo com o sentido direto ou inverso, como mostra a Figura 4. Quando as transições são no sentido direto, o tensoativo tem sua capacidade hidrofóbica elevada e a hidrofílica reduzida, aumentando a afinidade pela fase óleo (A/O - WII). Já no sentido inverso, o tensoativo tem sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica elevada, aumentando a afinidade por água (O/A - WI) (BARROS NETO, 1996; WENNERSTROEM *et al.*, 1997).

O aumento da razão C/T, da salinidade e da temperatura (para tensoativos não iônicos) proporciona a transição de fases no sentido direto. Por outro lado, a transição no sentido inverso ocorre com o aumento da temperatura em sistemas microemulsionados compostos por tensoativos iônicos.

Figura 4 - Transições das regiões de Winsor de microemulsões



Fonte: Viana, 2013.

2.3.4 Representação dos sistemas microemulsionados

O sistema microemulsionado é formado por três ou mais componentes de modo que, as misturas em proporções definidas dos constituintes podem ser representadas através de diagramas de fases (Figura 5). Os diagramas podem ser classificados em ternários, quaternários e pseudoternários (FRIBERG, 1977; PAUL e MOULIK, 2001)

Os ternários são os mais simples, mostrando um sistema microemulsionado de apenas três constituintes (tensoativo, fase aquosa e fase oleosa). Seu formato é um triângulo equilátero, com cada componente puro (100 %) em seu vértice.

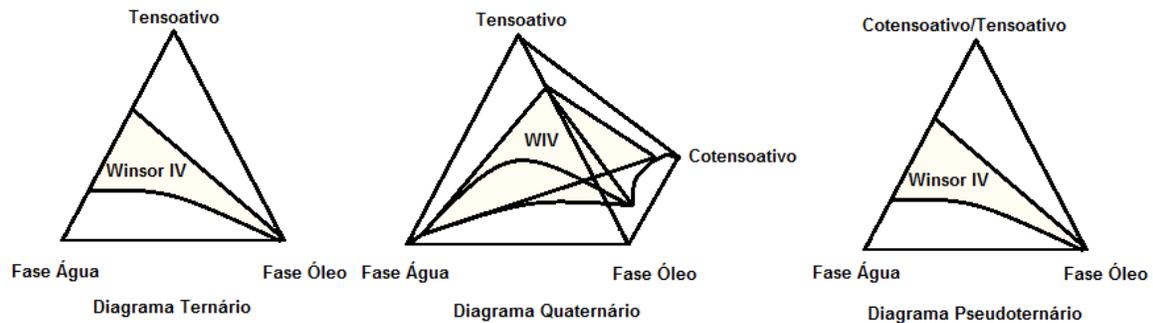
Os quaternários representam uma microemulsão com quatro constituintes (tensoativo, cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa), cada um em seu vértice, formando assim, uma figura tridimensional, sendo ela um tetraedro regular. Sua interpretação é complexa e normalmente substituída por pseudoternários.

Os pseudoternários representam quatro constituintes em um ternário, para o qual fixa-se uma razão de dois constituintes em um dos vértices, usualmente a razão cotensoativo/tensoativo. Sua obtenção é comum e de fácil interpretação.

Estas representações são importantes para determinação das proporções que formam regiões de microemulsão (Winsor IV), sem ou com excesso de fase aquosa e/ou óleo (WI, WII e WIII), ou até mesmo para identificar a formação de emulsões e géis

límpidos ou turvos, sendo essencial, de acordo com a aplicação requerida, ser escolhido o ponto de interesse.

Figura 5 - Representação gráfica dos sistemas microemulsionados



Fonte: Viana, 2013

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

A Quimiometria é o uso da estatística como ferramenta para aplicação química. A escolha de variáveis (fatores) para realização de experimentos permite a otimização e interpretação dos efeitos em uma ou mais respostas (rendimentos ou eficiências). Depois de realizados os experimentos, de acordo com os fatores, obtém-se uma função de resposta, chamada de superfície de resposta, que permite prever resultados na faixa estudada. O uso desta ferramenta permite a redução de experimentos e uma melhor compreensão do processo químico em questão através de análises de dados, que podem gerar um modelo empírico validado na região experimental investigada (BARROS NETO *et al.*, 2002; MONTGOMERY e RUNGER, 2003; BUTTON, 2005; TEÓFILO e FERREIRA, 2005; LUCENA, 2008).

Para se definir o planejamento experimental que será adotado, inicialmente necessita-se ter clareza do objetivo dos experimentos, ou seja, ter o conhecimento básico do problema. Após definido o objetivo, escolhem-se as variáveis pertinentes a serem estudadas e a resposta a ser analisada. Assim, tendo o domínio da estatística básica determina-se o melhor planejamento a ser adotado (FARIAS *et al.*, 1991; BARROS NETO *et al.*, 2002; TRIOLA, 2008).

Um tipo de planejamento experimental bastante utilizado é o fatorial. Este planejamento consiste na realização de ensaios experimentais para todas as possíveis combinações dos níveis de fatores. A especificação dos níveis é a variação com que cada fator será estudado; por exemplo, se um fator variar em dois níveis, tem-se um valor inferior (-) e um superior (+), com sinais (+ e -), chamados de coeficientes de contraste. Portanto, um planejamento experimental fatorial 2^k implica na realização de ensaios em dois níveis para cada fator k , sendo a listagem desses ensaios chamada de matriz de planejamento (BOX 1954; BOX *et al.*, 1978; BARROS NETO *et al.*, 2002; BURKERT *et al.*, 2004; TOVAR *et al.*, 2010; DOPAR *et al.*, 2011).

Para este trabalho será dada ênfase aos planejamentos experimentais fatoriais de dois níveis, o 2^3 . O planejamento experimental 2^3 consiste na realização de no mínimo oito ensaios, mais as replicatas para se determinar o erro experimental. Respeitando a aleatoriedade da realização dos ensaios, calculam-se os efeitos de cada variável e da interação delas entre si, de modo que o erro experimental permita avaliar a significância estatística dos efeitos e do modelo empírico determinado pelo ajuste por mínimos quadrados (análise de regressão) (GALTON, 1985; BARROS NETO *et al.*, 2002).

A significância de um fator ou da combinação de fatores pode ser observada através do valor de P (obtido pelo programa computacional) no intervalo de confiança definido, e também pela determinação do Gráfico de Pareto, que mostra se os fatores assim como a combinação deles contribuem significativamente quando o valor ultrapassa a linha vertical definida pelo intervalo de confiança.

No início do século XIX Carl F. Gauss propôs o modelo estatístico de distribuição normal, conhecida por “gaussiana”, em que a distribuição de erros segue esse modelo para ser confiável. A “gaussiana” apresenta um valor médio central máximo (μ), com comportamento simétrico, estando a área total submetida a um desvio padrão em torno da média, entre $\mu - 3\alpha$ e $\mu + 3\alpha$. Assim, através do teste t de Student, que depende dos graus de liberdade no intervalo de confiança escolhido, por exemplo 95 % ou 90 % de confiança, pode-se verificar a significância estatística através da análise de variância (BARROS NETO *et al.*, 2002).

A análise de variância (ANOVA) estuda os desvios em relação à média global, para isso calculando-se: as somas quadráticas dos desvios (SQ); os graus de liberdade e as médias quadráticas (MQ). Os valores determinados na Tabela 8, de análise de variância, servem para determinar se o modelo é ajustado e se é significativo e/ou preditivo, através do teste F.

Tabela 8 - Tabela de análise de variância

Fonte de variação (FV)	Soma quadrática (SQ)	Número de graus de liberdade (nGL)	Média quadrática (MQ)
Regressão	SQ_R	gl_R	$MQ_R = SQ_R / gl_R$
Resíduos	$SQ_r = SQ_{Faj.} + SQ_{ep}$	$gl_r = gl_{Faj.} + gl_{ep}$	$MQ_r = SQ_r / gl_r$
Falta de ajuste	$SQ_{Faj.}$	$gl_{Faj.}$	$MQ_{Faj.} = SQ_{Faj.} / gl_{Faj.}$
Erro puro	SQ_{ep}	gl_{ep}	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / gl_{ep}$
Total SS	$SQ_T = SQ_R + SQ_r$	$gl_T = gl_R + gl_r$	$MQ_T = SQ_T / gl_T$

O modelo é ajustado quando o valor de R^2 for mais próximo da unidade, conforme a Equação 1. O R^2 é mais próximo de um quanto menor for a contribuição do resíduo.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (1)$$

O modelo é significativo quando o F_1 calculado dividido pelo F tabelado é maior que um. Ele é preditivo quando o F_1 calculado dividido pelo F tabelado é menor que um, no intervalo de confiança definido (Tabela 9). Nem todo modelo significativo é preditivo, assim como nem todo modelo preditivo é significativo.

Tabela 9 - Cálculos para teste F

F calculados	Equações	Modelo	
F_1	$F_1 = MQ_R / MQ_r$	$F_1 / F_{tab} > 1$	Significativo
F_2	$F_2 = MQ_{Faj.} / MQ_{ep}$	$F_2 / F_{tab} < 1$	Preditivo

2.5 ESTADO DA ARTE

A indústria do petróleo gera grandes quantidades de óleo e de resíduo viscoso chamado de borra de petróleo, que é formada durante a produção, transporte, armazenamento ou em processos de refino. Como exemplos, têm-se Taiwan e Índia, que geram 28.000 toneladas anuais de borra de petróleo; e Oman, com 18.000 toneladas borra de petróleo de fundo de tanque e 53.000 toneladas anuais de solo contaminado com borra (JEAN *et al.*, 1999; BHATTACHARYYA e SHEKDAR, 2003; AL-FUTAISI *et al.*, 2007).

A borra de petróleo apresenta uma composição complexa (emulsão de óleo em água ou água em óleo, com sólidos suspensos). Sua característica depende do tipo de indústria e do processo em que a borra foi formada. Como exemplos de processos que geram a borra de petróleo nas refinarias, tem-se: craqueamento catalítico fluidizado (FCC), viscorredução, flotação aerada, planta de tratamento de águas residuais, tanques de decantação, entre outros, além da formação em fundo de tanques de armazenamento. Durante o transporte e o armazenamento, muitas vezes podem ocorrer derramamentos que ocasionam a contaminação do solo com a borra oleosa.

Devido às altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos em sua composição, que causam danos à saúde e ao meio ambiente, a borra de petróleo é classificada como resíduo perigoso (NBR ISO 10004). Os hidrocarbonetos, principais componentes do petróleo, estão entre os contaminantes ambientais mais comuns e difundidos, afetando negativamente a saúde humana e causando problemas ambientais. Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de gerenciamento, tratamento, limpeza e aplicação da borra de petróleo.

Neste contexto, têm sido desenvolvidos diversos tratamentos que visam minimizar os efeitos da formação da borra de petróleo, reaproveitar o óleo nela contido e aplicá-lo em diversos setores da indústria. Estes tratamentos são classificados em físicos, químicos, biológicos e térmicos, muitas vezes sendo aplicados de forma associada.

Dentre estes tratamentos, como destaque na literatura, pode-se observar a aplicação de flotação, adição de tensoativos e de sistemas desemulsificantes, oxidação

Fenton, biorremediação, ultrassom, pirólise, combustão, entre outros. Além do estudo de parâmetros que beneficiam a formação da borra de petróleo, também diversas pesquisas apresentam alternativas para reuso e reciclagem da borra de petróleo, como em suplemento para combustível, para produção de blocos de concreto, solidificação e material para estradas. Portanto, a seguir estão apresentados trabalhos da literatura que abordam estas pesquisas.

SHAILUBHAI *et al.*, 1985, avaliaram a biodegradação da borra oleosa petroquímica através do tratamento com adição de *Rhodotorula rubra* e da *Pseudomonas aeruginosa* como alternativa para o descarte. A eficácia do tratamento foi verificada através da redução 80 % a 90 % de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e de 50 % a 60 % de DQO (Demanda Química de Oxigênio) ao longo de 7 dias, sendo para a *Pseudomonas aeruginosa* necessário mais tempo, mas ambas com resultados semelhantes. Em relação às frações de hidrocarbonetos observou-se a redução de aproximadamente 88 % de frações saturadas, 63 % de frações aromáticas e 13 % frações asfálticas no tratamento da borra de petróleo com *Rhodotorula rubra*. A ordem de degradação é definida pela preferência microbiana. Assim, verificou-se a preferência pela degradação de alcanos de cadeia longa (frações saturadas).

RUZICKA e NORDENSON, 1990, investigaram parâmetros importantes para a formação da borra de petróleo em óleo pesado. Amostras de óleos residuais (20) de diferentes origens de refinarias foram armazenadas em diversas condições (variação de temperatura, contato com ar, diluição com cetano, atmosfera oxigenada, numa escala de 64 a 197 dias), resultando em diversas quantidades de borra formada (exemplo: a adição de cetano apresenta maior influência na formação da borra, gerando de 1 % a 7 % de borra de petróleo). A estabilidade de armazenamento de acordo com sua origem apresentou a seguinte ordem: resíduo de destilação > resíduo de craqueamento catalítico em leito fluidizado > resíduo de viscorredução. Estes autores concluíram que o mecanismo de formação de borra é complexo, e que fatores importantes a serem estudados são o conteúdo de asfaltenos, a viscosidade e a quantidade de nitrogênio.

GALLENKEMPER e VOGT, 1991, estudaram a redução de óleo presente em borras acumuladas em separadores de petróleo leve e em armadilhas de grãos. Para a redução do conteúdo de hidrocarbonetos foi utilizada flotação aerada. Através deste

tratamento ocorreu o decréscimo de PCBs e PAHs. A separação do óleo e das partículas sólidas da borra, misturados com diferentes composições de água, hidrocarbonetos e partículas sólidas, foi facilitada pela adição de tensoativos, separando-as em um tempo menor. O melhor tensoativo reduziu a concentração de hidrocarbonetos para menos de 3 % em matéria seca.

JEAN *et al.*, 1999, propuseram um novo método de separação do óleo da borra de petróleo via congelamento e descongelamento. A borra de petróleo (22,9 % de fase oleosa extraída por n-hexano e 7,8 % de conteúdo de sólido residual) oriunda da flotação de ar dissolvido, após processo de congelamento por 24 h (-20 °C) e descongelamento por 12 h, foi separada em três fases. Na fase oleosa separada (11,8 %) obteve-se heptadecano (2,1 %), dodecano (1,9 %), eicosano (1,7 %), tridecano (0,93 %) e pentadecano (0,90 %). Na fase intermediária apresentava-se somente água, enquanto que o sedimento (7,2 %) era composto por 5,8 % de dodecano. A borra tratada melhorou a filtrabilidade (Teste de Tempo de Sucção por Capilaridade), sendo o tempo reduzido de 201 s para 26,8 s após o tratamento. Já em um congelamento ultra-rápido em nitrogênio líquido (-198 °C a uma taxa de 50 K/s) não foi possível separar o óleo, e a filtrabilidade foi reduzida somente para 112 s. Portanto, através do tratamento por congelamento e descongelamento pode-se remover mais de 50 % do óleo presente na borra de petróleo.

VASUDEVAN e RAJARAM, 2001, verificaram a influência de consórcio bacteriano, suplementos inorgânicos, agentes de volume (farelo de trigo) e compostagem na biorremediação de solo contaminado com borra de petróleo oriunda de diversas unidades de tratamento. A borra de petróleo foi analisada por gravimetria e posteriormente por extração com soxhlet, apresentando 53 % de hidrocarbonetos saturados, 24 % hidrocarbonetos aromáticos e 12 % de hidrocarbonetos asfálticos. Investigando-se condições ideais, após 90 dias de biorremediação percebeu-se que a presença de consórcio bacteriano gerou 40 % de biodegradação da borra oleosa presente no solo. Já os consórcios bacterianos associados a nutrientes inorgânicos ou associados a farelo de trigo beneficiaram a biodegradação, aumentando para 65 % e 75 %, respectivamente. Assim, a preparação do solo facilita o processo de biorremediação, aumentando o contato do petróleo com a população microbiana.

SHIEG *et al.*, 2003, investigaram a influência da presença de aditivos compostos de potássio e sódio na conversão da borra de petróleo de tanque de armazenamento através de pirólise com carreamento de gás nitrogênio. Dentre os aditivos estudados os de potássio foram K_2CO_3 , KOH e KCl, e os de sódio foram NaOH, Na_2CO_3 , NaCl. Eles observaram que o NaOH e o KOH favoreceram a diminuição da fração residual da borra de petróleo com o aumento de temperatura da pirólise. Em termos de conversão, os melhores foram o K_2CO_3 e KOH, e as melhores taxas de reação ocorreram entre 650 K e 710 K, sendo o melhor aditivo de sódio o NaOH e o de potássio o K_2CO_3 . Os melhores rendimentos líquidos foram de 73,13 % com KCl e 72,19 % com Na_2CO_3 , e de 66,37 % sem aditivos. Portanto, todos os aditivos melhoraram a qualidade do óleo (KOH proporcionou melhor qualidade), mas nem sempre aumentaram o rendimento líquido. Os maiores percentuais de produtos gasosos formados foram CO_2 (50,88 %), hidrocarbonetos (25,35 %) (parafinas e olefinas de baixo peso molecular predominante), H_2O (17,78 %) e CO (6,1 %) e o produto líquido que se assemelhou ao diesel apresentou 9,57 % de resíduo de vácuo.

MATER *et al.*, 2006, utilizaram solo contaminado com borra de petróleo para produção de blocos de concreto após um tratamento químico inicial de oxidação Fenton e posteriores processos de estabilização/solidificação. A reação de oxidação (com 13 % de H_2O_2 e 10 mM de Fe^{2+}) foi realizada em três etapas com um gradiente de pH, durante 80 horas (20 h pH 6,5, 20 h pH 4,5 e 40 h pH 3). O tratamento oxidativo degradou totalmente os compostos fenólicos e os agentes tensoativos, e parcialmente os PAH's (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) e BTEX (Benzenos, Toluenos, Etilbenzeno e Xilenos). Posteriormente, o solo contaminado oxidado foi misturado com argila e cal adsorvendo assim os poluentes residuais e promovendo a solidificação com cimento. Logo após o material foi resolidificado ao misturar areia, água e cimento Portland. Por fim, foram gerados blocos de concreto não tóxicos como alternativa para o reuso de solo contaminado com borra de petróleo.

