

Tratamento de rejeito borra de petróleo pela técnica de pirólise com microondas

Claudia Monteiro Paixão, Roberto Vicente e Leandro Goulart de Araujo

cmonteiropaixao@gmail.com, rvicente@ipen.br, lgoulart@alumni.usp.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (SEGRR/IPEN/CNEN)

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo, SP

1. Introdução

O rejeito borra oleosa é um grande passivo gerado pela indústria de petróleo, contém radionuclídeos de origem natural (NORM) e é composto por água, petróleo bruto (frações mais pesadas) e sedimentos. Esse rejeito tem sido objeto de grande preocupação por seu grande volume, toxicidade química e radiológica e falta de regulamentação para deposição.

O tratamento para secagem da borra oleosa por pirólise utilizando as micro-ondas é um método atraente para se fazer a retirada dos hidrocarbonetos e água, pois fornece um processo de aquecimento rápido e seletivo, que pode ser utilizado para quebra de emulsão água/óleo, facilitando a separação dos hidrocarbonetos e água da fração sólida. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequência entre 0,3 e 300 GHz. Nesta região do espectro eletromagnético a estrutura molecular não é afetada pela interação com os fótons, ocorrendo somente a rotação molecular [1]. O aquecimento é o resultado da interação das microondas com os componentes polares existentes na amostra a ser tratada. Quanto maior a porcentagem de componentes polares, maior a capacidade de transformar a energia das micro-ondas em calor e mais rápido a temperatura aumenta [1].

Muitos fatores caracterizam a polaridade de uma substância, entre eles a constante dielétrica. A constante dielétrica mede a capacidade do solvente em armazenar cargas elétricas e está relacionada com a habilidade da substância em absorver energia das micro-ondas [1]. As moléculas de água apresentam grande capacidade de transformar a energia das micro-ondas em calor. As frações asfaltenos e resinas possuem polaridade bastante inferior à da água, sendo então as moléculas de água as principais responsáveis pelo aquecimento dielétrico nas emulsões de petróleo [2]. As micro-ondas atingem diretamente o material a ser tratado, levando a um rápido aumento de temperatura. O rápido aumento de temperatura pode quebrar cadeias de hidrocarbonetos pesados [3]. A quebra das cadeias de hidrocarbonetos pesados em frações mais leves, diminui o ponto de ebulição da fração oleosa facilitando sua evaporação com a água, favorecendo a separação da fração sólida.

Chen [4] estudou a pirólise catalítica de borra oleosa oriunda de tanque de armazenamento de petróleo, utilizando carvão ativado granular como catalisador. O carvão ativado granular desempenhou papel importante na transferência de calor para a borra de petróleo, auxiliando no aumento da temperatura da pirólise e diminuindo o tempo de tratamento. O tempo de pirólise e a duração de todo o tratamento de aquecimento foram reduzidos cerca de 90% e 67%, respectivamente, com 15% de carvão ativado granular na borra oleosa. No estudo foi concluído também que a adição de carvão ativado granular, aumentou o rendimento de produtos de pirólise.

Pang et al. [5] estudaram a pirólise utilizando as microondas em borra oleosa e cloreto de polialumínio (PAC) como absorvedor de microondas. Foi verificado que o absorvedor não teve efeito sobre as características do processo, mas o absorvedor de microondas acelerou a pirólise, resultando num tempo reduzido de tratamento da borra oleosa. Quando a quantidade de absorvedor de microondas foi de 3%, o tempo da pirólise utilizando

as microondas diminuiu em quase 80%. quando a quantidade de absorvedor de microondas foi de 5%, o tempo da pirólise utilizando as microondas diminuiu em quase 90%. O rendimento do óleo recuperado aumentou com o aumento da quantidade de absorvedor de micro-ondas abaixo de 3%, mas o rendimento diminuiu com o aumento da quantidade de absorvedor de micro-ondas na faixa de 3% a 5%. Quando o conteúdo do absorvedor de microondas era de 3,0%, o rendimento do óleo recuperado atingiu um máximo de cerca de 80%.

