

Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo

Study of oil sludge characteristics and oil extraction process

Adriana Karla Virgolino Guimarães¹, Osvaldo Chiavone-Filho², Claudio Augusto Oller do Nascimento³, Antonio Carlos Silva Costa Teixeira⁴, Henio Normando de Souza Melo⁵

RESUMO

Nesse trabalho, objetivou-se recuperar o óleo presente na borra oleosa por processo de extração, a fim de reutilizá-lo como combustível. Foram aplicados dois planejamentos experimentais: fatorial fracionado e Doehlert. Através da caracterização da borra oleosa (análises físico-químicas, elementar CHN e S, orgânicas e inorgânicas), constatou-se que a borra oleosa utilizada é constituída de 36,2% de óleo, 16,8% de cinzas, 40% de água e 7% de compostos voláteis. A eficiência média do processo de extração foi 70%. Entretanto, a análise estatística mostrou que o modelo quadrático não se ajustou bem ao processo, devido à complexidade do material estudado. Por outro lado, aplicando-se a modelagem de RNA, o coeficiente de determinação foi de 87,5%, mostrando-se bastante satisfatório.

Palavras-chave: borra oleosa; extração; fatorial 2_{11}^1 ; Doehlert; RNA.

ABSTRACT

This work aimed to recover the oil present in oily sludge by extraction process in order to reuse it as fuel. Two experimental designs were applied: fractional factorial and Doehlert. Through characterization of the oily sludge (physico-chemical analysis, CHN and S elemental, inorganic and organic), it was found that the oily sludge used consists of 36.2% oil, 16.8% ash, 40% water and 7% volatile compounds. The efficiency obtained in the oil extraction process was 70%, in average. However, statistical analysis showed that the quadratic model did not satisfactorily the process due to the complexity of the studied material. By the other hand, applying ANN the coefficient of determination became 87.5% that is quite satisfactory.

Keywords: oil sludge; extraction; factorial 2_{11}^1 ; Doehlert; ANN.

INTRODUÇÃO

Durante a estocagem, transporte e refino do petróleo, quantidades consideráveis de borra oleosa são geradas, tornando-se um grande problema que assola a indústria do petróleo, afirmam Chang *et al.* (2000).

A borra oleosa é uma complexa mistura constituída tipicamente por óleo (30-50%), água (30-50%) e sólidos (10-12%) com variada composição (ZHENG *et al.*, 2012) dificultando o seu reaproveitamento, além de conferir-lhe significativa recalcitrância (URURAHY; PEREIRA Jr.; MARINS, 1998; MANSUROV; ONGARBAEV; TULEUTAEV, 2001; CRIVELARO *et al.*, 2010).

Em 2013, a Petrobras produziu 2,1 milhões de barris de petróleo por dia (bpd) (PETROBRAS, 2014). Estima-se que o volume de borra gerado sobre essa carga refinada seja em torno de 2.940 t.dia⁻¹. Com a

expansão das refinarias no Brasil e o pré-sal nas próximas duas décadas, esse volume pode chegar a 8.190 t.dia⁻¹.

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

Com as inovações tecnológicas, a reutilização do resíduo oleoso tem contribuído para a redução desse passivo, beneficiando ao próprio setor industrial com a diminuição dos custos energéticos e mitigação dos impactos ambientais.

¹Doutoranda pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) - Natal (RN), Brasil.

²PhD. em Engenharia Química pela Universidade Técnica da Dinamarca (DTU), Dinamarca.

³PhD. em Engenharia Química pela Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíça.

⁴PhD. em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo (SP), Brasil.

⁵Doutor em Genie de L'environment pelo Institut National Des Sciences Appliquees, INSA, França.

Endereço para correspondência: Adriana Karla Virgolino Guimarães - Rua Engenheiro José Rocha, 3.405 - Candelária - 59065-260 - Natal (RN), Brasil - E-mail: adrianaKarla@hotmail.com

Fonte de financiamento: CAPES, ANP- PRH 14, PROCAD

Recebido: 21/08/14 - **Aceito:** 21/07/15 - **Reg. ABES:** 139564

O objetivo deste trabalho foi recuperar o óleo da borra por extração com solvente, e, a partir da caracterização do resíduo (borra, óleo e extrato), sugerir possíveis rotas de destinação e aplicação tecnológica.

METODOLOGIA

O estudo foi desenvolvido com borra oleosa proveniente da sedimentação nos fundos de tanque de armazenamento de petróleo da Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão (RPBC), no estado de São Paulo, pertencente à Petrobras.

Foram amostrados 20 L do resíduo oleoso e mantidos sobre refrigeração, conforme ABNT NBR 10007 (2004).

Caracterização da borra oleosa

Parâmetros físico-químicos

O Ponto de Fulgor (PF) foi determinado pelo método de vaso aberto Cleveland ASTM D 92 (ASTM, 1997) e o Poder Calorífico Superior a volume constante (PCS_{vctc}) por bomba calorimétrica ASTM D 240 (ASTM, 1999). Os dois parâmetros foram aplicados à borra bruta e ao óleo obtido na extração.

O pH da borra oleosa foi medido através do pHmetro portátil QUIMIS (modelo Q-400BD) com eletrodo combinado de vidro (Ag-AgCl).

O teor de água livre (umidade) na borra oleosa foi obtido pelo método titulométrico Karl Fischer (Metrohn 785 KF Tritino), baseado na norma ASTM E 203 (ASTM, 2001).

A densidade do óleo ($g.cm^{-3}$) extraído foi determinada através do densímetro DMA 4500 Anton Paar. A classificação do óleo obteve-se através do °API (ANP, 2015).

Análise elementar orgânica - Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre

O conteúdo de matéria elementar orgânica em termos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) foram analisados através do equipamento LECO CHN 1000 Analyser. A investigação ocorreu nas amostras oriundas dos ensaios de: teor de cinzas e processo de extração (resíduo e óleo).

Características orgânicas

Os parâmetros Hidrocarbonetos Total de Petróleo (HTP's) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) foram analisados por cromatografia gasosa (GC-17A da Shimadzu), com controle eletrônico de fluxo (AOC-20i-Shimadzu), detectores de ionização de chama (FID) e massa (interface GCMS-QP5050A). As bases de dados usadas para comparação de espectros de massa foram as da NIST (*National Institute of Standards and Technology*) de 1990, com 60 mil espectros.