AL-FUTAISI *et al.*, 2007, caracterizaram dez amostras de borra de petróleo provenientes das proximidades de tanques de óleo cru, de acordo com a separação de fases através do conteúdo de óleo, água e sólidos, total de metais pesados e total de hidrocarbonetos de petróleo (TPH), testes de lixiviação e níveis radiológicos. Segundo

estas caracterizações, eles concluíram que a borra de tanque de armazenamento apresentava alto percentual de hidrocarbonetos (55 % - 65 %), água (25 % - 35 %) e sólidos (5 % - 20 %); altas concentrações de zinco e chumbo (33,5 mg/kg - 759 mg/kg) e baixas concentrações de cobre, níquel, cromo e mercúrio (0 mg/kg - 33,4 mg/kg); alto teor de TPH (510000 mg/kg - 640000 mg/kg); níveis radiológicos muito baixos comparados a minerais naturais. Após caracterizações, foi realizado um estudo de técnicas alternativas de gestão de borra de petróleo, sendo a borra aplicada como suplemento de combustível (em indústrias de cimentos), em solidificação e para material para estrada.

BUYUKKAMAC e KUCUKSELEK, 2007, analisaram a influência de condicionadores convencionais (alumínio, cal e polieletrólito) e não convencionais (cinzas, gipsita e bentonita) na desidratação da borra de petróleo oriunda da planta de tratamento de águas residuais da indústria petroquímica. As eficiências dos condicionadores foram discutidas de acordo com a diminuição do tempo de sucção capilar (CST) e da resistência específica de filtração (SRF) da borra bruta original (com 15 % de óleo e 3,6 % de sólido) que apresentou 2000 s e $5,5 \times 10^{16}$ m/kg, respectivamente, sem condicionadores. Condicionadores convencionais apresentaram resultados significativos, sendo o eletrólito catiônico responsável pelas maiores reduções, e em segundo lugar o alumínio: 0,9 % de polieletrólito catiônico reduziram 99 % o CST (para 22,4 s) e 95 % o SFR (para $0,28 \times 10^{16}$ m/kg), e 8 % de alumínio reduziu 70 % o CST (para 600 s) e 95 % o SFR (para 2×10^{15} m/kg). Já os três condicionadores não convencionais apresentaram baixa eficiência, sendo todos inferiores a 50 % de redução tanto do CST quanto do SFR. Assim, os condicionadores não convencionais podem ser aplicados como reagentes suplementares aos convencionais.

CAMEOTRA e SINGH, 2008, desenvolveram um processo de biorremediação de borra de petróleo bruto através de bactérias degradantes, solução de nutrientes e biotensoativos. Escolheram para estudos cinco bactérias (P2, P7, SSC2, SSC3 e SSC4) de um total de 38 bactérias isoladas do solo contaminado com borra, sendo avaliada a capacidade de reduzir a tensão superficial (*Pseudomonas aeruginosa* - SSC2 máxima redução e *Rhodococcal erythropolis* - P7 mais rápida: indicando produção de biotensoativo) e de aumentar a produção de biomassa (*P. aeruginosa* -

SSC2 e P2 maior aumento). Estas três bactérias (P2, P7 e SSC2) foram escolhidas e degradaram 75 %, 70 % e 80 % de n-hexadecano, respectivamente, em 15 dias, sendo as *P. aeruginosas* responsável pela maior degradação de hidrocarbonetos (média de 67,5 %) quando inoculada. A adição de nutrientes e de biotensoativos separadamente favoreceu o aumento da degradação da borra de petróleo, sendo os biotensoativos mais eficazes, mas o consórcio bacteriano (principal fator) é responsável por eficiências acima de 90 %. Portanto, a associação das bactérias, nutrientes e dos biotensoativos apresentaram melhores eficiências de degradação da borra oleosa (98,4 %).

JOSEPH e JOSEPH, 2009, obtiveram a separação de óleo da borra de petróleo de fundo de tanque de refinaria de solo contaminado, através de bactérias que produzem biotensoativos. O solo foi contaminado com 2,5 %, 5 %, 10 %, 20 %, 40 %, e 80 % de borra e as sete bactérias isoladas (tipo *Bacillus* sp) foram utilizadas, mas somente conseguiram separar o óleo em baixas concentrações de borra (de 2,5 % e 5 %). O teor total de hidrocarbonetos de petróleo da borra foi obtido através de extração com Soxhlet com os solventes n-hexano, diclorometano e clorofórmio, em que a remediação de solo contaminado a 5 % foi efetiva, com eficiências de 91,67 % a 97,46 %, em um tempo máximo de 48 h. Esta remediação foi observada devido à ação de biotensoativos sintetizados pelas bactérias, sendo sua presença determinada através da redução da tensão superficial e interfacial (em média de 70 mN/m a 45 mN/m) ao longo do processo.

NING *et al.*, 2009, separaram o óleo bruto da borra de petróleo, oriunda de uma planta de tratamento de água chinesa, através de flotação por ar com e sem aplicação de ultrassom. Para isso foram verificados os efeitos da amplitude e da frequência da irradiação de ultrassom, como também os efeitos da temperatura e da adição de silicato de sódio. Assim, concluíram que o processo com aplicação de irradiação de ultrassom aumentou em 55,6 % a eficiência de separação do óleo da borra quando comparado com o processo sem ultrassom. Como a cavitação ultrassônica ocorre melhor em baixas frequências e altas amplitudes, teve-se que a frequência de 28 kHz foi mais adequada que a de 40 kHz, e a amplitude ideal determinada foi de 0,10 MPa. Quando aplicada as duas frequências juntas, as amplitudes ideais para separação do óleo da borra foram de 0,085 MPa em 28 kHz e de 0,120 MPa em 40 kHz. A temperatura ótima

foi de 40 °C, e, por mais que o silicato de sódio reduzisse a tensão superficial, sua aplicação não foi favorável ao processo.

TAHHAN e ABU-ATEIH, 2009, estudaram o efeito da concentração da borra de petróleo, da adição de nutrientes e de tensoativos (não iônico e iônico – aniônico) na biodegradação da borra de petróleo no solo. A borra de petróleo obtida de uma refinaria da Jordânia foi misturada com o solo da área em três diferentes proporções (1:4, 1:2 e 1:1), sendo a menor proporção responsável pelos melhores resultados, com eficiência de aproximadamente 31 % de remoção de hidrocarbonetos de petróleo totais (TPH) e com mineralização - TPH de 18 %. A adição de nutrientes não foi favorável ao processo de biodegradação. Entre os dois tensoativos usados (Triton X100 e SDS), somente o dodecil sulfato de sódio (SDS), biodegradável, beneficiou a remoção de TPH e a mineralização, não importando se a concentração estava abaixo ou acima da concentração micelar crítica. Em relação às diferentes frações de alcanos, aromáticos, compostos - NSO e asfaltenos presentes na borra de petróleo, ocorreu biodegradação majoritária somente dos alcanos e os tensoativos promoveram a biodegradação dos asfaltenos.

GUOLIN *et al.*, 2011, mostraram a importância de quatro tensoativos no tratamento termoquímico da borra de petróleo para a recuperação de óleo. A borra obtida de tanques de decantação na China foi lavada com diferentes soluções de tensoativos e com metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sendo avaliada a influência de quatro fatores na recuperação do óleo. Quanto menor a taxa de óleo residual, maior a eficiência das soluções. Assim, observou-se que a menor taxa de óleo residual foi obtida com uma razão 5:1 da massa de líquido/sólido; na temperatura de 80 °C para o $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e para o tensoativo Peregál-O, de 30 °C para o Triton X-100 e AEO - 9, enquanto para o DBS (dodecil benzeno sulfonato de sódio) a temperatura não é significativa; com o tempo de reação de 20 min para o $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, para o DBS e para o AEO-9, de 30 min para o Peregál-O e para o Triton X-100; com fração de massa do eluente ideal de 2 % para o AEO-9, de 3 % para o $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e para o Peregál-O, de 3 % a 5 % para o Triton X-100 e de 5 % para o DBS. Portanto, todos os tensoativos, tanto iônico quanto não iônico, são favoráveis ao tratamento da borra

proporcionando taxas de óleo residual inferiores a 3,5 %. Contudo, o $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,6 % de óleo residual) foi o mais eficiente.

LIU *et al.*, 2011, realizaram a desvolatilização da borra de petróleo obtida da limpeza de tanque de Campo Petrolífero de Shandong na China, através de leito fluidizado por borbulhamento de ar e de nitrogênio. A liberação dos voláteis foi avaliada em função do tamanho de partícula, da temperatura do leito, do tempo de residência e da velocidade superficial de fluidização na pirólise (com N_2) e na combustão (com ar) da borra de petróleo. Na pirólise foi formada maior quantidade de hidrocarbonetos (56,4 % - 66,6 %), H_2 (26,8 % - 30 %) e CO (6,5 % - 13,7 %), em um tempo de residência de 30 s a 80 s, a 700 °C. O aumento do tamanho de partícula (9 mm - 15 mm) beneficia a formação de hidrocarbonetos e redução de CO, a desvolatilização ocorreu em um tempo de residência de 75 s a 125 s. Já na combustão foi liberado CO (1600 ppm), H_2 (400 ppm), SO_2 (80 ppm), NOx (120 ppm) e hidrocarbonetos (10 ppm \approx 0), a 700 °C. O aumento do tamanho de partícula (5 mm - 15 mm) também favoreceu a desvolatilização, tempo de 10 s a 70 s (reduzido pela fragmentação primária da partícula, fenômeno de combustão micro-explosivo). Nos dois casos, não foi possível determinar uma regra para a influência da velocidade superficial de fluidização.

AZIM *et al.*, 2011, formularam sistemas desemulsificantes para a quebra da borra de petróleo em três fases (fase oleosa, fase aquosa e sedimentos). Estes sistemas testados foram compostos pela combinação de 4 % de solução ácida (HCl , H_2SO_4 e H_3PO_4), de 10 % de fase aquosa constituída por tensoativos não iônicos (NP-9, NP-11 e NP-13) e cotensoativos (álcool isopropílico e álcool butílico) e de 86 % fase oleosa com benzeno/tolueno (mistura 1:1). Assim, neste tratamento químico observou-se que ao comparar cada componente do sistema desemulsificante o ácido sulfúrico, o NP-13 e álcool isopropílico foram mais efetivos, pois sua aplicação aumentou a proporção de hidrocarbonetos com número de carbono inferior a 13 do óleo recuperado (\approx 60 %) e separou maior percentual de fase aquosa da borra de petróleo. O sistema NP-13-Bu2 apresentou comportamento semelhante, mas inferior ao NP-13-Iso2. O óleo recuperado foi misturado com óleo cru, proporcionando uma melhora no valor do °API.

DANTAS *et al.*, 2010, estudaram sistemas microemulsionados na solubilização de frações pesadas de petróleo para a prevenção de formação de resíduo de borra

oleosa. Em diversos trabalhos foi observado que as eficiências dos tratamentos foram melhoradas devido à presença de tensoativos, seja pela sua adição ou pela produção pelas bactérias nos processos biológicos, pois estes compostos anfífilos apresentam alta capacidade de reduzir a tensão superficial e/ou interfacial e de solubilização. O tensoativo é o principal componente de sistemas microemulsionados que são bastante aplicados em diversas áreas da indústria.

Trabalhos de aplicação de microemulsões para remover frações pesadas de petróleo, solubilização de resinas, asfaltenos e borras de petróleo, ainda precisam ser realizados e/ou otimizados. Assim, justifica-se como foco de estudo o uso de diferentes sistemas microemulsionados no tratamento químico e físico da borra de petróleo de fundo de tanques de armazenamentos.

CAPÍTULO III

Metodologia Experimental

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão apresentados os materiais e procedimentos realizados para o desenvolvimento deste trabalho. Serão também descritos os métodos dos principais experimentos realizados, que foram: caracterização da borra de petróleo e separação das suas fases via soxhlet, escolha de constituintes e obtenção dos diagramas pseudoternários, caracterizações do ponto na região de Winsor IV das microemulsões; aplicação dos sistemas microemulsionados na solubilização da borra de petróleo; otimização através de planejamento experimental fatorial; solubilização da borra e do óleo extraído.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Reagentes, solventes, vidrarias e acessórios

Diversas substâncias foram utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, de diferentes fabricantes. A seguir estão discriminados os principais reagentes e solventes com seus respectivos graus de pureza e fornecedores:

Unitol L90 (Oxiten); Renex NP110 (Oxiten); n-butanol P. A. (Cromoline); sec-butanol P.A. (Cromoline); álcool isoamílico P.A. (Vetec); querosene (BR Distribuidora); clorofórmio P.A. (Êxodo); n-heptano P.A. (Synth); tolueno P.A. (Qhemis); cloreto de sódio P.A. (Êxodo); ácido clorídrico P.A. (Vetec).

A metodologia foi predominantemente desenvolvida no Laboratório de Tecnologia em Tensoativos, no Instituto de Química, na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (LTT - IQ - UFRN), onde, foram utilizados diversos equipamentos, vidrarias e acessórios, listados a seguir:

Agitador de soluções (modelo AP56, Phoenix); Agitador magnético (modelo 752, Fisatom); Balança analítica digital (Tecnal); Banho termostático com agitação (Banho Dubnoff - modelo TE-053, Tecnal); Bomba de vácuo (Exipump); Centrífuga microprocessada (modelo Q222TM216, Quimis); Evaporador rotativo (modelo 550, Fisatom); Extrator Soxhlet – corneta, condensador e balão (Laborglas); Manta de

aquecimento (modelo 102, Fisatom); Barra magnética (Synth); Béquer (Pyrex); Erlenmeyer (Deltex); Espátula (ABC Instrumentos Cirúrgicos); Funil de buchner (Chiarotti 90); Papel de filtro (J. Prolab); Pêra (J. Prolab); Picnômetro (Pyrex); Pipetas de pasteur (Prolab); Pipetas graduadas (Vidrolabor); Pissetas (J. Prolab); Proveta (Uniglas); Termômetro (HG), entre outros.

Diversas caracterizações foram realizadas da borra de petróleo, dos sedimentos não solubilizados e dos sistemas microemulsionados. Para estas caracterizações utilizaram-se diferentes técnicas, cujos equipamentos (modelo e fabricante) estão especificados ao longo deste capítulo.

3.2 BORRA DE PETRÓLEO

3.2.1 Caracterização – técnicas utilizadas

O passivo ambiental em estudo, a borra de petróleo, foi coletada de um tanque de armazenamento na Bacia de Campos, no estado de Rio de Janeiro, localizada na região sudeste do Brasil. Desta borra bruta foi determinada a densidade pela técnica de picnometria. Para observar a miscibilidade com água e a diferença de densidade, misturou-se em um tubo de ensaio a borra bruta com a água, agitou-se e depois centrifugou-se.

Materiais sólidos estavam presentes na borra bruta. Após solubilização estes resíduos foram analisados por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EFRX) (modelo XRF – 1800, Shimadzu), por Difractometria de Raios X (DRX) (modelo XRD – 6000, Shimadzu) e por Espectroscopia de Infravermelho (modelo Nexus 470 FT-IR, Thermo Nicolet).

3.2.2 Extração Soxhlet

A matéria orgânica da borra bruta, resíduos e o teor de água foram quantificados através da extração com soxhlet usando-se o clorofórmio como solvente. Para determinação da proporção de óleo, água e resíduo da borra de petróleo bruta, o balão

volumétrico e o cartucho foram previamente pesados. Após 60 horas de extração e com o auxílio do evaporador rotativo, o óleo foi separado do clorofórmio. O cartucho foi colocado para secar e, posteriormente, pesado para quantificar os resíduos. Com o conhecimento da quantidade de óleo (matéria orgânica) e dos resíduos a diferença foi a quantidade de água. Assim, as proporções de óleo, água e resíduo foram quantificadas utilizando as Equações de 2 a 5:

$$\% \text{Óleo} = \frac{\text{MOE}}{\text{MTBP}} \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{Sólidos} = \frac{(\text{MCFS} - \text{MCV})}{\text{MTBP}} \times 100 \quad (3)$$

$$\% \text{Água} = 100\% - \% \text{Óleo} - \% \text{Sólidos} \quad (4)$$

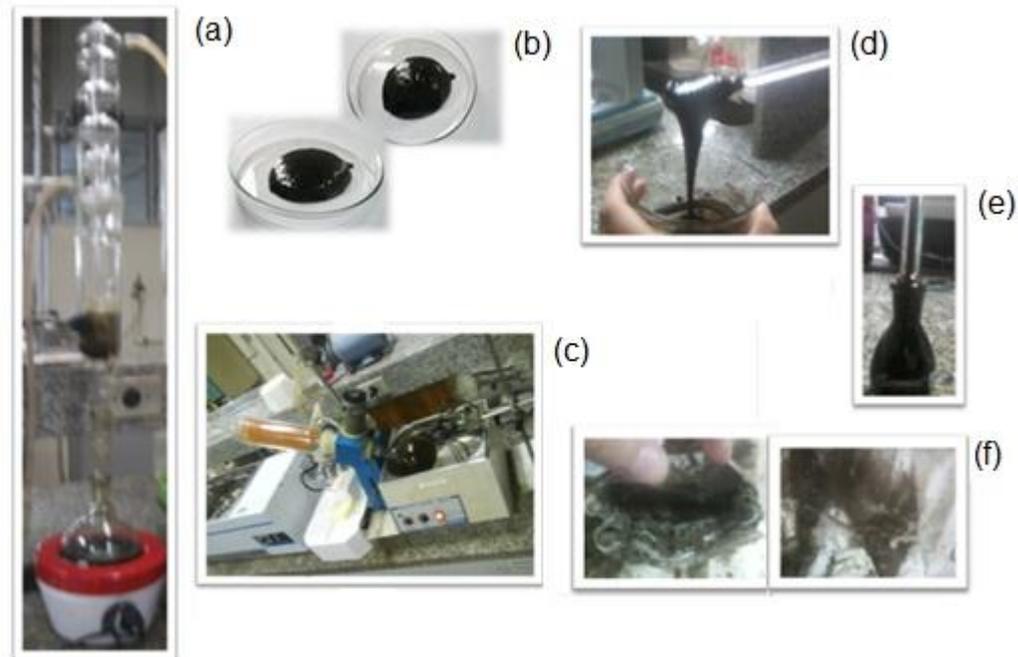
$$\% \text{Água} = \frac{(\text{MTBP} - \text{MOE} - \text{MS})}{\text{MTBP}} \times 100 \quad (5)$$

Onde: MTBP = Massa Total da Borra de Petróleo; MOE = Massa do óleo extraído; MCFS = Massa do Cartucho Final Seco; MCV = Massa do Cartucho Vazio e MS = Massa de Sólidos = MCFS – MCV.