Francis et al. [6] estudaram a pirólise utilizando as microondas em borra oleosa e carvão ativado como catalisador para recuperar seletivamente hidrocarbonetos. Como resultado houve desoxigenação significativa e a seletividade de hidrocarbonetos na faixa de óleo diesel (C8 a C20) aumentou em mais de 10% em frações contendo parafinas, iso-parafinas e hidrocarbonetos aromáticos.

Wang et al. [7] estudaram o processo de conversão térmica por micro-ondas da borra de petróleo usando o resíduo inorgânico produzido a partir do próprio tratamento térmico de micro-ondas da borra oleosa como um absorvente de micro-ondas. Verificou-se que a utilização do resíduo como absorvente reduziu o tempo da pirólise completa da borra. Quando a borra oleosa foi misturada com 4% de resíduos, o tempo total do tratamento térmico de micro-ondas foi reduzido em cerca de 80%. A taxa de recuperação de óleo foi aumentada pela adição de 2% de resíduo a 82,22%. Entretanto, quando o resíduo foi adicionado à borra oleosa em mais de 4%, foi observada uma queda na eficiência de recuperação de óleo (71,41%). O óleo recuperado foi produzido principalmente nos estágios de evaporação e pirólise de micro-ondas, consistindo em 89% de óleo leve e 11% de óleo pesado.

O objetivo do trabalho é desenvolver método para secagem do rejeito borra oleosa gerado pela indústria de petróleo, por meio de pirólise utilizando micro-ondas, obtendo sedimento seco contendo radionuclídeos que poderão ser compactados e armazenados em menor volume e com maior segurança, e uma mistura de água/óleo que poderá ser destinada como resíduo não NORM.

2. Metodologia

Uma pesquisa bibliográfica foi realizada para este estudo, fornecendo informações sobre experimentação do método utilizando os absorvedores de micro-ondas o carvão ativado granular, cloreto de polialumínio e porcentagem do resíduo inorgânico produzido a partir do próprio tratamento térmico.

Além da pesquisa bibliográfica, foi utilizado como base para o estudo um trabalho realizado pelo serviço de gestão de rejeitos radioativos (SEGRR/IPEN) [8]. Nesse trabalho também será utilizado um forno de micro-ondas de uso doméstico adaptado para este fim e os gases serão coletados por uma abertura superior acoplado a um condensador e um condensado será coletado em um erlenmeyer. Serão utilizadas 12 amostras, provenientes de uma plataforma nacional, localizada em Macaé, Rio de Janeiro. A caracterização radiométrica será realizada através de medidas por espectrometria gama, utilizando-se espectrômetro com detector de Germânio (Falcon 5000®) e será realizada para todas as etapas do processo.

Para a caracterização química será levada em consideração a composição da amostra (água, óleo e sedimento) e suas frações mássicas será medidas por meio da equação 1:

$$M_{\text{borra bruta}} = M_{\text{óleo}} + M_{\text{água}} + M_{\text{cinza}} \quad (1)$$

A análise de água será realizada utilizando um Dean stark e karl Fischer; para análise das cinzas será utilizada a NBR ABNT 9842 e para a determinação do óleo será utilizado o método de extração por meio de Soxhlet. Pretende-se também realizar ensaios de caracterização adicionais utilizando métodos como analisador de carbono orgânico total (COT), cromatografia gasosa com espectrometro de massa, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X e ICP-OES. Os ensaios serão realizados nas amostras de

borra oleosa e no rejeito seco. A Figura 1 mostra o processo de tratamento da borra oleosa utilizando micro-ondas proposto nessa investigação.