A identificação de HPA's nas amostras de óleo foi realizada solubilizando-as em n-hexano, enquanto a borra oleosa e o extrato em dissulfeto de carbono. No caso dos HTP's, apenas as amostras de óleo e extrato diluídas em dissulfeto de carbono foram investigadas, devido à limitação cromatográfica.

Considerando-se as especificações técnicas das colunas, dois métodos foram criados:

1. método óleo, aplicado à borra oleosa e ao óleo recuperado;
2. método resíduo, atribuído ao extrato.

Entre cada amostragem, intercalou-se uma amostra *em branco* (solvente). Adotou-se este procedimento aos dois parâmetros HPA e HTP.

O volume de amostra injetado no cromatógrafo, para ambas as colunas, foi 1 μ L com divisão de fluxo 10:1.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

A coluna utilizada foi a DB-5ms da J&W Scientific (5% fenil - 95% metilpolisiloxano), 30 m x 0,25 mm Di x 0,25 μ m de espessura da fase estacionária.

Para o óleo e a borra, a temperatura de injeção foi 320°C e temperatura da interface 325°C. A temperatura inicial do forno foi 60°C (8 min) com incremento de 4°C.min⁻¹ até atingir 300°C (5 min) passando para a segunda rampa de 30°C.min⁻¹ até alcançar 320°C (5 min) para detecção de algum produto residual retido na coluna. O tempo programado para cada ensaio foi 60 minutos. No caso do resíduo, a amostra foi injetada na coluna à temperatura de 345°C e temperatura de interface 325°C. A temperatura inicial do forno foi de 100°C (2 min), recebendo um incremento de 10°C.min⁻¹ até atingir 320°C mantendo-se fixa até completar 24 minutos.

Hidrocarbonetos Total de Petróleo

Utilizou-se a coluna DB-TPH da J&W Scientific, com 30 m x 0,32 mm Di x 0,25 μ m de espessura da fase estacionária.

A amostra foi inserida no cromatógrafo a temperatura de 320°C (injeção e interface). A temperatura inicial do forno foi 100°C (2 min), elevando-se 4°C.min⁻¹ até alcançar 300°C (5 min) para realizar uma nova rampa de 25°C.min⁻¹ até atingir 310°C (3 min). A duração de cada experimento foi de 60 minutos para amostras do óleo. Para as amostras do extrato, foi aplicado o método resíduo. A análise ocorreu à temperatura inicial de 100°C, permanecendo neste patamar por 2 minutos e, posteriormente, recebendo um incremento a razão de 10°C.min⁻¹ até alcançar 300°C. O tempo de varredura de cada amostra foi 24 minutos.

Características inorgânicas

Cinzas

A borra de petróleo foi submetida à temperatura de 100°C, durante 10 horas para evaporação inicial do material volátil e água. Posteriormente,

a temperatura foi elevada a cada 100°C com tempo variável em cada patamar, a uma velocidade constante, como mostra a Tabela 1.

A obtenção do teor de cinzas seguiu as orientações da NBR 9842 (ABNT, 2001).

Metais pesados

A determinação dos metais pesados foi investigada nas amostras: borra oleosa, óleo recuperado e extrato. Primeiramente, fez-se a abertura das amostras através do procedimento de lixiviação e digestão das amostras em forno micro-ondas, conforme EPA 3051 (USEPA, 1994). Posteriormente, realizou-se a varredura no espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma de argônio indutivo (ICP-OES), em consonância à EPA 6010B (USEPA, 1996).

Difração de Raios X

As amostras da extração (resíduo e óleo) e cinzas foram analisadas no difratômetro de Raios X, Modelo D5000 com radiação CuK α , tensão de 30 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,05 e tempo por passo de 1 s, com ângulo percorrido de 3° a 65°.

Óleos e graxas

Determinou-se o teor de óleos e graxas (TOG) pelo método analítico (Soxhlet), utilizando o solvente hexano, conforme norma EPA 9071B (USEPA, 1998).

Composição da borra oleosa

A composição da borra oleosa é expressa pela Equação 1.

$$M_{\text{borra}} = M_{\text{óleo}} + M_{\text{água}} + M_{\text{voláteis}} + M_{\text{cinzas}} \quad (1)$$

As frações mássicas dos constituintes da borra foram obtidas pelos parâmetros de teor de água, cinzas e voláteis. Este último, obtido pela fração seca conforme EPA 9071B (USEPA, 1998) calculada pela Equação 2, em que a massa de voláteis e umidade ($m_{\text{borra seca}}$) foi obtida concomitantemente após 12h de secagem da borra oleosa (M_{borra}) na estufa a 105°C.

$$\text{Fração massa seca} = \frac{m_{\text{borra seca}} \text{ (g)}}{M_{\text{borra}} \text{ (g)}} \quad (2)$$

Determinado os percentuais das frações mássicas de cinzas (C), água (A) e voláteis (V), o percentual de óleo na borra foi obtido a partir da Equação 3.

$$\% \text{Óleo} = 100 - \sum (V + A + C) \quad (3)$$

Obtenção do óleo em Extrator

Definição das variáveis

Dos ensaios preliminares, foram selecionadas as variáveis: temperatura, volume de solvente, volume de ácido clorídrico e tempo de extração.

Uma nova bateria de testes foi realizada com as variáveis escolhidas para determinar as condições que melhor se ajustariam ao material estudado, as quais foram vistas com: a massa da borra oleosa (54 g), agitação mecânica (400 rpm) e volume de solvente por batelada (100 mL).

Planejamento experimental

Dois tipos de planejamento foram aplicados: o fatorial fracionado 2^{4-1}_{IV} e o Doehlert. O primeiro, para avaliar a influência das variáveis, e o segundo, para complementar o estudo do anterior, com um número menor de variáveis e, conseqüentemente, de ensaios.

Planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}_{IV}

A partir dos testes preliminares e de estabelecimento das condições de ensaio, determinaram-se os valores de máximo e mínimo das variáveis escolhidas (Tabela 2).

A Tabela 3 apresenta o planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}_{IV} .

Planejamento Doehlert

Com base nos efeitos das quatro variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^{4-1}_{IV} , foram fixadas duas delas no planejamento Doehlert: volume do HCl (3,2 mL) e temperatura (50°C). Variaram-se o volume do solvente e o tempo de extração.