A densidade do óleo separado da borra bruta foi medida pela técnica da picnometria. Esta propriedade física é utilizada para a classificação do grau API do óleo, determinado através da Equação 6. Todo o procedimento de extração e de determinação da densidade está ilustrado na Figura 6.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Densidade da amostra}_{a\ 60^{\circ}\text{F}}} - 131,5 \quad (6)$$

Figura 6 – (a) Extração soxhlet; (b) borra de petróleo; (c) rotaevaporação; (d) óleo extraído da borra de petróleo; (e) picnômetro com óleo; (f) resíduo remanescente no cartucho



Fonte: VIANA, 2013.

A borra ficou armazenada por dois anos, sendo ela envelhecida e degradada com o passar do tempo. Assim, após esse período uma nova extração com soxhlet foi realizada, para determinar sua nova composição de óleo, água e sólidos. Para essa nova extração não foi utilizado somente um solvente, além do clorofórmio; aplicou-se também n-heptano, seguido do tolueno. Esta borra envelhecida foi utilizada para a otimização através dos planejamentos experimentais.

3.3 SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

3.3.1 Constituintes precursores de sistemas microemulsionados

A formação dos sistemas microemulsionados (SME) ocorre com a mistura de três ou mais constituintes: um tensoativo, uma fase aquosa, uma fase oleosa e um cotensoativo (álcool de cadeia curta ou média). Para obtenção dos diferentes sistemas

microemulsionados foram utilizados os seguintes constituintes: dois tensoativos não iônicos (Unitol L90 e Renex NP110, de fórmula $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$ e $C_9H_{19}-\phi-O(CH_2CH_2O)_{11}H$, respectivamente); três tipos de cotensoativos (n-butanol, sec-butanol e álcool isoamílico), três fases aquosas (água de torneira, solução ácida e salina) e uma fase oleosa (querosene).

3.3.2 Obtenção dos diagramas pseudoternários

Para obtenção da região de microemulsão (Winsor IV), como todas as outras regiões no diagrama pseudoternário dos sistemas estudados, utilizou-se o método de titulação mássica. Baseado na solubilidade da fase aquosa ou da fase oleosa juntamente com a matéria ativa ([cotensoativo+tensoativo] – em uma razão C/T constante), escolheram-se pontos fixos de matéria ativa com uma solução de fase oleosa ou com uma fase aquosa (Fa), e titulou-se com cada componente do vértice do diagrama de fases não presente na solução.

Portanto, com diferentes pontos da composição binária, [C+T]+Fo ou [C+T]+Fa, titulando com fase aquosa e fase oleosa, respectivamente, foram obtidas as frações mássicas de viragem das regiões segundo a classificação de Winsor. Assim, com o auxílio do Excel e do *Origin 8*, foram plotados os diagramas pseudoternários com suas respectivas regiões identificadas de acordo com suas características e aspectos físicos macroscópicos.

3.3.3 Escolha do ponto em comum

De acordo com os digramas pseudoternários obtidos pelo método explicado acima escolheu-se um ponto em comum para todos os sistemas microemulsionados.

3.3.4 Caracterização dos sistemas microemulsinados

O ponto em comum dos sistemas microemulsinados foi caracterizado através da determinação da viscosidade e do diâmetro de partícula, sendo utilizados os seguintes equipamentos: Reômetro - Haake Mars (*Thermo Scientific*) e Analisador de Potencial

Zeta (modelo ZetaPlus 90Plus/BI-MAS, *Brookhaven Instruments Corporation*), respectivamente.

A estabilidade térmica foi obtida experimentalmente de acordo com as características físicas macroscópicas do sistema, ou seja, se o sistema microemulsionado torna-se turvo ou se separa em duas ou mais fases.

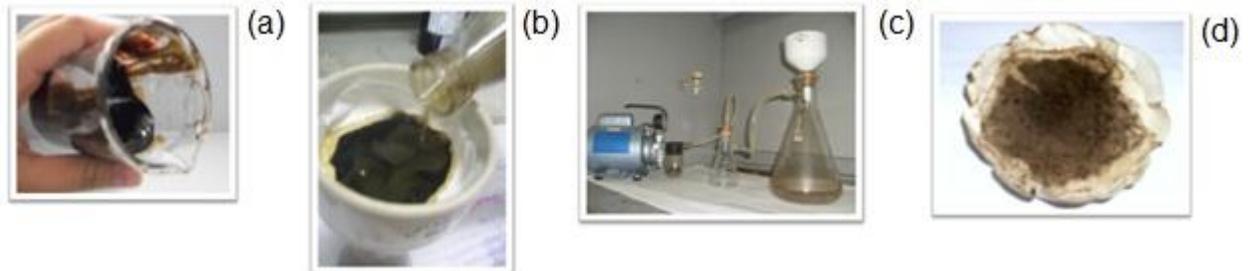
3.4 SOLUBILIZAÇÃO DA BORRA DE PETRÓLEO

A solubilização da borra de petróleo, mostrada na Figura 7, foi realizada em batelada utilizando os sistemas microemulsionados, a temperatura ambiente (27 °C). Para alguns sistemas microemulsionados, o teste foi feito a uma temperatura maior, definida de acordo com a estabilidade térmica das microemulsões.

Alíquotas da borra e dos SME, no ponto escolhido, na proporção de 1:4, foram colocadas em um erlenmeyer previamente pesado, em banho termostático, sob agitação de 30 minutos, 60 minutos e 110 minutos. Após o tempo determinado, realizou-se a filtração a vácuo, passou-se água para remover o SME que fica nos resíduos não solubilizados, esperou-se secar, e através de novas pesagens obtiveram-se as variações de massas, que foram utilizadas no cálculo das eficiências de solubilização de cada sistema. Para o cálculo das eficiências dos sistemas microemulsionados na solubilização da borra de petróleo desconsideraram-se os resíduos (%Sólidos) presentes na borra, que foram quantificados pela extração com Soxhlet.

Em busca de melhores condições e para otimizar a metodologia estudou-se a solubilização com a variação de influência de parâmetros físicos: tempo e temperatura. Realizaram-se ensaios variando cotensoativo e fase aquosa para analisar os constituintes mais eficazes dos sistemas microemulsionados, e para isso compararam-se resultados obtidos com os dois tensoativos não iônicos aplicados.

Figura 7 – (a) Borra de petróleo; (b) solubilização da borra de petróleo por microemulsão; (c) filtração; (d) resíduo



Fonte: VIANA, 2013.

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Neste trabalho foram realizados dois planejamentos experimentais fatoriais 2^k , sendo dois 2^3 , para a solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida com os dois melhores sistemas microemulsionados selecionados após os testes em batelada otimizados descritos no tópico anterior (3.4.). A rotina da execução dos ensaios dos planejamentos experimentais fatoriais, bem como níveis assumidos pelas variáveis, codificação e matriz dos planejamentos, estão apresentados a seguir.

3.5.1 Planejamento Fatorial 2^3

Dentre as inúmeras variáveis dos sistemas microemulsionados que afetam a solubilização da borra de petróleo envelhecida selecionaram-se a concentração de tensoativo, a razão C/T e a concentração da fase óleo. As faixas de valores assumidos para cada uma das variáveis estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Níveis assumidos pelas variáveis

Variáveis	Faixa	
Concentração de matéria ativa	25 %	40%
Razão de cotensoativo/tensoativo	0,5 (1:2)	1 (1:1)
Concentração de fase oleosa	2 %	5 %

As concentrações dos tensoativos foram definidas para que seja um SME rico em água, sendo a concentração mínima a usada em todos os ensaios anteriores. A razão C/T foi baseada na razão em que obtivemos os diagramas pseudoternários. A concentração de óleo buscou valores baixos e rentes ao binário, para economizar o seu uso.

Após definição dos níveis assumidos pelas variáveis, os níveis foram codificados em (-) para valores inferiores e (+) para os valores superiores, apresentados na Tabela 11. Os experimentos são do tipo 2^k completo, com réplicas no ponto central, sendo os ensaios realizados de forma aleatória, totalizando em 12 ($2^3 + 3$), com triplicata no ponto central para viabilizar cálculos de erros e ajuste do modelo. A matriz do planejamento experimental fatorial a dois níveis está apresentada na Tabela 12.

Tabela 11 - Valores codificados das variáveis

Variáveis	Codificação	
	-1	+1
Concentração de matéria ativa	25 %	40 %
Razão de cotensoativo/tensoativo	0,5 (1:2)	1 (1:1)
Concentração de fase oleosa	2 %	5 %
Ponto central	0	
Concentração de matéria ativa	32,5 %	
Razão de cotensoativo/tensoativo	0,75 (3:4)	
Concentração de fase oleosa	3,5 %	

Tabela 12 - Matriz do planejamento fatorial a dois níveis para a solubilização da borra de petróleo envelhecida

Ensaio	[C+T]	C/T	[Fase óleo]
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

As respostas analisadas dos experimentos dos planejamentos fatoriais são as eficiências de solubilização da borra de petróleo envelhecida, determinada através do balanço de massa, na metodologia definida, na qual foi desconsiderado o teor de sólidos (resíduos). As eficiências de solubilização da borra de petróleo envelhecida são calculadas segundo as Equações 7 e 8.

$$\text{MSBPE} = \text{MTBPE} - \text{MNSBPE} \quad (7)$$

$$\%[\text{ES}] = \frac{\text{MSBPE}}{\text{MTBPE}} \times 100 \quad (8)$$

Onde: MSBPE = Massa Solubilizada da Borra de Petróleo Envelhecida; MTBPE = Massa Total da Borra de Petróleo Envelhecida (sem sólidos); MNSBPE = Massa Não Solubilizada da Borra de Petróleo Envelhecida; %[ES] = Eficiência de Solubilização.

Para os cálculos estatísticos dos efeitos estimados, dos erros, para a análise de variância e para obtenção das superfícies de reposta foi utilizado o software

STATISTICA versão 6.0. O uso desta ferramenta permitiu a obtenção de modelos empíricos polinomiais, em que as respostas são as %[ES] em função das variáveis estudadas. A relevância das variáveis bem como de suas interações entre si foi determinada pelo teste P e o ajuste dos modelos foi definido pelo teste F, no intervalo de confiança de 95 %.

3.6 SOLUBILIZAÇÃO DA BORRA DE PETRÓLEO BRUTA ENVELHECIDA

Através da análise dos dados estatísticos, escolheu-se o melhor sistema para determinar a concentração de solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida ([CSBPBE]), segundo Equação 9, aplicando concentrações de matéria ativa [C+T] % reduzidas.

$$[\text{CSBPBE}] = \frac{\text{massa da borra de petróleo bruta envelhecida (g)}}{\text{volume de SME aplicado (L)}} \times 100 \quad (9)$$

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos e discutidos de acordo com a metodologia experimental descrita no capítulo III.

4.1 BORRA DE PETRÓLEO

4.1.1 Caracterização

Para o estudo prévio da composição da borra do petróleo bruta retirada de tanques de armazenamento foi determinada a sua densidade. Foi obtida uma densidade de 1,10 g/mL, maior que a densidade da água, mostrando indícios de que na borra existem outros constituintes além de óleo e água emulsionada, pois ao centrifugar uma mistura de água com borra, observou-se que parte da borra precipitou, localizando-se na parte inferior do tudo de ensaio.

Materiais sólidos presentes na borra de petróleo apresentaram aspecto visual de um pó preto brilhoso. Este resíduo foi caracterizado por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EFRX) e por Difratomia de Raios X (DRX), cujos resultados encontram-se nas Tabelas 13 e 14. O EFRX mostrou a presença de enxofre (25 %) e ferro (62 %) e algumas frações mínimas de outros cátions (residuais). Ao realizar o DRX foram caracterizados compostos minerais da formação geológica, sendo esses minerais a pirita, pirrotita e magnetita, todos com Fe e S nas suas composições.

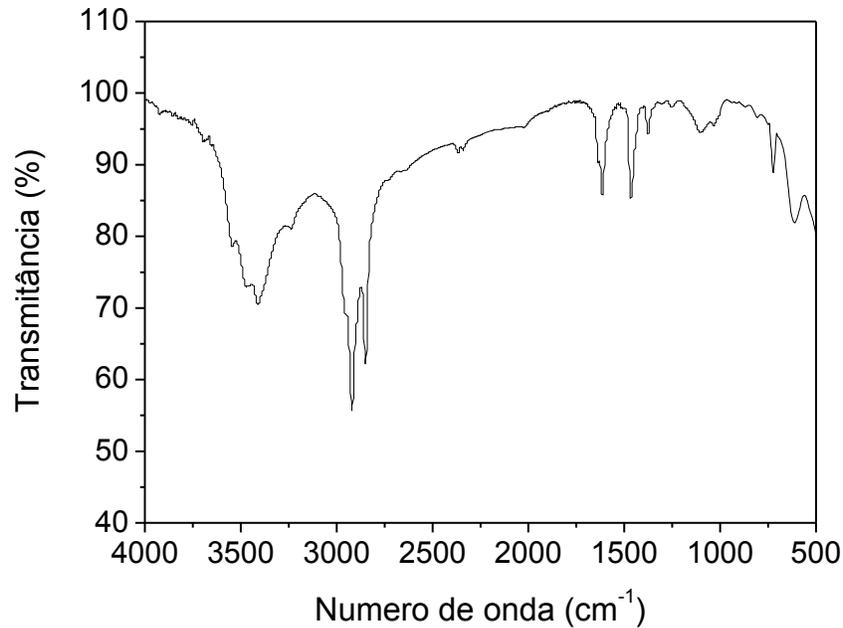
Tabela 13 – Resultados da análise de fluorescência de raios X do resíduo da borra

Metais presentes no resíduo da borra de petróleo	Porcentagem (%)
Alumínio	2,70
Bário	1,02
Cálcio	0,86
Enxofre	25,04
Ferro	62,60
Fósforo	0,20
Magnésio	1,51
Manganês	0,17
Potássio	0,18
Silício	2,90
Titânio	0,11
Vanádio	0,06
Zinco	2,67

Tabela 14 – Resultados da análise de difração de raios X do resíduo da borra

Composto/mineral	Fases presentes
Pirita	FeS ₂
Pirrotita	FeS
Magnetita	Fe ₃ O ₄

Na Figura 8 mostrou-se o espectro do material sólido da borra de petróleo não solubilizada obtido por infravermelho de transmissão (IFT). As bandas de transmissão evidenciaram a presença de cadeias longas de hidrocarbonetos $-(CH_2)_n-CH_3$ característicos da estrutura de frações pesadas do petróleo.

Figura 8 - Infravermelho do material sólido da borra de petróleo não solubilizado

Na Tabela 15, encontram-se atribuídas bandas mais representativas desse espectro que demonstraram a presença de frações de petróleo nos sólidos da borra de petróleo não solubilizada. Foram atribuídos picos característicos dos alcanos presentes no petróleo, tanto de deformações axiais (2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}) quanto de deformações angulares (1470 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} e 710 cm^{-1}). O pico de 1470 cm^{-1} associado ao pico de deformação angular de cadeia de 710 cm^{-1} mostrou que os alcanos são de cadeias longas, com mais de quatro carbonos, característicos de frações pesadas de petróleo. Assim, encontrou-se nos resíduos, matéria orgânica proveniente do petróleo.

Tabela 15 - Principais bandas de transmissão do material sólido da borra de petróleo não solubilizada

Número de onda	Atribuição
2920 cm ⁻¹ e 2850 cm ⁻¹	Deformação axial de átomos de hidrogênio ligados a carbono, C-H de alcanos (cadeias alifáticas presentes na estrutura de hidrocarbonetos).
1470 cm ⁻¹	Deformação angular de ligações C-H de alcanos (CH ₃ e CH ₂)
1380 cm ⁻¹	Deformação angular da ligação C-H dos grupos CH ₃
710 cm ⁻¹	Deformação angular da cadeia, em que -(CH ₂) _n apresenta n ≥ 4

Fonte: SILVERSTEIN *et al.*, 2006, com adaptações.

4.1.2 Extração Soxhlet

A determinação do teor de água emulsionada, de óleo e de resíduos sólidos presentes na borra do petróleo foi realizada através da extração com Soxhlet. Os resultados obtidos mostraram que a borra é composta por 38,7 % de água, 44 % de óleo e 17,3 % de resíduos, mistura bastante heterogênea. Tal composição é consequência de dias de deposição de acordo com o fluxo de carga que entra e sai, e com a periodicidade de limpeza dos tanques de armazenamento. Este resultado está de acordo com a classificação de Lazar *et al.* (1999), mas, em relação aos resultados de Saikia *et al.* (2003), apresentou um pouco mais de sólidos. É comum isso acontecer, pois a composição depende da formação de petróleo, bem como da procedência da borra.

A densidade do óleo extraído da borra de petróleo bruta, medida por picnometria, foi de 0,98 g/mL, inferior à da borra inicial, uma vez que foram eliminados água e sólidos presentes. A determinação da densidade do óleo levou a sua classificação como petróleo pesado, pois possui 13 °API, característico deste tipo de óleo.

Para a extração com Soxhlet do óleo presente na borra de petróleo envelhecida foram utilizados três solventes de formas consecutivas, determinando-se um teor de

óleo total de 84,7 %, como observado na Tabela 16. Além do clorofórmio, o uso dos outros dois solventes foi feito para tentar solubilizar mais materiais orgânicos que ainda poderiam estar presentes nos resíduos, como asfaltenos (solúveis em tolueno) e resinas (solúveis em n-heptano), que separou 6,37 % a mais de óleo. Assim, os resíduos encontrados de 17,3 % na primeira extração podem estar ainda contaminados com resinas e asfaltenos, como evidenciado no espectro de infravermelho, razão pela qual observou-se um teor mais elevado que o esperado pela classificação de Saikia *et al.*, 2003.

Tabela 16 - Teor de óleo obtido pela extração com Soxhlet da borra de petróleo envelhecida por diferentes solventes.

Solventes	Teor de óleo (%)
Clorofórmio	78,33
n-Heptano	4,88
Totueno	1,5
Total	84,7

Esse teor tão elevado de óleo mostra que, com o tempo, a emulsão quebra-se separando a água do óleo, e por mais que ela tenha sido bastante homogeneizada para a retirada das alíquotas, a composição mudou consideravelmente. A borra de petróleo envelhecida foi composta por 9,15 % de água, 84,7 % de óleo e 6,15 % de resíduos. Devido ao baixo teor de água e alto teor de óleo, esta nova quantificação não está de acordo as classificações de Lazar *et al.*,1999, e de Saikia *et al.*, 2003. Portanto, observou-se que a composição da borra é bastante complexa e variável.

4.2 SISTEMAS MICROEMULSIONADOS (SME)

4.2.1 Constituintes precursores de sistemas microemulsionados

Os sistemas microemulsionados têm como principal constituinte o tensoativo. Neste estudo selecionaram-se dois tensoativos etoxilados não iônicos, sendo o Unitol

(biodegradável) de cadeia linear, obtido através da reação de álcool laurílico com óxido de eteno. O álcool laurílico é responsável pela parte apolar da molécula e o óxido de eteno (também presente no Renex) pela parte polar, formando o tensoativo que é um composto anfifílico. O Renex, apresenta em sua cadeia um anel aromático (benzeno), sendo ele sintetizado através da reação do nonilfenol (parte apolar da molécula) com óxido de eteno (polar).

O Unitol e o Renex apresentam diferentes graus de etoxilação, variando assim o seu BHL. Dentre os diferentes graus de etoxilação, foram selecionados: o Renex NP110 (BHL igual a 13,7) por apresentar o BHL semelhante ao Unitol L90 (BHL igual a 13,9), podendo assim estudar efeito da mudança do grupo apolar (linear e com anel aromático) na formulação e aplicação dos sistemas microemulsionados na solubilização da borra de petróleo bruta. Com o intuito de obter sistemas microemulsionados ricos em água, utilizou-se um tensoativo com grau de etoxilação maior que 6, o Unitol L90, que apresenta propriedades importantes, como molhabilidade, detergência e poder espumante, e o Renex NP110 também apresenta propriedades significativas que viabilizam sua aplicação como solubilizante, emulsionante, detergente, desengraxante e umectante.

O cotensoativo normalmente é um álcool de cadeia curta ou média, que irá se posicionar entre as cabeças dos tensoativos na formação dos agregados. Sua presença aumenta a estabilidade do SME devido à redução das forças de repulsão, que proporciona a diminuição da tensão interfacial entre a fase oleosa e a aquosa. Foram escolhidos três cotensoativos, um linear e dois ramificados: o n-butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$), o sec-butanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$) e o álcool isoamílico ($((\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH})$).

Como fase aquosa foram usadas água de torneira, solução ácida e salina, sendo a solução ácida de HCl 6 % e a solução salina de NaCl 3,5 %. Sabe-se que o aumento da salinidade reduz a hidrofiliabilidade do tensoativo, aumentando assim a região de microemulsão. Diante dessas variáveis, foi realizado um estudo da influência da fase aquosa na solubilização da borra de petróleo. Como fase oleosa foi fixado o querosene, viável economicamente pelo fato de o tanque estar presente na própria refinaria onde ele é obtido.

4.2.2 Obtenção dos sistemas microemulsionados

Através das combinações dos constituintes selecionados foram obtidos doze sistemas microemulsionados, com razão C/T = 0,5 fixa. Para determinar a região de trabalho, a de microemulsão (Winsor IV), foram obtidos seus respectivos diagramas pseudoternários.

4.2.2.1 Diagramas pseudoternários

Analisando-se os diagramas da Figura 9 observou-se que todos os sistemas apresentaram uma ampla região de Winsor IV e um faixa de Winsor I (excesso em óleo). Todos os sistemas microemulsionados com Unitol L90 apresentaram uma região de Winsor IV maior ao comparar com os sistemas com Renex NP110 com os mesmos constituintes (SME A > SME G; SME B > SME H; SME C > SME I; SME D > SME J; SME E > SME K, e SME F > SME L). Assim, a lineariedade da estrutura química do Unitol L90, assim como suas características, facilitam o equilíbrio dinâmico e a formação de agregados (micelas).

Os sistemas microemulsionados com cotensoativos n-butanol e sec-butanol apresentaram diagramas pseudoternários bastante semelhantes, sendo o n-butanol um pouco mais favorável à formação de região de Winsor IV. Como previsto na literatura, a isomeria não altera o diagrama; assim, o sistema SME A apresentou regiões semelhantes ao SME B, e o SME G ao SME H.

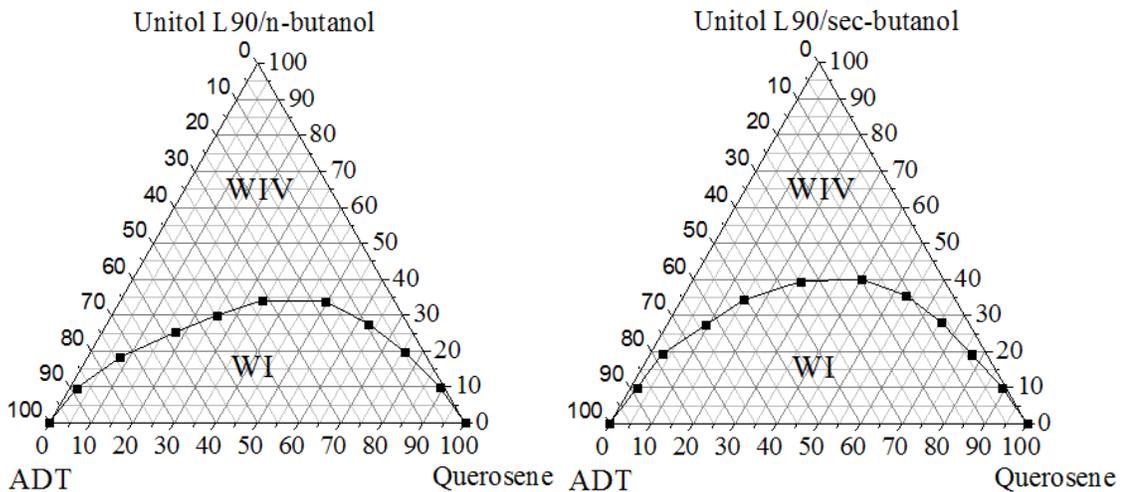
Dentre os três cotensoativos estudados, o álcool isoamílico favorece mais o aumento das regiões de Winsor IV, sendo este efeito mais pronunciado com os sistemas com tensoativo Renex NP110 (SME I > SME G e SME I > SME H). O álcool isoamílico tem uma cadeia carbônica acima de quatro carbonos, mais apolar que os outros cotensoativos, aumentando assim a afinidade pelo óleo, o que faz com que haja redução da região de WI (BELTRAME, 2006; SZEKERES *et al.*, 2006).

Comparando os diagramas de acordo com as fases aquosas dos sistemas microemulsionados, observa-se que para os sistemas com n-butanol o meio ácido quase não altera o diagrama, gerando somente uma pequena redução da região de

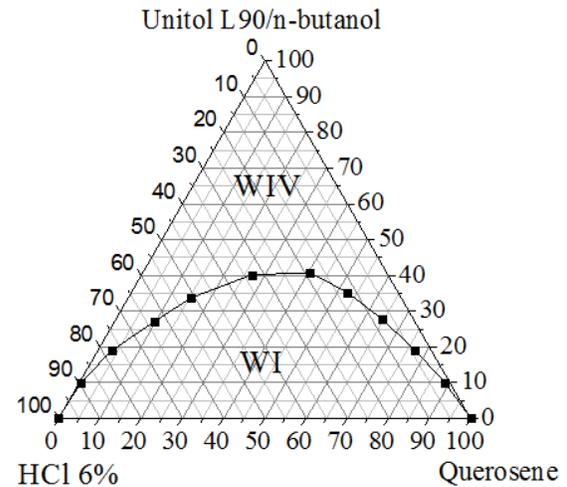
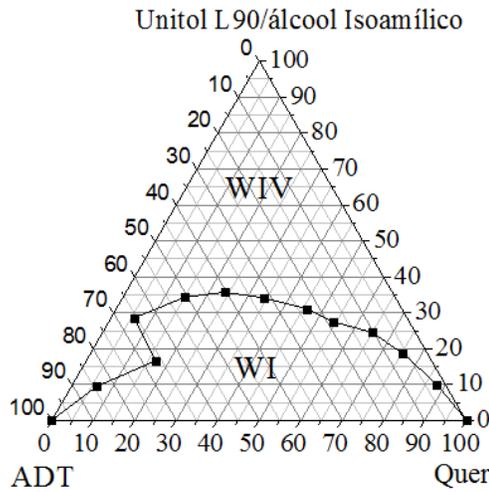
microemulsão; por exemplo, os diagramas dos sistemas SME A > SME D, assim como os dos SME G > SME J, ou seja, as regiões de microemulsão destes sistemas são bastante semelhantes, mas um pouco inferior em meio ácido. Já para os sistemas com álcool isoamílico, o meio ácido favorece o aumento da região de Winsor IV para o sistema com o tensoativo Unitol L90 e reduz com o tensoativo Renex NP110, pois o SME C < SME E e o SME I > SME K, respectivamente. A fase aquosa salina fez com que a região de WIV aumentasse, uma vez que a salinidade aumenta a hidrofobicidade (lipofilicidade) do tensoativo; assim esta afinidade promove que o sistema SME F incorpore o óleo e reduza a região de Winsor I, por isso o SME F apresenta maior região de WIV que o SME A. O mesmo comportamento aconteceu entre o SME G e SME L.

Figura 9 - Diagramas pseudoternários dos sistemas microemulsionados

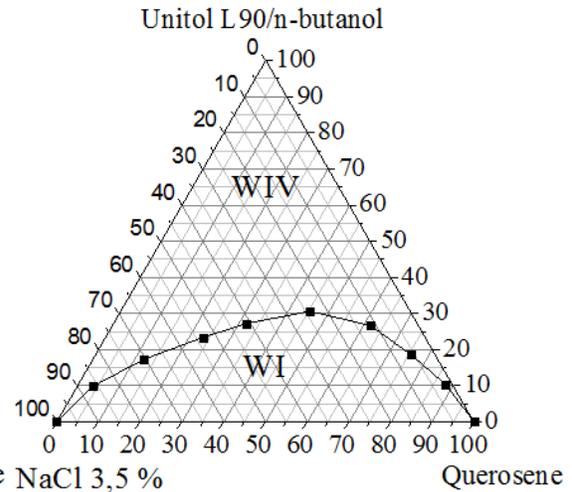
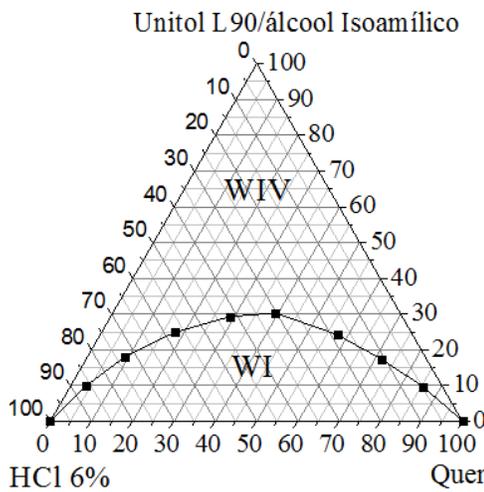
SME A) Unitol L90/n-butanol, ADT e querosene SME B) Unitol L90/sec-butanol, ADT e querosene



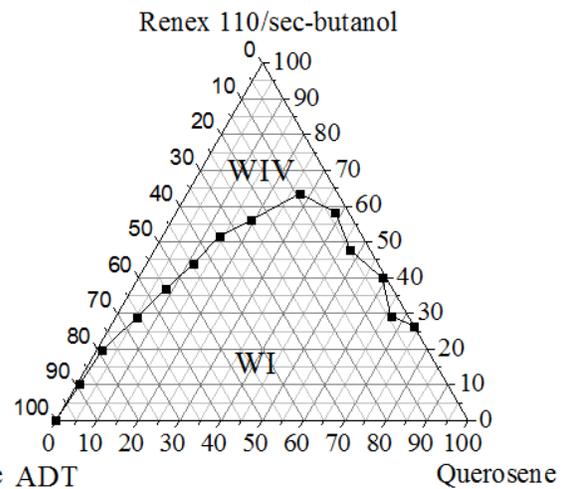
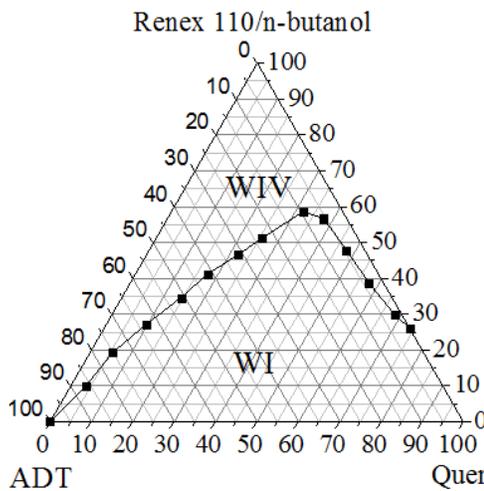
SME C) Unitol L90/álcool isoamílico, ADT e querosene SME D) Unitol L90/n-butanol, HCl 6 % e querosene



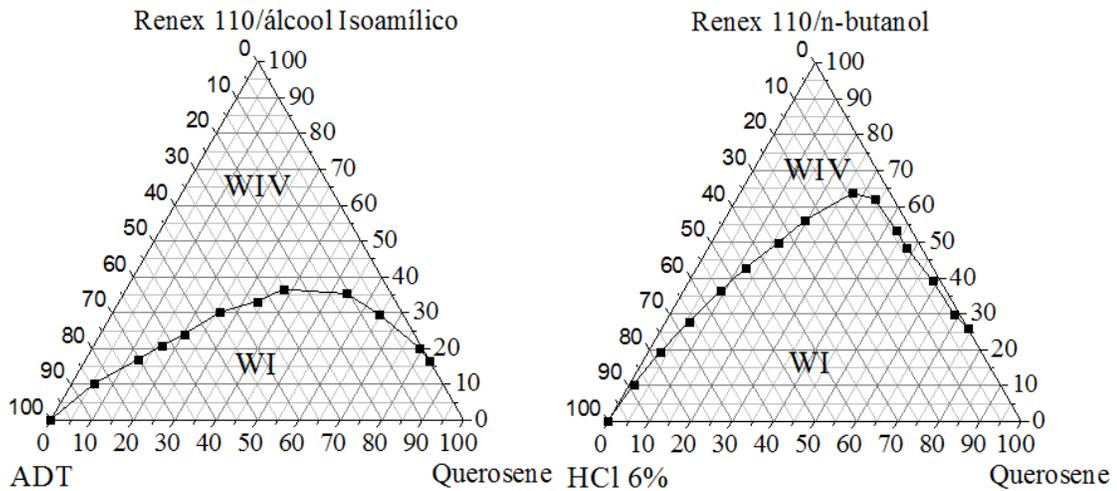
SME E) Unitol L90/álcool isoamílico, HCl 6 % e querosene SME F) Unitol L90/n-butanol, NaCl 3,5 % e querosene



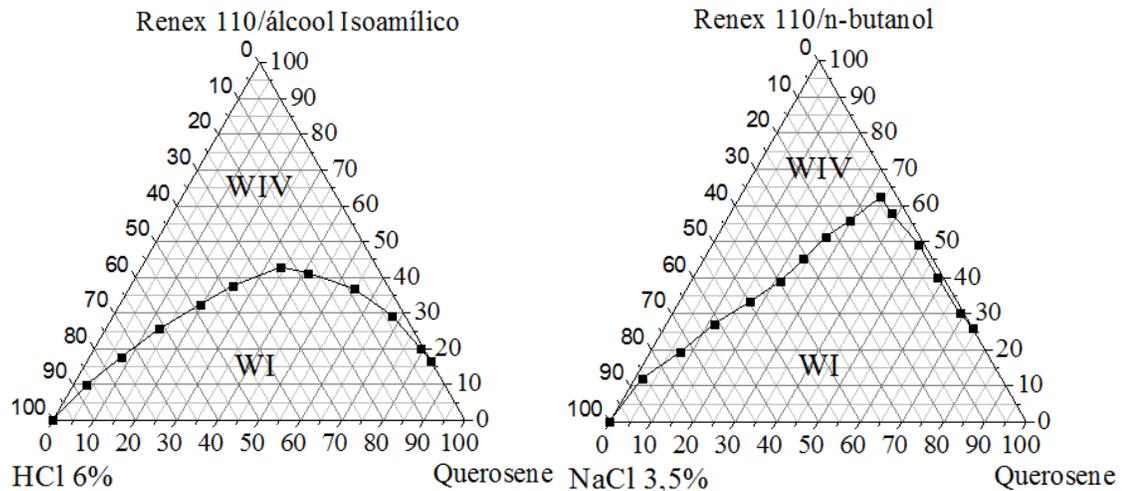
SME G) Renex NP110/n-butanol, ADT e querosene SME H) Renex NP110/sec-butanol, ADT e querosene



SME I) Renex NP110/álcool isoamílico, ADT e querosene SME J) Renex NP110/n-butanol, HCl 6 % e querosene



SME K) Renex NP110/álcool isoamílico, HCl 6 % e querosene SME L) Renex NP110/n-butanol, NaCl 3,5 % e querosene



A região de Winsor IV (região de microemulsão, transparente) apresentou termodinâmica favorável (máxima entropia e mínima energia livre de Gibbs), visto que apresentou propriedades de espontaneidade de formação e estabilidade. A determinação dos diagramas pseudoternários foi importante para a escolha da proporção dos constituintes do ponto em comum para todos os sistemas.