Tabela 1 - Procedimento para obtenção das cinzas a partir da borra oleosa

Rampa	T(°C)	v(°C.min ⁻¹)	t (h)
1	100	5	10
	200	5	5
	300	5	5
2	400	5	1
	500	5	1
	600	5	1
3	700	5	1
	800	5	150
	170	5	1

Tabela 2 - Condições experimentais de máximo e mínimo para as variáveis.

Variáveis		Valores de mínimo	Valores de máximo
		-	+
1	Solvente (mL)	300,0	500,0
2	HCl (mL)	0,8	3,2
3	Temperatura (°C)	30,0	50,0
4	Tempo (h)	0,5	1,0

O número de experimentos do planejamento Doehlert é obtido pela Equação 4.

$$N = k^2 + k + p \tag{4}$$

onde: k é o número de fatores (1 e 4), pc é o número de experimentos no ponto central e N é o número total de experimentos.

Na metodologia Doehlert, para k=2, o pc=3, resultando em um total de 9 ensaios. Dois pontos (1 e 10) do fatorial 2^{4-1}_{IV} foram aproveitados no planejamento Doehlert.

As variáveis normalizadas do volume de solvente e tempo de extração foram calculadas pelas Equações 5 a 7.

$$X_i = \frac{(U_i - U_{oi})}{\Delta U_i} \tag{5}$$

$$U_{oi} = \frac{(U_{i\text{máx}} + U_{i\text{mín}})}{2} \tag{6}$$

$$\Delta U_i = \frac{(U_{i\text{máx}} - U_{i\text{mín}})}{2} \tag{7}$$

onde: U_i são as variáveis selecionadas e codificadas como X_1 (tempo) e X_2 (solvente).

O ponto central foi obtido a partir dos valores de U_i (máximo e mínimo) considerados no planejamento fatorial para as variáveis volume de solvente e tempo. Os ensaios foram realizados de forma aleatorizadas.

A Figura 1 representa a geometria espacial dos 9 ensaios da matriz Doehlert estudada.

A Equação 8 exprime o modelo matemático quadrático de superfície de resposta para a variável dependente Y_j estudada, massa de óleo (acumulada) extraída no processo.

Tabela 3 - Planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}_{IV} .

Nº Exp.	Variáveis				Nº Exp.	Variáveis			
2^{4-1}	1	2	3	4	2^4	1	2	3	4
1	+	+	+	+	1	500	3,2	50	1,0
2	-	+	+	-	10	300	3,2	50	0,5
3	+	-	+	-	11	500	0,8	50	0,5
4	-	-	+	+	4	300	0,8	50	1,0
5	+	+	-	-	13	500	3,2	30	0,5
6	-	+	-	+	6	300	3,2	30	1,0
7	+	-	-	+	7	500	0,8	30	1,0
8	-	-	-	-	16	300	0,8	30	0,5

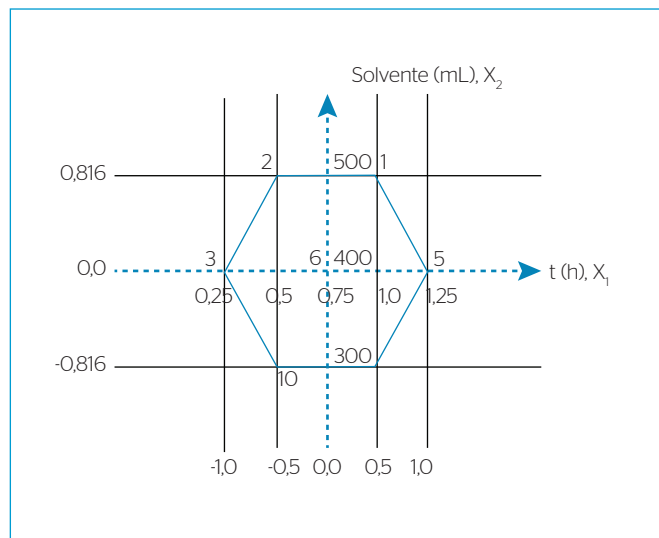


Figura 1 - Geometria espacial da matriz Doehlert com valores codificados e experimentais.

$$Y_j = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{12} X_1 \cdot X_2 \tag{8}$$

onde: b_0 é o valor médio das respostas medidas, b_i é o efeito principal da variável codificada X_i , b_{ii} representa o efeito quadrático da variável X_i e X_k .

Rede Neural Artificial (RNA)

A aplicação das redes neurais artificiais para obtenção de um modelo matemático ajustado foi feita através do programa computacional Fortran.

O treinamento (aprendizado) da rede neural foi realizado a partir dos dados experimentais obtidos nos planejamentos fatorial fracionado e Doehlert.

A estrutura da Rede Neural Artificial (RNA) teve quatro neurônios de entrada (temperatura, volume de ácido clorídrico, volume de solvente acumulado e tempo de batelada), uma bias, um neurônio na camada de saída, que corresponde à variável y (fração acumulada de massa de óleo recuperado na extração). O número de neurônios na camada oculta variou de dois a oito neurônios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da borra oleosa

Análise dos parâmetros físico-químicos

O PF do óleo extraído foi aproximadamente 117°C. De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), este, para ser inflamável, deve ter PF<60°C. Tal característica possibilita o reciclo do óleo em correntes do processo de refino.

A presença expressiva de água na borra oleosa (40%) impediu a formação de vapor-ar comburentemente suficientemente favorável para propagação da chama.

O PCS_{vete} da borra e do óleo foi 3.229,25 e 10.548,55 kcal.kg⁻¹, respectivamente. Estes resultados indicam que tanto a borra quanto o óleo são comburentes, possibilitando utilizá-los em tratamentos térmicos (condição mínima PC>2.500 kcal.kg⁻¹ – HENRIQUES *et al.*, 2013).

O valor médio do pH na borra foi 6,80 (±0,0512), mostrando-se dentro do intervalo (2≤pH≤12,5) que classifica-o como não corrosivo, segundo NBR 10004 (ABNT, 2004). Este fato pode ser justificado pela preservação das amostras em frascos de vidro.

O óleo recuperado da borra oleosa apresentou 18,5 °API, o qual está no intervalo de classificação (>10 a 22 °API, – REFINERÍA BALBOA, 2007) de óleos pesados.