4.2.3 Escolha do ponto em comum

A formulação de um ponto comum a todos os sistemas foi definida na região de Winsor IV visando apresentar um menor percentual de [C+T] possível, rico em água e com pouca fase oleosa. Baseado nos diagramas (Figura 9), a proporção definida foi de

25 % [C+T], 5 % Fo e 70 % Fa, uma vez que onze SME nesta proporção representam uma microemulsão. Porém, não foi possível obter no ponto escolhido o SME H, que apresenta como constituintes: Renex NP110, sec-butanol, querosene e ADT. Acredita-se que esse sistema apresentou uma menor região de Winsor IV, devido tanto ao Renex NP110 (com anel aromático) quanto ao sec-butanol (ramificado) contribuírem negativamente para formação de microemulsão e também por apresentar dificuldade de equilíbrio eletrostático do cotensoativo ramificado com o anel aromático do tensoativo na proporção estudada. Para contornar esse problema, seria preciso uma maior quantidade de matéria ativa [C+T].

4.2.4 Caracterização dos sistemas microemulsionados

Os resultados obtidos na caracterização dos sistemas microemulsionados no ponto 25 % [C+T], 5 % Fo e 70 % Fa estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Viscosidade e diâmetros de partículas dos sistemas microemulsionados

SME	Constituintes			Viscosidade dinâmica (cP)	Diâmetro de partícula (nm)	Polidispersões
	T	C	Fa			
A	Unitol L90	n-butanol	ADT	13,2	8,9 ± 0,2	0,226
B		sec-butanol	ADT	12,2	8,6 ± 0,1	0,246
C		álc. isoamílico	ADT	13,8	15,6 ± 0,1	0,112
D		n- butanol	HCl 6 %	13,3	7,3 ± 0,2	0,231
E		álc. Isoamílico	HCl 6 %	17,6	10 ± 0,2	0,190
F		n- butanol	NaCl 3,5 %	12,7	13,1 ± 0,3	0,108
G		n- butanol	ADT	10,9	9 ± 0,1	0,15
I	Renex NP110	álc. Isoamílico	ADT	14,2	20,6 ± 0,3	0,083
J		n- butanol	HCl 6 %	11,3	8,4 ± 0,2	0,229
K		álc. Isoamílico	HCl 6 %	15,8	11,3 ± 0,1	0,154
L		n- butanol	NaCl 3,5 %	12,0	13,2 ± 0,3	0,143

*Todos os sistemas tinham como fase oleosa o querosene.

Analisando os dados da Tabela 17 observou-se que o sistema com menor viscosidade foi o SME G (10,9 cP), constituído por Renex NP110, n-butanol, querosene e ADT, enquanto que o de maior viscosidade foi o SME E (17,6 cP), constituído por Unitol L90, álcool isoamílico, querosene e HCl 6 %.

Comparando a viscosidade com a mudança de tensoativo em sistemas com os três outros constituintes iguais [SME A (13,2 cP) e SME G (10,9 cP); SME D (13,3 cP) e SME J (11,3 cP); SME E (17,6 cP) e SME K (15,8 cP); SME F (12,7 cP) e SME L (12,0 cP)], verificou-se que as microemulsões com Unitol L90, que é um tensoativo de cadeia linear (sem anel aromático), possuem uma maior viscosidade, devido a sua facilidade de empacotamento e de fortes interações intermoleculares (ligações de hidrogênio). Por outro lado, os sistemas que contém Renex NP110 como tensoativo apresentaram uma menor viscosidade, pois a cadeia do tensoativo é longa e com a presença de um anel aromático (grupamento volumoso, que exibe efeitos estéricos e intermoleculares, por repulsões eletrostáticas), diminuindo-se a capacidade de empacotamento, permitindo uma maior solvatação e permeação do solvente entre as cadeias. Esses efeitos só não foram observados nos sistemas SME C (13,8 cP) e SME I (14,2 cP), em que as viscosidades foram semelhantes.

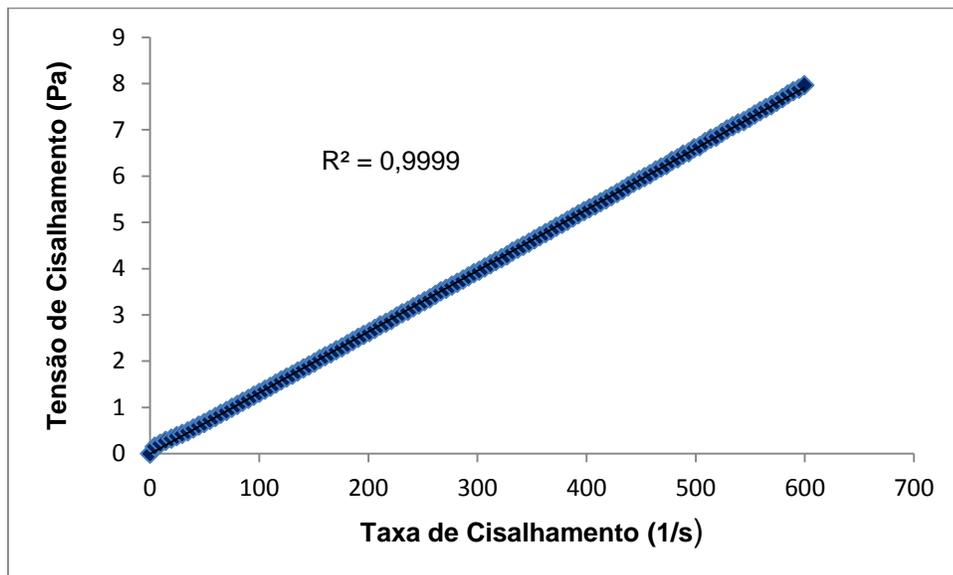
Dentre os sistemas SME A (13,2 cP), SME B (12,2 cP) e SME C (13,8 cP), onde variou-se o cotensoativo, com n-butanol, sec-butanol e álcool isoamílico, respectivamente, o SME C apresentou maior viscosidade e o SME B uma menor viscosidade. Ao comparar os sistemas SME G (10,9 cP) e SME I (14,2 cP), observou-se que o SME I (com álcool isoamílico) também apresentou maior viscosidade, de modo que a mudança de cotensoativo para álcool isoamílico proporcionou este aumento.

Nas microemulsões com Unitol L90 variando a fase aquosa, tendo como cotensoativo o n-butanol, as viscosidades para os sistemas a seguir foram: SME A (13,2 cP), SME D (13,3 cP) e SME F (12,7 cP) (com Unitol L90), observou-se que os valores de viscosidade foram semelhantes ao se adicionar o eletrólito, enquanto nos sistemas SME G (10,9 cP), SME J (11,3 cP) e SME L (12,0 cP) (com Renex NP110) observou-se um pequeno aumento da viscosidade com a presença do eletrólito, sendo a viscosidade maior em meio salino. Para as microemulsões utilizando como

cotensoativo o álcool isoamílico, tanto os sistemas SME C (13,8 cP) e SME E (17,6 cP) (com Unitol L90), quanto nos SME I (14,2 cP) e SME K (15,8 cP) (com Renex NP110), observou-se um aumento da viscosidade em meio ácido. Este comportamento para o sistema com álcool isoamílico de aumento da viscosidade ao adicionar eletrólitos está relacionado com a formação de estruturas elipsoides (BAZITO, 1997).

Para todos os sistemas microemulsionados foram obtidos gráficos de tensão versus taxa de cisalhamento, classificando os comportamentos de escoamento como Newtonianos. Ao analisar a curva de fluxo em que a tensão cisalhante varia em função da taxa de cisalhamento, a viscosidade foi constante na faixa analisada. A linearidade foi observada em todos os gráficos dos sistemas estudados. A Figura 10 representa a curva de fluxo para o SME A.

Figura 10 - Curva de fluxo Newtoniano para o SME A



Analisando o comportamento do diâmetro de partícula em função das variações na composição dos sistemas, observou-se para todos os sistemas microemulsionados polidispersões variando de 0,083 a 0,246. O sistema que apresentou o menor diâmetro de partícula foi o SME D (7,3 nm), constituído por Unitol L90, n-butanol, querosene e HCl 6 %. Já o de maior diâmetro foi o SME I (20,6 nm), constituído por Renex NP110, álcool isoamílico, querosene e ADT.

A mudança de tensoativo não influenciou significativamente os diâmetros, tendo que os sistemas SME A (8,9 nm) e SME G (9,0 nm) apresentaram praticamente o mesmo diâmetro, assim como os sistemas SME F (13,1 nm) e SME L (13,2 nm). Os diâmetros foram ligeiramente maiores com o Renex NP110, com máxima diferença de 1,3 nm para os sistemas SME E (10,0 nm) e SME K (11,3 nm) e para os sistemas SME D (7,3 nm) e SME J (8,4 nm) apresentaram uma diferença de 1,1 nm.

Ao analisar a variação do diâmetro de gotícula em relação à mudança de cotensoativo observou-se que, assim como ocorreu na viscosidade, o álcool isoamílico (ramificado) proporcionou os maiores diâmetros de gotículas. Ao comparar os sistemas SME A (8,9 nm), SME B (8,6 nm) e SME C (15,6 nm) (n-butanol, sec-butanol e álcool isoamílico, respectivamente) o SME C foi o de maior diâmetro e ao comparar entre os sistemas SME G (9,0 nm) e SME I (20,6 nm) (n-butanol e álcool isoamílico, respectivamente), o SME I foi o de maior diâmetro.

Comparando as microemulsões com diferentes fases aquosas (água, meio ácido – HCl 6 % e solução salina - NaCl 3,5 %) observou-se que, tanto para os sistemas com Unitol L90 como para os com Renex NP110 a solução salina proporcionou os maiores tamanhos de gotículas, devido a migração dos íons para as interfaces das cabeças polares dos tensoativos, estabilizando as repulsões eletrostáticas e aumentando a hidrofobicidade. Já os menores diâmetros de partículas foram obtidos em meio ácido, justificado pelo aumento da hidrofobicidade.

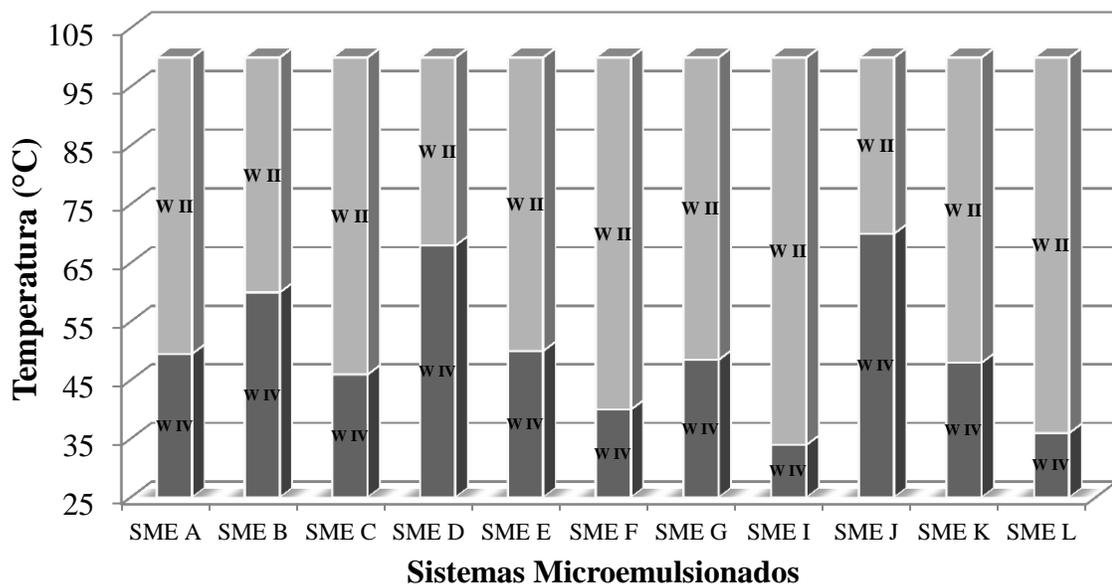
Os sistemas com a presença de tensoativo Unitol L90 segundo o meio aquoso apresentaram os diâmetros na seguinte ordem: SME D - meio ácido (7,3 nm) < SME A - ADT (8,9 nm) < SME F - solução salina (13,1 nm) (com n-butanol como cotensoativo); SME E - meio ácido (10,0 nm) < SME C - ADT (15,6 nm) (com álcool isoamílico). Também os sistemas com Renex NP110 de acordo com meio aquoso apresentaram os diâmetros de gotícula, com o mesmo comportamento, na seguinte ordem: SME J - meio ácido (8,4 nm) < SME G - ADT (9,0 nm) < SME L - solução salina (13,2 nm) (com n-butanol como cotensoativo); SME K - meio ácido (11,3 nm) < SME I - ADT (20,6 nm) (com álcool isoamílico).

O estudo da estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados em agitação com aquecimento contínuo e progressivo mostrou que todos os sistemas

microemulsionados, de equilíbrio dinâmico, apresentam uma determinada temperatura na qual o ponto na região de microemulsão (Winsor IV) é desestabilizado, ocorrendo a sua quebra e separação em duas fases, mostrados na Figura 11.

Observou-se através da Figura 11 que o sistema com maior estabilidade térmica foi o SME J (70 °C), constituído por Renex NP110, n-butanol, querosene e HCl 6 %. Já o de menor estabilidade térmica foi o SME I (34 °C), constituído por Renex NP110, álcool isoamílico, querosene e ADT.

Figura 11 - Estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados



Os sistemas com diferentes tensoativos compostos pelos mesmos constituintes, [SME A (49,5 °C) e SME G (48,5 °C); SME C (46 °C) e SME I (34 °C); SME D (68 °C) e SME J (70 °C); SME E (50 °C) e SME K (48 °C); SME F (40 °C) e SME L (36 °C)] apresentaram praticamente a mesma temperatura de estabilidade térmica. Portanto, a mudança de tensoativo não influenciou muito na estabilidade térmica. Porém, para os sistemas SME C (46 °C) e SME I (34 °C), observou-se uma maior diferença, em que a cadeia ramificada do álcool isoamílico entre o Renex NP110 com o anel aromático (grupo mais volumoso) na interface, reduz a estabilidade mais que o Unitol L90 de cadeia linear.

Ao comparar os sistemas com diferentes cotensoativos, observou-se que as microemulsões com álcool isoamílico são desestabilizadas mais facilmente, por exemplo, os sistemas SME C (46 °C) e SME I (34 °C) apresentaram menores temperaturas de estabilidade térmica que os SME A (49,5 °C) e SME G (48,5 °C) com n-butanol e que o SME B (60 °C) com sec-butanol. Comparando-se os sistemas SME E (50 °C) e SME K (48 °C) com os SME D (68 °C) e SME J (70 °C), confirma-se mais uma vez que o álcool isoamílico apresentou baixa estabilidade térmica. O sistema com sec-butanol apresentou a maior estabilidade térmica (60 °C) em meio aquoso, porém só foi possível obtê-lo com o tensoativo Unitol L90.

Os sistemas em meio ácidos apresentaram as maiores temperaturas de estabilidade térmica, entre 68 °C para o SME D e 70 °C para o SME J. Já em meio salino as temperaturas foram menores, sendo de 40 °C para o SME F e 36 °C para o SME L. Portanto, entre os sistemas com diferentes fases aquosas observou-se que o meio ácido proporcionou uma maior estabilidade térmica ao sistema microemulsionado, enquanto que o meio salino o desestabilizou. Portanto, a transição para a região de Winsor II ocorreu devido ao aumento da hidrofobicidade em sistemas com o tensoativo não iônico ao aumentar a temperatura.

4.3 SOLUBILIZAÇÃO DA BORRA DE PETRÓLEO

O estudo da solubilização da borra de petróleo utilizando os SME selecionados foi preliminarmente realizado em batelada, com variação de temperatura. Estes ensaios tiveram como objetivo selecionar as variáveis do processo visando à otimização dos sistemas e suas melhores condições de utilização na solubilização da borra de petróleo.

No estudo preliminar de solubilização da borra de petróleo foi determinada a presença de resíduos sólidos; assim, para quantificar a eficiência de solubilização de todos os sistemas microemulsionados, foi retirado o percentual de 17,3 % correspondente ao resíduo proveniente das rochas.

4.3.1 Influência do cotensoativo e do tempo

Para avaliar a influência do cotensoativo na solubilização da borra de petróleo aplicaram-se os sistemas SME A, SME B e SME C com Unitol L90 e, os sistemas SME G e SME I com Renex NP110, cujos resultados estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Influência do cotensoativo e do tempo na solubilização da borra de petróleo

SME	Tensoativo	Cotensoativo	Eficiência de solubilização (%)	
			30 min	110 min
A	Unitol L90	n-butanol	92,60 ± 1,55	84,21 ± 1,40
B	Unitol L90	sec-butanol	85,54 ± 2,74	82,78 ± 1,64
C	Unitol L90	álcool isoamílico	79,72 ± 0,52	93,45 ± 2,22
G	Renex NP110	n-butanol	91,40 ± 1,62	86,96 ± 0,53
I	Renex NP110	álcool isoamílico	87,79 ± 2,26	90,98 ± 0,50

Analisando os resultados apresentados na Tabela 18 e comparando-se os sistemas SME A e SME G que apresentam o n-butanol como cotensoativo, verificou-se que no tempo de 30 min o SME A (com Unitol L90) e o SME G (com Renex NP110) apresentaram solubilizações semelhantes, enquanto em 110 min observou-se para os dois sistemas a diminuição da eficiência e houve um aumento da solubilização com os sistemas SME C e SME I contendo álcool isoamílico para os dois tensoativos. Esses resultados mostraram que o equilíbrio do sistema com álcool isoamílico é mais lento, mas pode ser tão eficiente quanto o n-butanol. Segundo Beltrame, 2006, o álcool isoamílico é menos miscível em água que o n-butanol, ou seja o álcool isoamílico tem mais afinidade com a fase óleo, beneficiando a solubilização do óleo da borra. Segundo Szekeres *et al.*, 2006, o aumento da cadeia apolar do cotensoativo pode ser aplicado para favorecer a solubilização de óleo.

O Unitol L90 se mostrou melhor na aplicação de solubilização da borra de petróleo, podendo obter sistemas microemulsionados com os três cotensoativos estudados. Na solubilização o Unitol L90 destacou-se com eficiência de 92,60 % na presença do cotensoativo n-butanol no tempo de 30 min e com eficiência máxima de

93,45 % na presença do cotensoativo álcool isoamílico no tempo de 110 min, que é um álcool mais barato e inovador na formulação de sistemas microemulsionados.

Contudo, as eficiências de solubilização são muito semelhantes, podendo afirmar que de acordo com a disponibilidade os dois tensoativos poderão ser utilizados.

4.3.2 Influência da fase aquosa

Para o estudo da natureza da fase aquosa, os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (27 °C), no tempo de 30 min (sistemas com ADT, solução de HCl 6 % e solução de NaCl 3,5 %) cujos resultados encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Influência da natureza da fase aquosa na solubilização da borra de petróleo com o cotensoativo n-butanol, 30 min, temperatura de 27 °C

SME	Tensoativo	Fase aquosa	Eficiência de solubilização (%)
			30min
A	Unitol L90	ADT	92,60 ± 1,55
D	Unitol L90	HCl 6 %	93,06 ± 2,37
F	Unitol L90	NaCl 3,5 %	85,17 ± 1,33
G	Renex NP110	ADT	91,40 ± 1,62
J	Renex NP110	HCl 6 %	94,98 ± 3,81
L	Renex NP110	NaCl 3,5 %	81,30 ± 1,60

Os resultados obtidos mostram que os sistemas SME A e SME G apresentaram eficiências de solubilização de 92,60 % e 91,40 %, os sistemas SME D e SME J de 93,06 % e 94,98 %, SME F e SME L de 85,17 % e 81,30 %. Assim, tanto os sistemas SME A e SME G quanto os SME D e SME J apresentaram eficiências de solubilização semelhantes, mostrando que os dois tensoativos utilizados apresentaram resultados semelhantes de solubilização nas diferentes condições.

Para os sistemas SME F e SME L, as eficiências de solubilização foram reduzidas, sendo a presença de solução salina desfavorável à solubilização da borra do

petróleo. Porém, o estudo deste comportamento é importante devido ao fato de muitas vezes o ambiente apresentar elevados teores salinos. Apesar dos resultados mais baixos que nas outras fases aquosas, a solubilização da borra foi superior a 80 %.

Estudou-se ainda a influência do cotensoativo, álcool isoamílico, com diferentes fases aquosas ADT e HCl 6 % na solubilização da borra de petróleo. Os resultados deste estudo encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Influência da natureza da fase aquosa na solubilização da borra de petróleo com o cotensoativo álcool isoamílico, 30 min, temperatura de 27 °C

SME	Tensoativo	Fase aquosa	Eficiência de solubilização (%)
			30min
C	Unitol L90	ADT	79,72 ± 0,52
E	Unitol L90	HCl 6 %	95,86 ± 0,02
I	Renex NP110	ADT	87,79 ± 2,26
K	Renex NP110	HCl 6 %	96,30 ± 1,26

Dentre os sistemas SME C e SME I com fase aquosa ADT e cotensoativo álcool isoamílico, o sistema que contém o tensoativo Renex NP110 (SME I) apresentou a melhor eficiência de solubilização. Já os sistemas com solução ácida, SME E de 95,86 % e SME K de 96,30 %, apresentaram eficiências semelhantes e superiores, e confirmou-se que o meio aquoso ácido beneficiou a solubilização da borra de petróleo.

4.3.3 Influência da temperatura

Foram realizados testes de estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados (Figura 21), mostrando-se que a maioria dos sistemas permaneceu estável entre 34 °C e 70 °C. Para verificar o efeito da temperatura na solubilização da borra do petróleo, escolheram-se os sistemas SME A, SME D, SME G e SME J para serem aplicados numa temperatura maior que a ambiente, de 42 °C. Esses sistemas se diferenciam pelo tensoativo e pela fase aquosa, e foram os que apresentaram melhores

resultados de solubilização da borra. A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos nesse estudo.

Tabela 21 - Efeito da temperatura na solubilização da borra de petróleo

SME	Tensoativo	Eficiência de solubilização (%)	
		Temperatura ambiente (27 °C)	42 °C
A	Unitol L90	92,60 ± 1,55	89,58
D	Unitol L90	93,06 ± 2,37	93,82
G	Renex NP110	91,40 ± 1,62	91,52
J	Renex NP110	94,98 ± 3,81	93,09

Analisando os dados da Tabela 21, observou-se que a eficiência de solubilização foi semelhante, para os quatro sistemas estudados, independente da temperatura. Contudo, normalmente o aumento da temperatura facilita a solubilização, porém considerando a borra bruta não foi verificado este comportamento, pois na temperatura ambiente foi solubilizado praticamente todo o óleo presente na borra.

Assim, como resultado global de solubilização da borra de petróleo, utilizando sistemas microemulsionados, pode-se concluir que as melhores condições para o processo foram: tempo de 30 min, temperatura ambiente, tensoativos Unitol L90 ou Renex NP110 (respostas semelhantes), cotensoativo n-butanol (cadeia linear, melhor biodegradabilidade), fase aquosa ADT (não favorece corrosão e não diminui a solubilização como no meio salino) e fase oleosa querosene. Assim, os sistemas SME A e SME G foram os melhores sistemas, pois apresentaram eficiências de solubilização da borra bruta de 92,60 % e 91,40 %, respectivamente.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Nesta seção estão apresentados os resultados de dois planejamentos experimentais fatoriais 2^3 , realizados para os dois sistemas microemulsionados

selecionados, SME A e SME G. Estes planejamentos foram efetuados com o intuito de observar a influência de alguns parâmetros dos sistemas microemulsionados nas eficiências de solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida, quais sejam: concentração de matéria ativa [C+T], a razão C/T e a concentração da fase oleosa [Fo].

4.4.1 Planejamento fatorial 2³

4.4.1.1 Planejamento fatorial 2³ do SME A

Os resultados experimentais obtidos para o planejamento fatorial 2³, realizados com o SME A, para avaliar a solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida, são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Resultados do planejamento fatorial 2³ para solubilização da borra de petróleo com SME A

Ensaio	[C+T] Unitol L90	C/T But/Untl L90	[Fo] Querosene	[ES] (%)
1	25	0,5 (1:2)	2 %	81,05
2	40	0,5 (1:2)	2 %	81,22
3	25	1 (1:1)	2 %	79,33
4	40	1 (1:1)	2 %	82,08
5	25	0,5 (1:2)	5 %	77,88
6	40	0,5 (1:2)	5 %	83,59
7	25	1 (1:1)	5 %	82,95
8	40	1 (1:1)	5 %	81,86
9	32,5	0,75 (3:4)	3,5 %	82,57
10	32,5	0,75 (3:4)	3,5 %	81,61
11	32,5	0,75 (3:4)	3,5 %	82,09

Observou-se na Tabela 22 que as eficiências foram entre 77 % a 84 %, sendo os pontos centrais com valores médios. Os resultados obtidos no planejamento foram aplicados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações. A Tabela 23 mostra os efeitos das variáveis estudadas. Eles foram calculados considerando 3 tipos de interação entre as variáveis.

Tabela 23 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações na solubilização na borra de petróleo com SME A

Parâmetros	Efeitos	Desvio padrão	P
Média	81,475	0,145	0,001
[C+T]	1,885	0,339	0,031
C/T	0,620	0,339	0,209
[Fo]	0,650	0,339	0,195
[C+T]*C/T	-1,055	0,339	0,090
[C+T]*[Fo]	0,425	0,339	0,337
C/T*[Fo]	1,050	0,339	0,090
[C+T]*C/T*[Fo]	-2,345	0,339	0,020

Analisando os efeitos mostrados na Tabela 23, para o tratamento da borra de petróleo bruta envelhecida, observou-se que a variável concentração de matéria ativa [C+T] e as interações das três variáveis em questão foram as que apresentaram efeito significativo sobre a variável resposta para um intervalo de confiança de 95 %, pois possuem os menores valores de P. Observou-se ainda que a concentração de matéria ativa proporcionou um efeito positivo no processo, ou seja, o aumento favorece a solubilização da borra, enquanto que para a interação das três variáveis o aumento desfavorece o processo.

Desta forma, obteve-se um modelo polinomial através da análise de regressão linear para descrever a variável resposta. O modelo é de primeira ordem para as variáveis (95 % de confiança), representado na Equação 10.

$$\begin{aligned}
 [ES]_1 = & 81,475 (\pm 0,145) + 0,942 (\pm 0,170) [C+T] + 0,310 (\pm 0,170) C/T + 0,325 (\pm 0,170) \\
 & [Fo] - 0,527 (\pm 0,170) [[C+T]*C/T] + 0,212 (\pm 0,170) [[C+T]*[Fo]] + 0,525 (\pm 0,170) \\
 & [C/T*[Fo]] - 1,172 (\pm 0,170) [[C+T]*C/T*[Fo]] \quad (10)
 \end{aligned}$$

Para validar se o modelo empírico é significativo e/ou preditivo realizaram-se a análise de variância (ANOVA – Tabela 24), e o teste F. Como o valor de F_1 calculado foi maior que o F tabelado ($5,203/4,35 > 1$) e o F_2 foi menor que o F tabelado ($6,759/199,5 < 1$), verificou-se que o modelo é significativo e preditivo. Portanto, o modelo obtido pode ser aplicado para prever resultados no domínio de fatores escolhidos.

Tabela 24 - ANOVA para a solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida com SME A

Fonte de variação (FV)	Soma quadrados (SQ)	Graus de liberdade (nGL)	Média quadrada (MQ)	F calculado
Regressão	24,510	7	3,501	F ₁
Resíduos	2,019	3	0,673	5,203
Falta de ajuste	1,558	1	1,558	F ₂
Erro puro	0,461	2	0,231	6,759
Total SS	26,529	10	2,653	
F tabelado (95 % de confiança)				
F tabelado	F _{cal} / F _{tab}		Modelo	
F _{7,3} = 4,35	1,196 (F ₁ /F _{7,3} > 1)		SIGNIFICATIVO	
F _{1,2} = 199,5	0,034 (F ₂ /F _{1,2} < 1)		PREDITIVO	

Através da análise das superfícies de resposta pode-se verificar, na Figura 12, que a razão C/T e a concentração de matéria ativa estão diretamente relacionadas nas eficiências de solubilização. Assim, em altas concentrações de [C+T] os melhores resultados são com razões maiores de C/T, enquanto que em baixas concentrações de [C+T] as melhores eficiências são com razão C/T menores. Os melhores resultados foram na razão C/T = 1 e com [C+T] = 40 %, acima de 82 % de solubilização.

As Figuras 13 e 14 mostraram que a concentração de fase óleo está diretamente relacionada com a concentração [C+T], assim como a [Fo] com a razão C/T. Assim, os melhores resultados são com [Fo] = 5 %, com [C+T] = 40 % e C/T = 1, acima de 84 % de solubilização. Do ponto de vista econômico, nem sempre é mais vantajoso aumentar a proporção de tensoativo, de cotensoativo e de fase óleo, pois o aumento da eficiência apenas de 1 a 2 %, pode não compensar o custo.

Figura 12 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da [C+T] e da razão C/T do SME A

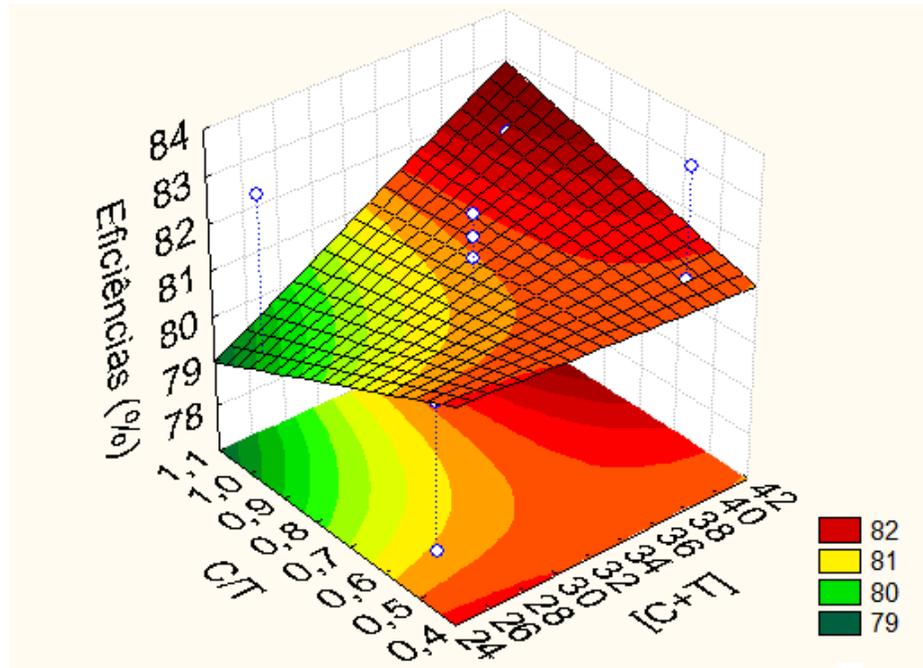


Figura 13 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função [Fo] e da [C+T] do SME A

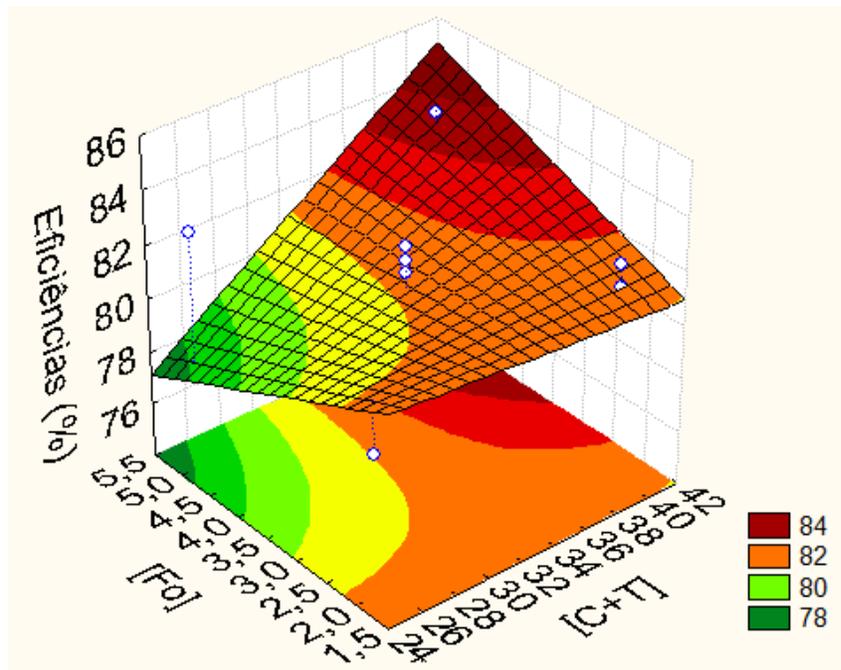
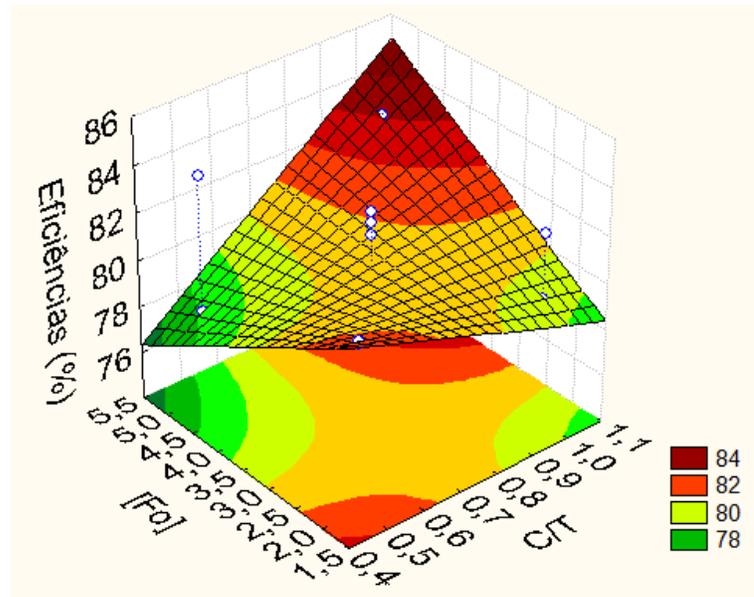


Figura 14 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da [Fo] e da razão C/T do SME A



4.4.1.2 Planejamento fatorial 2^3 do SME G

Os resultados experimentais obtidos para o planejamento fatorial 2^3 , realizados com o SME G, para avaliar a solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Resultados do planejamento fatorial 2^3 para solubilização da borra de petróleo com SME G

Ensaio	[C+T] Renex NP110	C/T But/Rnx	[Fo] Querosene	[ES] %
1	25 %	0,5 (1:2)	2 %	77,07
2	40 %	0,5 (1:2)	2 %	77,25
3	25 %	1 (1:1)	2 %	82,21
4	40 %	1 (1:1)	2 %	80,04
5	25 %	0,5 (1:2)	5 %	82,01
6	40 %	0,5 (1:2)	5 %	82,25
7	25 %	1 (1:1)	5 %	81,01
8	40 %	1 (1:1)	5 %	82,79
9	32,5 %	0,75 (3:4)	3,5 %	81,82
10	32,5 %	0,75 (3:4)	3,5 %	83,37
11	32,5 %	0,75 (3:4)	3,5 %	82,02

Observou-se na Tabela 25 que as eficiências foram entre 77 % a 84 %, sendo os pontos centrais com valores médios. Os resultados obtidos no planejamento foram aplicados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações. A Tabela 26 mostra os efeitos das variáveis estudadas.

Tabela 26 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações na solubilização na borra de petróleo com SME G

Parâmetros	Efeitos	Desvio padrão	P
Média	81,076	0,254	0,001
[C+T]	0,007	0,596	0,991
C/T	1,867	0,596	0,088
[Fo]	2,872	0,596	0,040
[C+T]*C/T	-0,202	0,596	0,766
[C+T]*[Fo]	1,002	0,596	0,235
C/T*[Fo]	-2,097	0,596	0,072
[C+T]*C/T*[Fo]	0,972	0,596	0,244

Analisando os efeitos, mostrados na Tabela 26, para o tratamento da borra de petróleo bruta envelhecida, observa-se que somente uma foi significativa, a concentração de fase oleosa, com o menor valor de P. Nenhuma interação entre as variáveis foram significativas, em um intervalo de confiança de 95 %, ou seja, elas não influenciaram umas sobre as outras para o SME G.