Análise elementar orgânica

O teor de Carbono no resíduo⁽²⁾ (22,11%) pode ser justificado pela fração pesada de petróleo não extraível em n-hexano ou nas condições de temperaturas estudadas no processo. Entretanto, não quer dizer que a extração tenha sido ineficiente, conforme evidenciado na Tabela 4 pelo teor de carbono no óleo recuperado (87,66%).

O teor de enxofre na amostra de resíduo apresentou índice sensivelmente superior ao considerado para óleo combustível (OC), conforme Portaria ANP 80 (ANP, 1999), a qual afirma que o teor máximo de enxofre no OC deve ser 2,5% em massa, podendo este ser ultrapassado até o limite de 4% em massa, caso as emissões produzidas atendam aos limites estabelecidos pelo órgão ambiental da jurisdição. Tomando-se a Portaria ANP 80 como referência, alerta-se para o risco de emissões de SO_x acima desses limites se tal resíduo for submetido a processos térmicos de tratamento como co-processamento em fornos de cimento ou cerâmica.

Com relação à amostra de cinzas, esse percentual de enxofre se mostrou mais elevado oferecendo risco maior de emissões de SO_x se submetido aos processos térmicos.

Tabela 4 – Teores de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) nas amostras.

AMOSTRAS	%C _{total}	%H _{total}	%N _{total}	%S _{total}
Cinzas ¹	0,092	<0,004	<0,170	9,550
Resíduo ²	22,110	2,450	<0,170	4,260
Óleo ³	87,660	10,760	0,358	n.a.
*SDO-1 obtido	9,520	1,490	0,324	5,640
*SDO-1 recomendado	9,950 ± 0,440	1,340 ± 0,060	0,347 ± 0,043	5,350 ± 0,440

*Material (sedimento rico em matéria orgânica) de referência da *United States Geological Survey*; C: Carbono; H: Hidrogênio; N: Nitrogênio; S: Enxofre; n.a.: não analisado.

Análise das características orgânicas

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Hidrocarbonetos Total de Petróleo

Com base nas análises cromatográficas realizadas para ambos os parâmetros (HPA e HTP), observou-se a presença de centenas de componentes nas amostras da borra e óleo recuperado, dentre as quais se encontram as substâncias de maior índice de similaridade com a biblioteca do GCSM/NIST, como: Etil benzeno, 1,2,4-Trimetil-benzeno, Naftaleno, p-xileno, 1-etilideno-1H- indeno, 2,3-dimetil-Undecano, 1-metil-Naftaleno, antraceno e fenantreno.

Os principais hidrocarbonetos identificados são de ampla utilização na indústria petroquímica para a fabricação de plásticos, borrachas sintéticas, nylons e outros produtos utilizados na indústria bélica, afirma Aires (2002).

Com relação às amostras do extrato, os cromatogramas não apontaram a presença de compostos (Figura 2) pelo método resíduo. Entretanto, frações muito pesadas do petróleo podem ainda estar presentes no resíduo, que tem ponto de ebulição superior à temperatura de injeção, tornando-se insuficiente para se volatilizarem devido à limitação cromatográfica.

Comportamento análogo foi observado no parâmetro TPH para as amostras de óleo recuperado e extrato.

A legislação brasileira não apresenta limites para a presença de TPH's e PAH's em borra oleosa, diretamente, oriunda de fundos de tanque de petróleo. A NBR 10004 (ABNT, 2004) faz menção aos constituintes perigosos de algumas fontes geradoras da indústria do petróleo que são provenientes do processo de refino, óleo, e coqueificação.

Com relação às concentrações dos compostos orgânicos identificados, far-se-ia necessário ter os padrões internos de tais compostos para avaliar se estariam dentro dos limites permitidos pela norma EPA 540/R-95/128 (USEPA, 1996).

Análise das características inorgânicas

Cinzas

Para 16,60 g de borra oleosa, em média, o teor de cinzas apresentou um percentual de 16,83% de massa final, confirmando que a borra é constituída, predominantemente, de material orgânico, sendo esta uma condição favorável para o tratamento térmico.

Metais pesados

Através da varredura no ICP-OES, identificaram-se traços de alguns elementos químicos como: magnésio (Mg), cálcio (Ca), sódio (Na), potássio (K), fósforo (P), enxofre (S), titânio (Ti), boro (B), antimônio (Sb) e ferro (Fe). Entretanto, notaram-se concentrações elevadas para os metais destacados na Tabela 5.

Naturalmente os teores de metais pesados no solo são provenientes do intemperismo de rochas primárias, secundárias (REZENDE, 2005; FICARIS & MOREIRA, 2004) e outras fontes externas naturais como erupção vulcânica. No entanto, muito desses metais pesados advém do petróleo, e, por esta razão, são identificados na borra oleosa. Dentre esses, merecem especial atenção o chumbo (Pb), o cromo (Cr), o manganês (Mn), o selênio (Se) e o arsênio (As), por serem altamente tóxicos. Os efeitos acumulativos de esses metais pesados oferecem sérios riscos à saúde do homem e ao meio ambiente. O alumínio (Al) não é um elemento intrinsecamente ligado ao petróleo, mas normalmente encontra-se no solo, em minérios, na forma de alumina (Al_2O_3). Esta é uma possível explicação para a acentuada presença do elemento químico nas amostras analisadas.

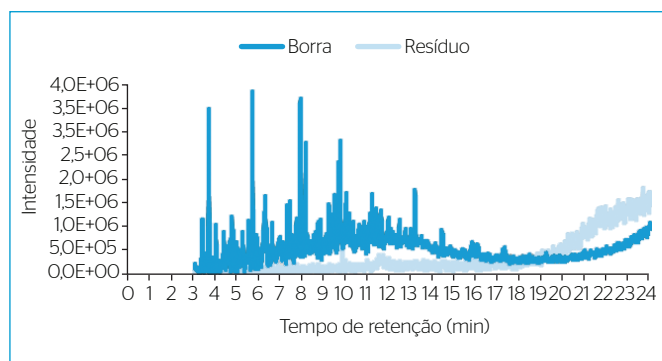


Figura 2 - Comparativo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (método resíduo) na borra e extrato.

Tabela 5 - Metais pesados nas amostras.

Metais	Amostras (mg.kg ⁻¹)		
	Extrato	Borra	Óleo
Al	5.754,000	658,000	<0,082
V	30,600	4,770	<0,044
Cr	634,000	98,600	<0,025
Mn	674,000	133,000	<0,018
Co	69,800	11,700	<0,012
Ni	36,800	6,910	<0,018
Cu	907,000	161,000	1,100
Zn	610,000	94,800	1,000
As	101,000	19,600	<0,067
Se	525,000	81,100	<0,074
Mo	18,000	2,890	<0,009
Ag	4,150	0,600	<0,014
Cd	13,500	2,080	<0,005
Sn	61,6000	18,500	46,000
Ba	1.160,000	22,700	3,540
Pb	466,000	126,000	208,000

Dentre todos os metais identificados, o Pb foi o elemento de maior concentração na amostra de óleo analisada, indicando que sua utilização em co-processamento, por exemplo, pode acarretar em emissões para a atmosfera, uma vez que se trata de um metal semivolátil. Em caso de outras aplicações, como incorporação em materiais refratários, testes de lixiviação e solubilização se fazem necessários para garantir que os metais não sejam carregados para o meio ambiente.

Difração de Raios X

A análise mineralógica por difração de raios-x revelou a presença de alguns minerais nas amostras de cinzas⁽¹⁾ e extrato⁽²⁾. Na primeira, Anidrita ($CaSO_4$) e Hematita (Fe_2O_3), ambos com 50%, e 37,5% de Wollastonita ($CaSiO_3$). Na segunda, compostos com 50% de Calcita ($CaCO_3$) e Quartzo (SiO_2), concomitantemente. Estes compostos são provenientes de materiais rochosos.

Óleos e graxas

O TOG (médio) obtido através do método EPA 9071B (USEPA, 1998) (soxhlet) foi 24,2% ($\pm 1,13$) em 6,0691g (desvio padrão $\pm 0,07$) (média) de borra. A concentração do óleo encontrou-se dentro da faixa (240.000 a 320.000 mg.kg⁻¹) mencionada na norma.

Determinação da composição da borra oleosa

Mediante os ensaios, obtiveram-se as percentagens mássicas dos constituintes da borra oleosa com seus respectivos desvios padrões: 7% ($\pm 0,0045$) correspondem à massa de voláteis, 40% ($\pm 11,969$) de umidade e 16,8% ($\pm 0,0047$) de cinzas.

Pelo balanço mássico (Equação 3), obteve-se 36,2%, correspondente à fração de óleo presente na borra.

Análise dos planejamentos experimentais

Fatorial fracionado 2^{4-1}_{IV}

Os experimentos do planejamento fatorial fracionado de resolução quatro mostraram que as variáveis volume de solvente e tempo de extração foram as que apresentaram efeito isolado de maior significância dentre as variáveis independentes (Figura 3). Em meio às interações de dois fatores, destacaram-se os efeitos confundidos entre as interações das variáveis: I [(volume de solvente, tempo) e (volume de ácido, temperatura)] e II [(volume de solvente, temperatura) e (volume de ácido, tempo)].

Vale ressaltar que, embora a variável temperatura tenha apresentado menor efeito principal como variável independente, quando essa interação com os outros fatores, o efeito combinado dessa com as demais se mostra bastante expressivo, especialmente nas interações I e II.

Comportamento análogo foi observado para a variável volume de ácido. Notou-se que apesar do efeito principal ter sido menor que as interações de dois fatores, ambos os efeitos (principal e combinado), se mostraram relevantes no processo de recuperação de óleo.

Avaliando-se os efeitos das variáveis sobre a massa do resíduo (extrato) através da Figura 4, percebe-se que as variáveis independentes, temperatura e tempo, apresentaram maior efeito principal seguidamente do efeito combinado na interação II.

Quanto ao comportamento apresentado pelas variáveis volume de solvente e volume de ácido, pôde-se observar que a primeira isoladamente não exerce efeito acentuado, mas o mesmo não pode ser afirmado quando se levam em consideração as interações entre dois fatores, que se apresentaram superiores ao efeito principal. De modo similar, ocorreu com a variável volume de ácido.

Doehlert

Os coeficientes do modelo quadrático de superfície de resposta da matriz Doehlert foram estimados em função das variáveis normalizadas (X_1 e X_2) para a resposta da massa de óleo (em gramas) obtida no processo de extração (Y_1) representada pelo modelo da Equação 9.

$$Y_1 = 14,1867 - 0,019X_1 + 0,403248X_2 - 0,5952(X_1)^2 + 0,565288(X_2)^2 - 0,493995X_1 \cdot X_2 \tag{9}$$

A Figura 5 representa a superfície de resposta correspondente ao modelo quadrático (Equação 9).

Foi evidenciado pela superfície de resposta que a menor quantidade de óleo recuperado ocorre nos pontos de mínimo das variáveis independentes tempo e volume de solvente, as quais fazem alusão aos respectivos valores codificados, -1 e -0,816. Para a melhor recuperação do óleo, verifica-se que esta incide nas condições experimentais de volume de solvente máximo (de valor codificado +0,816) e região próxima do ponto central da variável tempo, demonstrando que pode-se operar com tempo inferior à condição máxima estimada (de valor codificado +1).

Os valores estatísticos foram estimados em intervalos de confiança de 95% e avaliados através da análise de significância e de correlação conforme o modelo quadrático expresso pela Equação 9.

O coeficiente de determinação (R^2) foi de 60,6%, indicando a variabilidade da massa de óleo obtida no processo de extração. Isso implica que o modelo ajustado não se mostrou satisfatório ao processo. Uma das razões para tal resultado está diretamente relacionada à complexidade do material estudado, devido à sua heterogeneidade, que dificulta a obtenção de pesagens uniformes.

Considerações gerais dos planejamentos

Face aos resultados obtidos nos ensaios dos planejamentos (fatorial fracionado e Doehlert) e estudo estatístico, fez-se uma análise do conjunto de todos os ensaios realizados considerando cada batelada como se fosse um experimento. Para tanto, apenas a massa de óleo obtida na extração, o volume de solvente e o tempo foram acumulados a cada

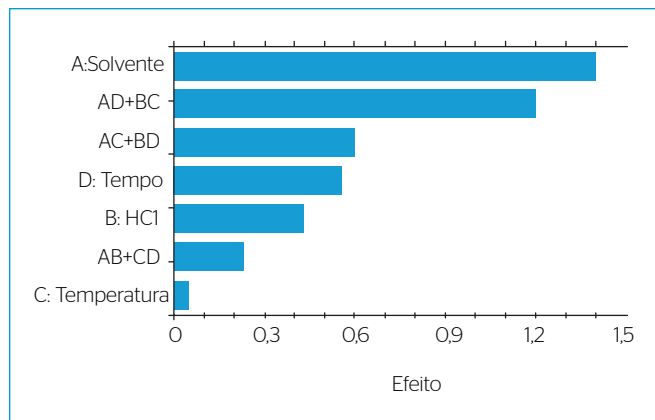


Figura 3 - Diagrama de Pareto representando o efeito das variáveis isoladas e confundidas para o óleo.