Desta forma, obteve-se um modelo polinomial através da análise de regressão linear para descrever a variável resposta. O modelo é de primeira ordem para as variáveis (95 % de confiança), representado na Equação 11.

$$\begin{aligned}
 [ES]_2 = & 81,076 (\pm 0,254) + 0,004 (\pm 0,298) [C+T] + 0,934 (\pm 0,298) C/T + 1,436 (\pm 0,298) \\
 & [Fo] - 0,101 (\pm 0,298) [[C+T]*C/T] + 0,501 (\pm 0,298) [[C+T]*[Fo]] - 1,049 (\pm 0,298) \\
 & [C/T*[Fo]] + 0,486 (\pm 0,298) [[C+T]*C/T*[Fo]] \quad (11)
 \end{aligned}$$

Para validar se o modelo empírico é significativo e/ou preditivo realizaram-se a análise de variância (ANOVA – Tabela 27), e o teste F. Como o F_1 calculado foi menor que o F tabelado ($1,789/4,35 < 1$) e o F_2 foi menor que o F tabelado ($10,215/199,5 < 1$), verificou-se que o modelo não é significativo, porém é preditivo. Portanto, o modelo obtido pode ser aplicado para prever resultados no domínio de fatores escolhidos.

Tabela 27 - ANOVA para a solubilização da borra de petróleo com SME G

Fonte de Variação (FV)	Soma Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (nGL)	Média Quadrada (MQ)	F calculado
Regressão	36,260	7	5,180	F ₁
Resíduos	8,685	3	2,895	1,789
Falta de ajuste	7,263	1	7,263	F ₂
Erro puro	1,422	2	0,711	10,215
Total SS	44,945	10	4,495	

F tabelado (95 % de confiança)		
F tabelado	Fcal/ Ftab	Modelo
F _{7,3} = 4,35	0,411 (F ₁ /F _{7,3} < 1)	NÃO SIGNIFICATIVO
F _{1,2} = 199,5	0,051 (F ₂ /F _{1,2} < 1)	PREDITIVO

Ao analisar as superfícies de resposta das Figuras 23, 24 e 25, observou-se que a razão C/T e a concentração de fase óleo apresentam os melhores resultados de eficiência quando os seus valores são máximos, ou seja, C/T = 1 e [Fo] = 5 %. A concentração de matéria ativa [C+T] não afeta as eficiências de solubilização, ou seja, do ponto de vista econômico é melhor aplicar menores concentrações.

Figura 15 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da razão C/T e da [C+T] com SME G

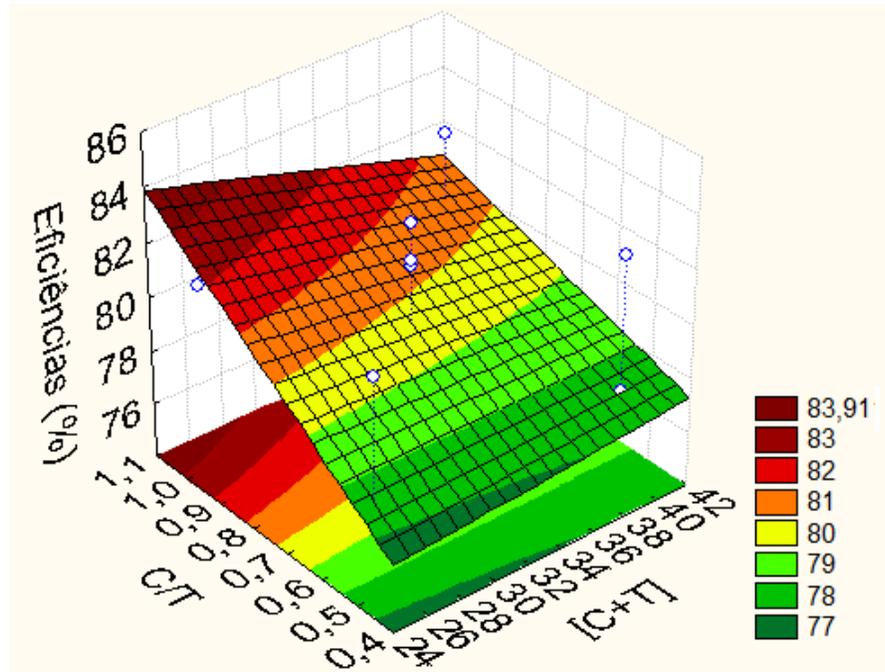


Figura 16 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da [Fo] e da [C+T] com SME G

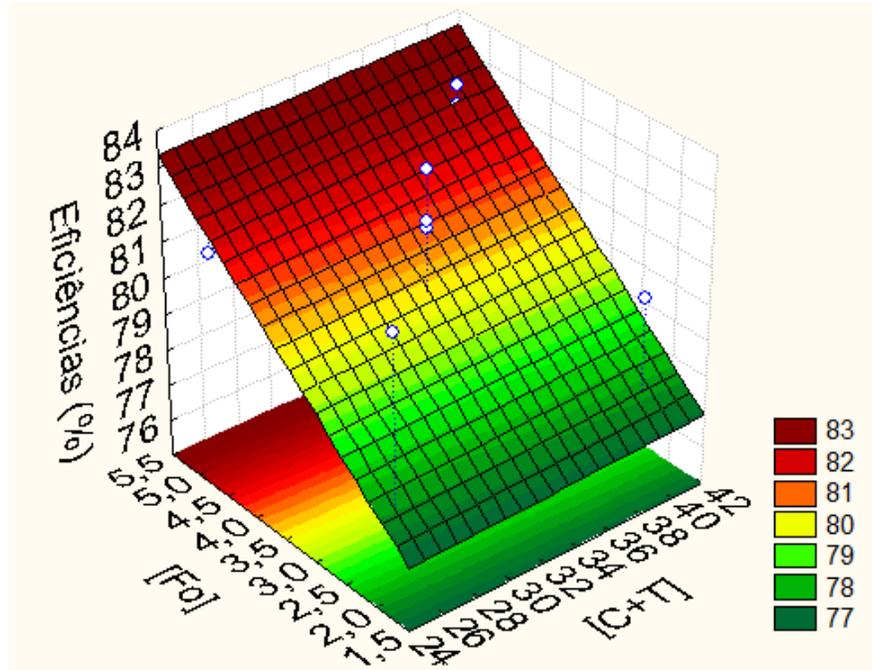
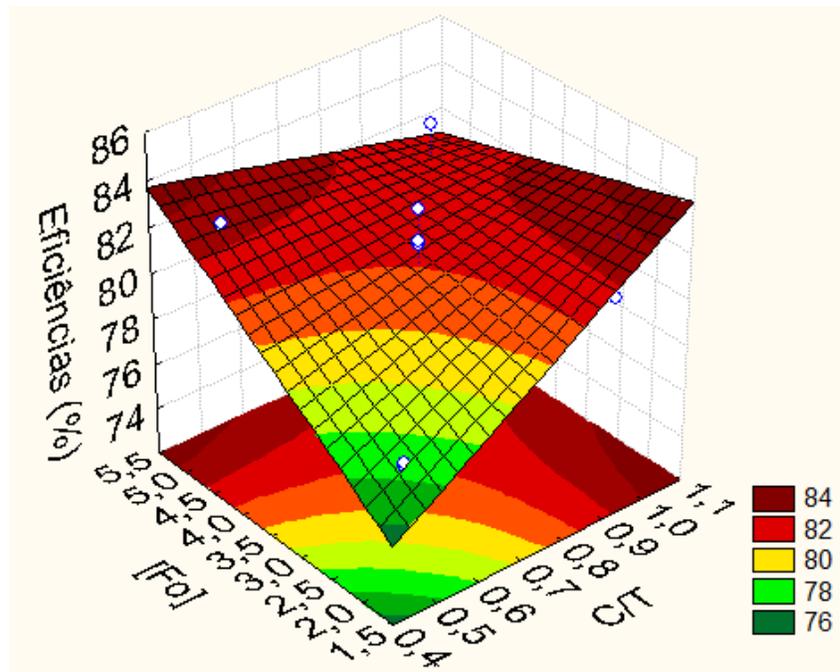


Figura 17 - Superfície de resposta para solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida em função da [Fo] e da razão C/T com SME G



Conhecendo o comportamento das variáveis dentro do domínio estabelecido de 25 % a 40 %, de 2 % a 5 % de F_o , e de razão C/T de 0,5 a 1, pode-se analisar cada superfície de resposta e definir as melhores condições. Comparando os dois planejamentos, os dois sistemas apresentaram eficiências semelhantes, entre 77 % e 84 %, e para ambos a melhor condição foi de razão C/T = 1, $[F_o] = 5$ %, acima de 82 %.

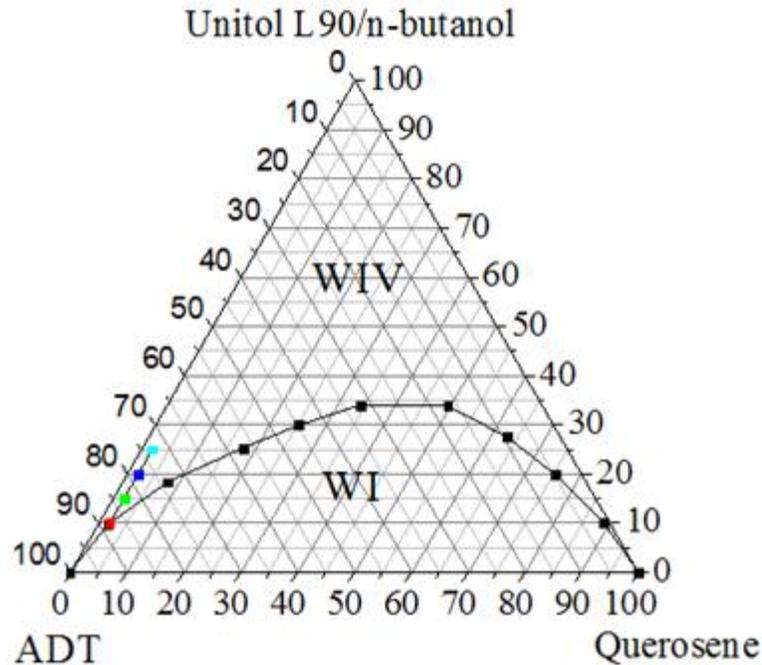
Em relação à concentração de [C+T], o SME A apresentou eficiências melhores quando a combinação de todas as variáveis estão no máximo ($[C+T] = 40$ %, razão C/T = 1, $[F_o] = 5$ %) ou todas nos valores mínimo ($[C+T] = 25$ %, razão C/T = 0,5, $[F_o] = 2$ %), mostrando-se que a interação entre as variáveis afetou o resultado. Para o SME G, observou-se nas superfícies de resposta que a concentração [C+T] não afetou o resultado, sendo as eficiências alteradas ao variar as outras duas variáveis.

4.5 SOLUBILIZAÇÃO DA BORRA DE PETRÓLEO BRUTA ENVELHECIDA E DO ÓLEO EXTRAÍDO

De acordo com as análises estatísticas, como a diminuição dos valores das três variáveis pode afetar positivamente a eficiências de solubilização da borra de petróleo, escolheu-se trabalhar com o SME A. Variou-se assim a concentração de matéria ativa para o menor valor possível na região de Winsor IV, trabalhando com os valores inferiores de razão C/T = 0,5 e $[F_o] = 2$ %, visando minimizar o custo com uma resposta satisfatória.

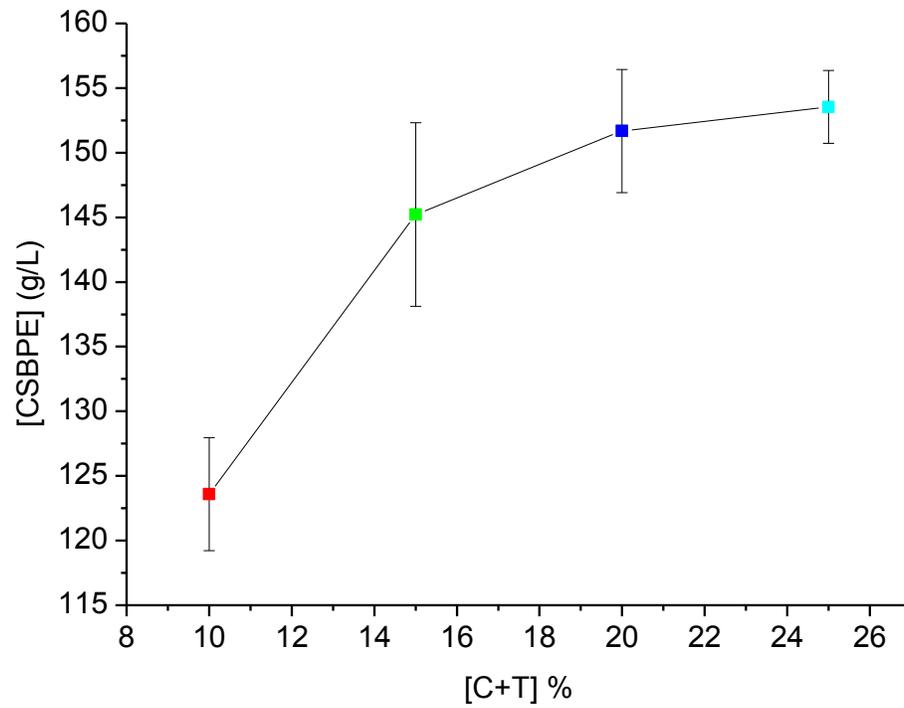
Plotando-se os pontos no diagrama pseudoternário do SME A, ilustrado na Figura 18, observou-se que a menor concentração [C+T] possível na região de Winsor IV é de 10 %, muito próxima à linha limite de transição de fase. Assim, os testes foram realizados a 25 %, 20 %, 15 % e 10 %, para determinar a concentração de óleo da borra de petróleo envelhecida solubilizada ([CSBPE]) em função da concentração de matéria ativa do SME A, como mostrado na Figura 19.

Figura 18 - Diagrama com os pontos selecionados do SME A



Analisando a Figura 19, observou-se que, à medida que se aumenta a concentração de matéria ativa, aumenta-se a concentração solubilizada de borra de petróleo bruta envelhecida. Contudo, ao atingir uma dada concentração de borra solubilizada em função do percentual de [C+T], formou-se um patamar, praticamente não alterando a [CSBPE]. Assim, escolheu-se o melhor ponto com o percentual de 20 % de [C+T], em que aproximadamente 151,7 g/L gramas de borra de petróleo envelhecida é solubilizada por SME A, equivalente a eficiências acima de 73 % de borra de petróleo envelhecida desconsiderando os resíduos sólidos.

Figura 19 - Solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida com variadas [C+T] do SME A



CAPÍTULO V

Conclusões

5 CONCLUSÕES

A realização deste trabalho possibilitou as seguintes conclusões:

- A extração no extrator Soxhlet permitiu quantificar as proporções de água emulsionada, de óleo e de resíduo na borra de petróleo bruta e na borra de petróleo envelhecida, que foi de 38,7 % de água, 44 % de óleo e de 17,3 % de resíduos e de 9,15 % de água, 84,7 % de óleo e de 6,15 % de resíduos, respectivamente.
- O óleo bruto obtido apresentou 13 °API, característico de óleo pesado, o que justifica a precipitação no fundo dos tanques de armazenamento.
- As caracterizações dos resíduos indicaram a presença de minerais provenientes das formações geológicas e de frações pesadas de petróleo.
- A obtenção dos diagramas pseudoternários foi importante para definição dos sistemas microemulsionados na região de Winsor IV em um ponto comum rico em fase aquosa.
- Considerando a aplicação de sistemas microemulsionados na solubilização da borra de petróleo como um tratamento, comprovou-se a eficiência da metodologia e dos sistemas microemulsionados na solubilização de compostos orgânicos emulsionados em água (da borra de petróleo), onde foram obtidas eficiências superiores a 90 % para os melhores sistemas, SME A e SME G.
- Os planejamentos experimentais fatoriais 2^3 da aplicação dos SME A e SME G na solubilização da borra de petróleo bruta envelhecida foram importantes para observar a influência da concentração da matéria ativa, da razão C/T e da

concentração de fase óleo. A análise de variância validaram os modelos empíricos obtidos, classificando-os como preditivos.

- O SME A foi definido como o de melhor resposta para o tratamento da borra de petróleo de fundo de tanque de armazenamento. Em um menor percentual de matéria ativa, de 20 %, obteve-se uma considerável concentração de borra de petróleo bruta envelhecida solubilizada por microemulsão, que foi de 151,7 g/L.

Referências

REFERÊNCIAS

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR ISO 10004**. Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ABDEL, A., ABDUL, R., KAMEL, R. K. e ABDEL-RAUF, M. E. Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p., 2011. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410511001690>> Acesso em: 15 de agosto de 2013.

AL-FUTAISI, A., JAMRAH, A., YAGHI, B. e TAHA, R. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. **Journal of Hazardous Materials**, v.141, p. 557-564, 2007. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406008193>> Acesso em: 13 de agosto de 2011.

ALBUQUERQUE, H. S. **Obtenção e Aplicação de Sistemas Microemulsionados na Recuperação Avançada de Petróleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2008.

ALLINGER, N. L. C., M. P.; JONGH, D. C. de; JOHNSON, S. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro/RJ, Guanabara,1982.

ATTWOOD, D. e FLORENSE, A. T. Surfactant systems: Their chemistry, pharmacy and biology. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.74,(10), p. 1140-1141, 1985. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1002/jps.2600741040>> Acesso em: 19 de agosto de 2011.

AZIM, A.-A. A. A., ABDUL-RAHEIM, A.-R. M., KAMEL, R. K. e ABDEL-RAOUF, M. E. Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p., 2011. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410511001690>> Acesso em: 15 de agosto de 2013.

BARROS NETO, E. L. **Extração de cobre utilizando microemulsões: Otimização e Modelagem**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 1996.