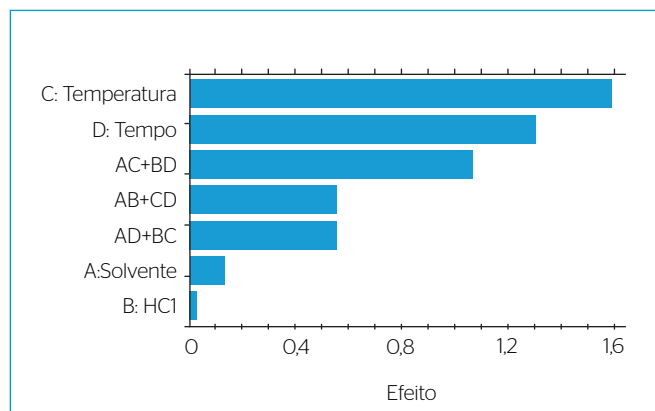


Figura 4 - Diagrama de Pareto representando o efeito das variáveis isoladas e confundidas para o extrato.

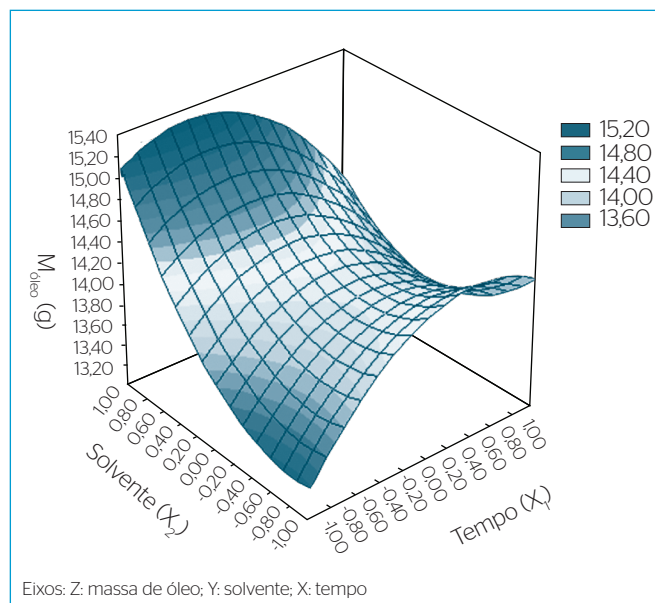


Figura 5 - Superfície de resposta gerada a partir do modelo quadrático.

batelada. Essa análise foi realizada para visualizar, graficamente, o comportamento dos pontos. A Figura 6 ilustra a distribuição pontual para cada condição experimental planejada.

Percebe-se que os pontos destacados referem-se a uma região assintota, confirmando a interpretação estatística e, ao mesmo tempo, justificando o valor baixo do coeficiente de determinação.

Aplicação da Rede Neural Artificial

Os dados de entrada para RNA envolveram 64 resultados (oriundos dos planejamentos experimentais). Destes, foram selecionados 48 resultados para os dados do aprendizado e 16 para o teste da rede neural. A variável de saída (resposta) foi representada para geração do modelo em termos de fração acumulada de óleo recuperado.

Análise do teste de consistência gerado pela RNA

A Tabela 6 apresenta o número de neurônios, o número de parâmetros e a correlação linear dos dados do treinamento e teste para cada conformação da RNA gerada.

Verificou-se que, a partir de 4 neurônios na camada oculta, os coeficientes de determinação (R^2) indicaram uma sensível melhora no ajuste dos dados calculados e experimentais, exceto para 5 neurônios, que não corresponderam de forma satisfatória para os valores do teste.

Diagramas de dispersão para comparação dos valores (calculados e experimentais) gerados pela RNA indicaram que para o número de 4 neurônios (Figura 7), os dados se mostraram menos dispersos

($R^2=0,866$), comparados ao teste com 2 neurônios ($R^2=0,809$). Embora entre as configurações de 4 e 6 neurônios ($R^2=0,868$) na camada oculta, praticamente não houve diferença, foi escolhida a aplicação com 4 neurônios, visto que o uso de muitos neurônios na camada oculta diminui a flexibilidade da rede, gerando um modelo que superestima o sistema.

Pela análise dos desvios do Teste e Treinamento com 10.000 apresentações, verificou-se que com 2.150 apresentações tinha-se um número suficiente para representar o sistema no domínio estudado. Considerando as 2.150 apresentações, testou-se novamente a consistência dos resultados gerados pela RNA para a variável de saída. A dispersão dos dados é apresentada pela Figura 8, a partir dos valores calculados em função dos resultados obtidos nos experimentos, para confrontar com os dados selecionados do treinamento e teste. Os coeficientes de determinação para as 2.150 interações foram 0,875 (treinamento), 0,891

Tabela 6 – Dados obtidos em cada configuração testada na Rede Neural Artificial com 10.000 apresentações.

Nº Neurônios	Nº Parâmetros		Coeficiente de determinação (R^2)	
	Camada oculta	Camada saída	Treinamento	Teste
2	10	3	0,863	0,847
4	20	5	0,908	0,884
5	25	6	0,945	0,754
6	30	7	0,933	0,862

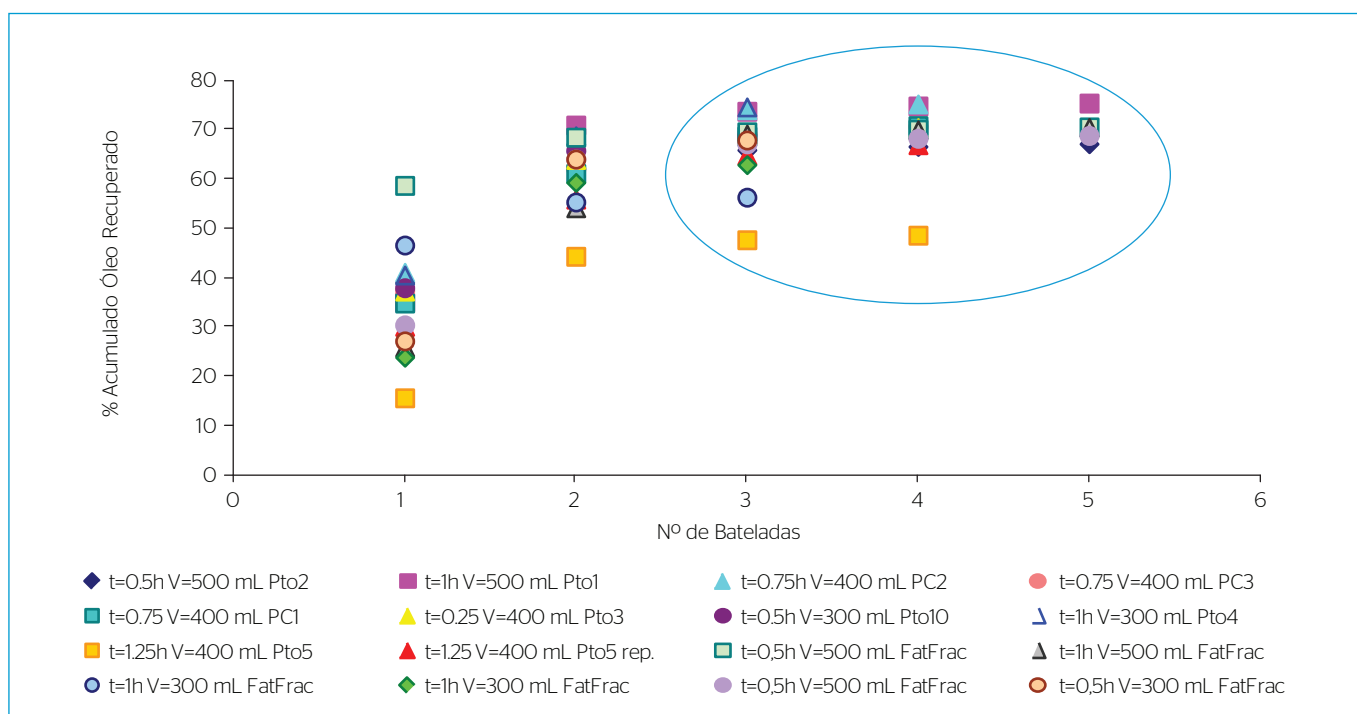


Figura 6 – Representação do percentual acumulado de óleo recuperado por batelada em todos os ensaios.

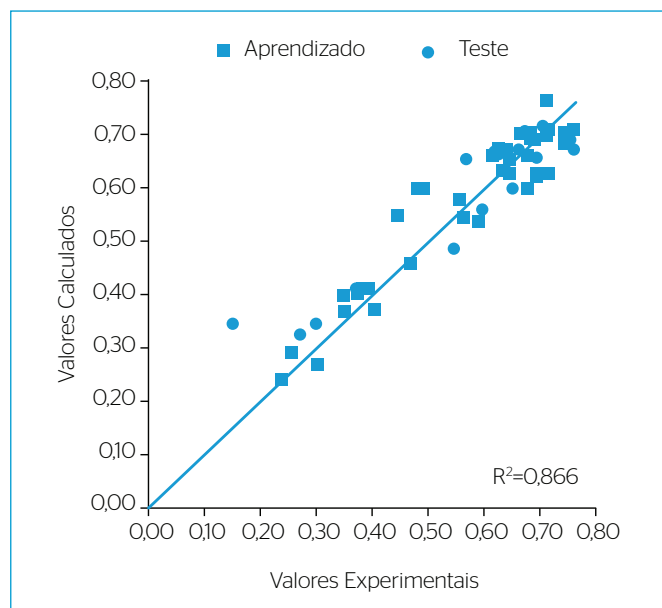


Figura 7 - Diagrama de dispersão dos $V_{\text{experimentais}}$ e $V_{\text{calculados}}$ da $f_{\text{acum. óleo recuperado}}$ para 4 neurônios.

(teste) e 0,807 para o total de 64 resultados (experimentais), indicando que os pontos se mostraram um pouco mais dispersos.

Apesar de ter sido mais baixo que o obtido anteriormente, ainda é considerado um bom coeficiente de correlação, tendo-se em vista a complexidade do sistema.

CONCLUSÕES

O processo de extração apresentou eficiência (média) de 70%, demonstrando através dos planejamentos aplicados que o volume total de 400 mL de solvente e o tempo de 45 min por batelada são suficientes para obtenção do óleo. Comparado a outros autores, como Zubaidy e Abouelnasr (2010), que obtiveram apenas 39% de recuperação com solvente de metil-etil-cetona e 32% com LPG condensado, a recuperação do óleo da borra com hexano mostrou-se mais eficiente.

Através da análise de poder calorífico, verificou-se que o óleo tem potencial energético, possibilitando sua aplicação em outros processos térmicos.

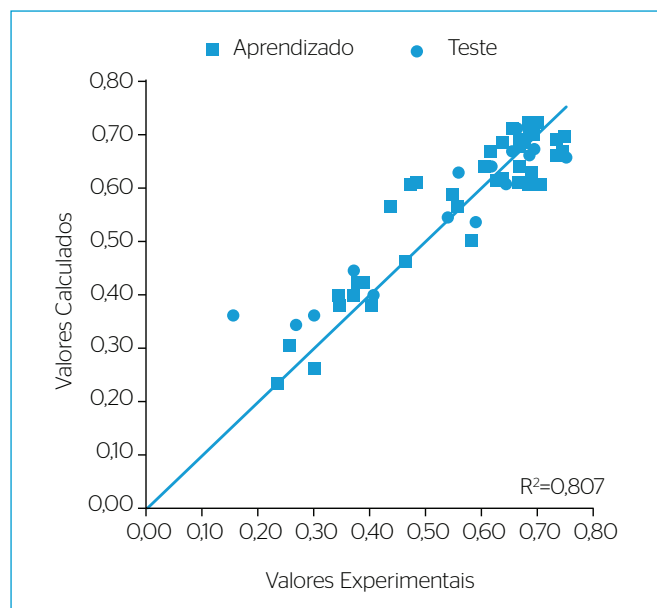


Figura 8 - Diagrama de dispersão dos $V_{\text{experimentais}}$ e $V_{\text{calculados}}$ da $f_{\text{acum. óleo recuperado}}$ para 4 neurônios com 2.150 apresentações.