BARROS NETO, E. P., SCARMINIO, I. S. e BRENS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas/SP, Unicamp, 2002.

BAZITO, R. C. **Microemulsão água/óleo: hidrólise de benzoatos de fenila catalisada pelo ânion o-Iodosobenzoato**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 1997.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados a remoção de cor de efluentes têxteis**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2006.

BHATTACHARYYA, J. K. e SHEKDAR, A. V. Treatment and disposal of refinery sludges: Indian scenario. **Waste Management & Research**, v.21, p. 249-261, 2003. Disponível em:<<http://wmr.sagepub.com/content/21/3/249.short>> Acesso em: 29 de agosto de 2011.

BOX , G. E. P. The exploration and exploitation of response surfaces: some considerations and examples. **Biometrics**, v.10, p. 16 - 60, 1954. Disponível em:<<http://www.jstor.org/discover/10.2307/3001663?uid=2&uid=4&sid=21102585195681>> Acesso em: 31 de agosto de 2011.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G. e HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters. An introduction to design , data analysis and model building**. Nova York, Wiley,1978.

BURKERT, J. F. M., MAUGERI, F. e RODRIGUES, M. I. Optimization of extracellular lipase production by *Geotrichum* sp. using factorial design. **Bioresource Technology**, v.91, p. 77 - 84, 2004. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852403001524>> Acesso em: 05 de setembro de 2011.

BURTON, D. J. e RAVISHANKAR, K. **Treatment of Hazardous Petrochemical and Petroleum Waster: Current, New e Emerging Technologies**. New Jersey, Noyes Publications,1989.

BUTTON, S. T. **Metodologia para Planejamento experimental e análise de resultados**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

BUYUKKAMAC, N. e KUCUKSELEK, E. Improvement of dewatering capacity of a petrochemical sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v.144, p. 323–327, 2007. Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406012350>> Acesso em: 19 de setembro de 2011.

CALEMMA, V., IWANSK, P., NALI, M., SCOTTI, R. e MONTANARI, L. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. **Energy & Fuels**, v.9,(2), p. 225-230, 1995. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1021/ef00050a004>> Acesso em: 28 de setembro de 2011.

CAMEOTRA, S. S. e SINGH, P. Bioremediation of oil sludge using crude biosurfactants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.62, p. 274–280, 2008. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830508000322>> Acesso em: 05 de outubro de 2011.

CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.110,(1–2), p. 49-74, 2004. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868604000260>> Acesso em: 07 de outubro de 2012.

CARDOSO, L. C. **Petróleo: do poço ao posto**. Rio de Janeiro, Qualitymark, 2005.

CARRETEIRO, R. P. e BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes e lubrificação industrial**. Rio de Janeiro, Interciência, 2006.

CHIU, Y. C. e KUO, P. R. An empirical correlation between low interfacial tension and micellar size and solubilization for petroleum sulfonates in enhanced oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.152,(3), p. 235-244, 1999. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777579800716X>> Acesso em: 07 de novembro de 2011.

DANTAS NETO, A. A., DANTAS, T. N. C., ROSSI, C. G. F. T., VIANA, F. F. e MELO, K. R. O. Treatment of petroleum sludge using microemulsion systems. SIS – 18th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SURFACTANTS IN SOLUTION, Melbourne, Austrália, 2010.

DANTAS, T. N. C., OLIVEIRA, K. R., DANTAS NETO, A. A. e MOURA, M. C. P. A. The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge. **Water Research**, v.43,(5), p. 1464-1470, 2009. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408006465>> Acesso em: 25 de outubro de 2011.

DANTAS, T. N. D. C., DANTAS NETO, A. A., ROSSI, C. G. F. T., ARAÚJO, D. A. d. G. e GURGEL, A. Use of Microemulsion Systems in the Solubilization of Petroleum Heavy Fractions for the Prevention of Oil Sludge Waste Formation†. **Energy & Fuels**, v.24,(4), p. 2312-2319, 2010. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1021/ef900952y>> Acesso em: 06 de abril de 2013.

DOPAR, M., KUSIC, H. e KOPRIVANAC, N. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE). **Chemical Engineering Journal**, v.173, p. 267 - 279, 2011. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710009009>> Acesso em: 29 de maio de 2013.

DUAN, G.-R., YANG, X.-J., HUANG, G.-H., LU, L.-D. e WANG, X. Water/span80/Triton X-100/n-hexyl alcohol/n-octane microemulsion system and the study of its application for preparing nanosized zirconia. **Materials Letters**, v.60,(13–14), p. 1582-1587, 2006. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X05012061>> Acesso em: 30 de novembro de 2011.

EL-LAITHYI, H. M. Preparation and Physicochemical Characterization of Dioctyl Sodium Sulfosuccinate (Aerosol OT) Microemulsion for Oral Drug Delivery. **AAPS PharmSciTech**, v.4 (1), p. 1-10, 2003. Disponível em:<<http://link.springer.com/article/10.1208%2Fpt040111>> Acesso em: 08 de dezembro de 2011.

EVANS, D. F. e WENNERSTROM, H. **The Colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet**. New York, VHC Publishers,1994.

FARIAS, A. A., SOARES, J. F. e CÉSAR, C. C. **Introdução à Estatística**. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos,1991.

FARIAS, R. F. d. **Introdução à Química do Petróleo**. Rio de Janeiro/RJ, Ciência Moderna Ltda., 2008.

FRIBERG, S. E. **Microemulsions and micelar solutions. Microemulsions teory and practice**. New York, Academic Press, 1977.

GALLENKEMPER, B. e VOGT, U. Reduction of oil in sludges from light petroleum separators. **Waste Management & Research** v.9, p. 293-304, 1991. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0734242X91900194>> Acesso em: 13 de dezembro de 2011.

GALTON, F. Regression towards mediocrity in hereditary stature. **Journal of the Anthropological Institute of Great Britain and Ireland**, v.15, p. 246-263, 1985. Disponível em:<http://www.galton.org/bib/JournalItem.aspx_action=view_id=157> Acesso em: 21 de março de 2012.

GAN, L., GAN, Y., ZHU, C., ZHANG, X. e ZHU, J. Novel microemulsion in situ electrolyte-triggered gelling system for ophthalmic delivery of lipophilic cyclosporine A: In vitro and in vivo results. **International Journal of Pharmaceutics**, v.365,(1–2), p. 143-149, 2009. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517308005474>> Acesso em: 28 de março de 2012.

GOMES, D. A. d. A. **Aplicação de microemulsão ne solubilização de frações pesadas de petróleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009.

GRIFFIN, W. C. *Journal Soc. Cosmetics Chemistry*. v.5 p. 246, 1954. Disponível em:<<http://www.sconline.org/website/index.shtml>> Acesso em: 09 de abril de 2012.

GUOLIN, J., TINGTING, C. e MINGMING, L. Studying oily sludge treatment by thermo chemistry. **Arabian Journal of Chemistry**, p., 2011. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535211001596>> Acesso em: 02 de junho de 2013.

JEAN, D. S., LEE, D. J. e WU, J. C. S. Separation of oil from oily sludge by Freezing and thawing. **Pergamon**, v.33,(7), p. 1756-1759, 1999. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499000056>> Acesso em: 02 de maio de 2012.

JONES, D. S. e PUJADÓ, P. R. **Handbook of Petroleum Processing**. Netherlands, Springer,2006.

JOSEPH, P. J. e JOSEPH, A. Microbial enhanced separation of oil from a petroleum refinery sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p. 522–525, 2009. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408005189>> Acesso em: 08 de maio de 2012.

LANGE, K. R. **Surfactants – A practical handbook**. Munich, Hanser Publishers, 1999.

LAZAR, I., DOBROTA, S., VOICU, A., STEFANESCU, M., SANDULESCU, L. e PETRISOR, I. G. Microbial degradation of waste hydrocarbons in oily sludge from some Romanian oil fields. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.22,(1–3), p. 151-160, 1999. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410598000643>> Acesso em: 25 de maio de 2013.

LEE, K. L. Applications and Use of Microemulsions. **Imperial College London**, p. 6, 2010. Disponível em:<<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1108/1108.2794.pdf>> Acesso em: 13 de junho de 2013.

LEITE, R. H. L. **Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 1995.

LINDMAN, B. e DANIELSSON, I. The definition of microemulsion. v.3 p. 391-392, 1981. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000099&pid=S0004-2749200300030002500003&lng=en> Acesso em: 31 de maio de 2012.

LIU, J., JIANG, X. e HAN, X. Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, p. 1205–1213, 2011. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410013208>> Acesso em: 03 de maio de 2013.

LUCENA, I. L. **Otimização do processo de obtenção de biodiesel através da adsorção de água formada durante a reação de esterificação**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2008.

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

MARIANO, B. M. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro, Interciência, 1971.

MATER, L., SPERB, R. M., MADUREIRA, L. A. S., ROSIN, A. P., CORREA, A. X. R. e RADSTSKI, C. M. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v.B136, p. 967–971, 2006. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940600063X>> Acesso em: 28 de maio de 2012.

MEHTA, S. K. e KAUR, G. **Microemulsions: Thermodynamic and Dynamic Properties**. India, 2011.

MONTGOMERY, D. C. e RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2003.

MOURA, E. F. **Síntese de novos tensoativos aminados derivados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão em aço-carbono**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2002.

MOURA, E. F., WANDERLEY NETO, A. d. O. W., DANTAS, T. N. d. C., SCATENA JÚNIOR, H. e GURGEL, A. Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.340,(1–3), p. 199-207, 2009. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775709001460>> Acesso em: 04 de junho de 2012.

NAGGAR, A. Y. E., SAAD, E. A., KANDIL, A. T. e ELMOHER, H. O. Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. **Journal os Petroleum Technology**, v.1(November), p. 10-19, 2010. Disponível em:<<http://www.amazon.com/books/dp/384338983>> Acesso em: 16 de abril de 2013.

NING, X., WANG, W., HAN, P., H. e LU, X. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, p. 914–917, 2009. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409010206>> Acesso em: 20 de junho de 2012.

PAUL, B. K. e MOULIK, S. P. Uses and applications of microemulsions. **Current science**, v.80(8) p. 990 - 1001, 2001. Disponível em:<http://www.rnasinc.com/fck_files/File/PaulandMoulik2001.pdf> Acesso em: 31 de julho de 2012.

PRINCE, L. M. **In: Emulsions and emulsion technology**. New York, Marcel Dekker,1974.

PRINCE, L. M. **Microemulsions: Theory and Practice**. New York, Academic Press, 1977.

RAMASWAMY, B., KAR, D. D. e DE, S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. **Journal of Environmental Management**, v.85,(1), p. 150-154, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479706002428>> Acesso em: 08 de agosto de 2012.

RAMOS, A. C. d. S. **Asfaltenos em petróleos Brasileiros: Agregados em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, São Paulo/SP, 2001.

REIS, J. C. **Environmental control in petroleum engineering**. Houston, Texas, Gulf Publishing Company, 1996.

ROBB, I. D. **Microemulsion**. New York, Plenum Press, 1982.

ROSSI, C. G. F. T., CASTRO DANTAS, T. N., DANTAS NETO, A. A. e MACIEL, M. A. M. Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra**, v.26, n. 1-2, p. 45-66, 2007b. Disponível em: <<http://www.editora.ufrj.br/revistas/exatas/rce/v26n1-2/45-66.pdf>> Acesso em: 16 de agosto de 2012.

RUZICKA, D. J. e Nordenson, S. Sludge formation in heavy oils, 1990. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001623619090034N>> Acesso em: 31 de agosto de 2012.

SAIKIA, M. S. B., BORA, M. M. e DUTTA, N. N. Oil recovery from refinery sludge. **CHEMCON**, 2003.

SANCHEZ-DOMINGUEZ, M., LIOTTA, L. F., DI CARLO, G., PANTALEO, G., VENEZIA, A. M., SOLANS, C. e BOUTONNET, M. Synthesis of CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, and TiO₂ nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation. **Catalysis Today**, v.158,(1-2), p. 35-43, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058611000361>> Acesso em: 11 de setembro de 2012.

SANTANNA, V. C., CURBELO, F. D. S., DANTAS, T. N. C., DANTAS NETO, A. A., ALBUQUERQUE, H. S. e GARNICA, A. I. C. Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.66,(3-4), p. 117-120, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410509000588>> Acesso em: 02 de outubro de 2012.

SANTOS, C. T. **Preparação e propriedades de microemulsões da cera de carnaúba**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 1994.

SANTOS, R. G. d. Associação de asfaltenos em solução. **Tópico Especiais em Físico-Química de Soluções de Polímeros e Surfactantes**, p. 1 - 9, 2001. Disponível em:<<http://www.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qp433/seminarios/evandro.pdf>> Acesso em: 03 de dezembro de 2012.

SCHORLING, P. C., KESSEL, D. G. e RAHIMIAN, I. Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.152,(1-2), p. 95-102, 1999. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775798006864>> Acesso em: 16 de novembro de 2012.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Reino Unido, Cambridge University Press, 1948.

SCHULMAN, J. H. e FRIEND, J. A. Penetration and complex formation in unimolecular layers. **Kolloid-Zeitschrift**, v.115, p. 67 - 75, 1949.

SCHULMAN, J. H. e RILEY, D. P. X-ray investigation of the structure of transparent oilwater disperse systems I. **Journal of Colloid Science**, v.3 (4), p. 308-405, 1948. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0095852248900245>> Acesso em: 27 de maio de 2013.

SCHULMAN, J. H. e ROBERTS, T. S. Transactions of the Faraday Society. v.42 p. 165, 1976.

SCRIVEN, L. E. **Equilibrium bicontinuous structures. Micelization, solubilization and mecroemulsions**. New York, Plenum Press, 1976.

SHAILUBHAI, K., RAO, N. N. e MODI, V. V. Degradation of Petroleum Industry Oil Sludge by Rhodotorula rubra and Pseudomonas aeruginosa. **Oil & Petrochemical Pollution** **2**, p. 133-136,1985. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143712785904788>> Acesso em: 21 de maio de 2012.

SHIEG, J.-L., LIN, J.-P., CHANG, C.-Y., LEE, D.-J. e W, C.-H. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. **Resources, Conservation and Recycling**, v.39, p. 51- 64, 2003. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344902001209>> Acesso em: 10 de junho de 2013.

SILVA, C. R. S. H. **Estudo de sistemas microemulsionados para aplicação na extração e formulações de própolis.** . Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2001.

SILVA, L. J., SEALOCK, L. J., ELLIOT, D. C. e BAKER, E. G. Petroleum Sludge Treatment. **Wiley Encyclopedia Series in Environmental Science Environ Anal. Remediation**, p. 3686-3695, 1998.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. e KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Brasil, LTC, 2006.

SINTOV, A. C. e BOTNER, S. Transdermal drug delivery using microemulsion and aqueous systems: Influence of skin storage conditions on the in vitro permeability of diclofenac from aqueous vehicle systems. **International Journal of Pharmaceutics**, v.311,(1-2), p. 55-62, 2006. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037851730500843>> Acesso em: 01 de abril de 2013.

SOUSA JUNIOR, C. S. **Tecnologia de Óleos Pesados e Ultrapesados.** Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2008.

SOUZA, P. F. **Novas Alternativas na quebra de emulsão de petróleo: sistema microemulsionados.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 1993.

SPEIGHT, J. G. e OZUM, B. **Petroleum Refining Processes.** New York, Marcel Dekker, 2002.

STOSUR, J. J. G. ENERGY IN THE XXIST CENTURY- UNCONVENTIONAL OIL AND GAS, 2000. Disponível em: <<http://www.planetforlife.com/pdf/GasUnconventionalOiland%20Gas.pdf>> Acesso em: 06 de maio de 2012.

SZEKERES, E., ACOSTA, E., SABATINI, D. A. e HARWELL, J. H. Modeling solubilization of oil mixtures in anionic microemulsions II. Mixtures of polar and non-polar oils. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.294 p. 222 – 233, 2006. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705007526>> Acesso em: 05 de fevereiro de 2013.

SZKLO, A. S. e ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino do Petróleo.** Rio de Janeiro/RJ, Interciência, 2008.

TAHHAN, R. A. e ABU-ATEIH, R. Y. Biodegradation of petroleum industry oily-sludge using Jordanian oil refinery contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.63, p. 1054–1060, 2009. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830509001577>> Acesso em: 17 de fevereiro de 2013.

TAVARES, M. E. E. **Análise do Refino no Brasil: estado e perspectivas - uma análise**. Tese de Doutorado em Ciências em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2005.

TEÓFILO, R. F. e FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamento experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v.29, p. 338 - 350, 2005. Disponível em:<<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n2/28454.pdf>> Acesso em: 01 de março de 2013.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro/RJ, Interciência: Petrobras, 2004.

TOVAR, L. P., MACIEL, M. R. W., GLÁCIAL MARIA FERREIRA PINTO, FILHO, R. M. e GOMES, D. R. Factorial design applied to concentrate bioactive component of *Cymbopogon citratus* essential oil using short path distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v.88, p. 239 - 244, 2010. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876209001907>> Acesso em: 29 de abril de 2013.

TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos 2008.

VALE, T. Y. F. **Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsinados para a recuperação de petróleo**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009.

VASUDEVAN, N. e RAJARAM, P. Bioremediation of oil sludge-contaminated soil. **Environment International**, v.26, p. 409-411, 2001. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412001000204>> Acesso em: 27 de setembro de 2012.

VIANA, F. F. Figuras, imagens e tabelas de própria autoria., Natal/RN, 2013.

WENNERSTROEM, H., SOEDDERMAN, O., OLSSON, U. e LINDMAN, B. Macroemulsions versus microemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.123-124, p. 13-26, 1997. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775796038484>> Acesso em: 01 de setembro de 2011.

WINSOR, P. A. Hydrotrophy, solubilization, and related emulsification processes. VIII. Effect of constitution on amphiphilic properties. **Transactions of the Faraday Society**, v.44 p. 463 - 471, 1948. Disponível em:<<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1948/TF/TF9484400451>> Acesso em: 13 de setembro de 2011.

YAN, N. e MASLIYAH, J. H. Demulsification of solids-stabilized oil-in-water emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.117,(1-2), p. 15-25, 1996. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775796036394>> Acesso em: 12 de maio de 2013.