As análises de HPA e HTP indicaram, em todas as amostras, a presença predominante de naftaleno, antraceno e fenantreno, compostos de alta toxicidade, sendo o tratamento e disposição no solo não recomendados.

Além disso, a mesma observação foi constatada em relação aos metais pesados, visto que estes se volatilizam em elevadas temperaturas, sendo necessário ensaios de lixiviação, no caso do aproveitamento do resíduo para fabricação de material refratário ou encapsulamento e solidificação.

A análise estatística obtida pela modelagem da RNA, indicada pelo coeficiente de determinação (87,5%), evidenciou que o processo estudado pode ser descrito por essa abordagem para fins de projeto e operação do processo de reuso da borra de petróleo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, PROCAD, ANP-PRH 14 pelo suporte financeiro, às instituições USP e UFRN pelo suporte técnico prestado.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. (2004) Coletânea de Resíduos sólidos: NBR's 10004, 10005, 10006 e 10007. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. (2001) Produtos de petróleo - Determinação do Teor de Cinzas: NBR 9842. Rio de Janeiro.

AIRES, J. R. *LTC no manejo de borras de petróleo*. 2002. 125f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental). Instituto de Química,

Departamento de Geoquímica, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

ALVES, M.R.F.V. & HOLANDA, F.S.R. (2005) Reciclagem de borra oleosa através de incorporação em blocos cerâmicos de vedação. *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 3, p. 41-46

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO - ANP. Grau API. Glossário. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=582#g>>. Acesso em: 28 out. 2015.

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO - ANP. (1999) Legislação Federal, Portarias ANP 80, 30 de Abril de 1999. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gatewaydll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/1999/maio/panp%2080%20-%201999.xml>. Acesso em: 28 out. 2015
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS - ASTM. (2001) *ASTM E 203: Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration*. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.01. United States.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS - ASTM. (1997) *ASTM D 92: Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup*. Annual Book of ASTM Standards, v. 05.01. United States.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS - ASTM. (1999) *ASTM D 240: Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*. Annual Book of ASTM Standards, v. 05.01. United States.
- CHANG, C.Y., SHIE, J.L., LIN, J.P., WU, C.H., LEE, D.J., CHANG, C.F. (2000) Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge. *Energy Fuels*, v. 14, n. 5, p. 1176-1183.
- CRIVELARO, S.H.R.; MARIANO, A.P.; FURLAN, L.T.; GONÇALVES, R.A.; SEABRA, P.N.; ANGELIS, D.F. (2010) Evaluation of the use of vinasse as a biostimulation agent for the biodegradation of oily sludge in soil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 53, n. 5, p. 1217-1224.
- FICARIS, M. & MOREIRA, S. (2004) Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raio x por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF). In: *Congresso Brasileiro Águas Subterrâneas*, 13, São Paulo. Anais Eletrônico... Brasil: Águas Subterrâneas, 2004, eISSN 2179-9784. Disponível em: <<http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23308/15401>>. Acesso em: 21 mai. 2014.
- JING, G.; LUAN, M.; CHEN, T. (2011) Prospects for development of oily sludge treatment. *Chemical Technology. Fuels Oil*, v. 47, p. 312-326.
- HENRIQUES JR., M.F.; SCHWOB, M.R.V.; FERREIRA JR., J.A.; TAPIA, R.C. (2013) Manual de conservação de energia na indústria de cerâmica vermelha. Rio de Janeiro: INT. 40 p.
- MANSUROV, Z.A.; ONGARBAEV, E.K.; TULEUTAEV, B.K. (2001) Contamination of soil by crude oil and drilling muds. Use of wastes by production of road construction materials. *Chemistry and Technology of fuels and oils*, v. 37, n. 6, p. 441-442.
- PETROBRAS. [internet] Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>>. Acesso em: 19 ago. 2014.
- REFINERÍA BALBOA. [internet] *Proyecto. Balboa. Refinería del siglo XXI. Selección de los crudos a procesar*. Disponível em: <<http://www.grupoag.es/refineriabalboa/proyecto/balboa.php>>. Acesso em: 2 mar. 2007.
- REZENDE, C.I.O. (2005) *Influência da aplicação do lodo de esgoto (biossólido) sobre a concentração e o estoque de nutrientes na biomassa do sub-bosque, na serapilheira e no solo de um talhão de E.grandis*. 81f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistema) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba,SP.
- URURAHY, A.F.P.; PEREIRA Jr., N.; MARINS, M.D.M. (1998) Desempenho de um bioreator do tipo CSTR no processo de degradação de borra oleosa. Rio de Janeiro. *Boletim Técnico da Petrobras*, n. 41, p. 125-132.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1998) *N-Hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment and solid samples: EPA SW 846-9071B*. Washington. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9071b.pdf>>. Acesso em: 28 out. 2015.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1996) *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: EPA SW 846-6010B*. Washington. Disponível em: <<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-6010B.pdf>>. Acesso em: 28 out. 2015.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1992) *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: EPA SW 846-8100*. Washington. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8100.pdf>>. Acesso em: 28 out. 2015.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1996) *Semivolatile Organic Compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): EPA SW 846-8270C*. Washington. Disponível em: <<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/8270c.pdf>>. Acesso em: 28 out. 2015.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1994) *Microwave assisted acid digestion de sediments, sludges, soils and oils: EPA SW846-3051*. Washington. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 28 out. 2015.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1996) Soil Screening Guidance Technical Background Document - EPA 540/R-95/128. Washington, DC, Office of Solid Waste and Emergency Response. Disponível em: <<http://www.epa.gov/EPAWASTE/1996/May/Day-31/pr-573.html>>. Acesso em: 07 out. 2005.
- ZHANG, J.; LI, J.; THRING, R.W.; HU, X.; SONG, X. (2012) Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. *Journal of Hazardous Materials*, v. 203-204, p. 195-203.
- ZHENG, C.; WANG, M.; WANG, Y.; HUANG, Z.. (2012) Optimization of biosurfactant-mediated oil extraction from oil sludge. *Bioresource Technology*, v. 110, p. 338-342.
- ZUBAIDY, E.A.H. & ABOUENASR, D.M. (2010) Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*. v. 88, p. 318-326.