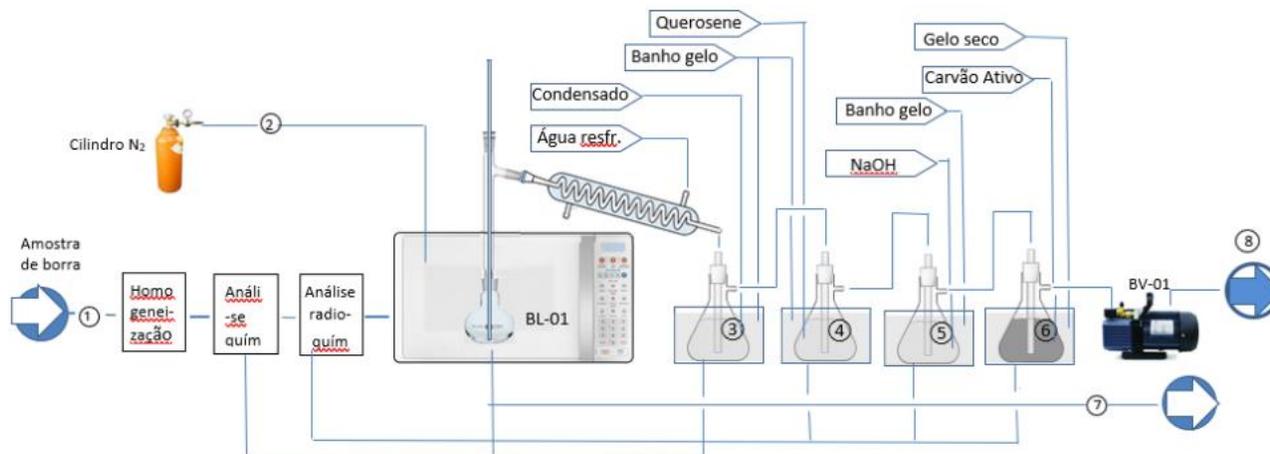


Figura 1: Fluxograma do processo de tratamento do rejeito borra oleosa de petróleo por micro-ondas

3. Resultados e Discussão

O estudo está focado em desenvolver uma metodologia para tratamento de rejeito borra oleosa, que seja seguro para operadores e meio ambiente. Definimos técnicas de caracterização para um conhecimento mais amplo do rejeito e para garantir a segurança foi estudada todas as formas para reter possíveis voláteis da fase oleosa e possíveis radionuclídeos arrastados com o condensado

4. Conclusões

O estudo buscou mapear trabalhos que se valerem da técnica pirólise utilizando as microondas para tratamento e secagem da borra oleosa oriundo das empresas produtoras de petróleo. Os métodos descritos na literatura até o momento não foram capazes de remover toda a carga orgânica, apesar de terem se mostrado eficientes para secagem do rejeito. Há relatos na literatura de tratamento de borra de petróleo contendo NORM, porém, de acordo com o melhor de nosso conhecimento, não há relatos do uso de micro-ondas como tratamento desse tipo de rejeito. Nesse contexto, percebe-se a importância em se estudar o comportamento dos radionuclídeos quando expostos as microondas. O desenvolvimento de um método para tratar o rejeito borra oleosa se faz necessário, visto que apresenta toxicidade química e radiológica, além de falta de regulamentação para deposição.

Referências

- [1] HAYES, Brittany L. Microwave Synthesis: Chemistry at the speed of light. 2002.
- [2] FORTUNY, M., Ramos, A. L. D., Dariva, C., Egues, S. M. da S., Santos, A. F., Nele, M. & Coutinho, R.C. C. (2008). Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. Química Nova, 31 (6), 1553-1561. doi:10.1590/s0100-40422008000600046.
- [3] HU, G., Li, J., & Zeng, G. (2013). Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. Journal of Hazardous Materials, 261,470-490. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.069

- [4] Chen Y.R. (2016). Microwave pyrolysis of oily sludge with activated carbon. *Environ Technol*, 37(24), 3139-45.
- [5] Pang, X., Zhang, J., Qu, Y., Zhu, W., Wang, J., Hou, Y., Yong, Xingyue. (2011). Acceleration of the microwave pyrolysis of oily sludge. 38. 105-110.
- [6] Francis Prasharith, P.; Shravani, Burada; Vinu, R.; M., Lavanya; Ramesh Prabu, V. (2021). Production of diesel range hydrocarbons from crude oil sludge via microwave-assisted pyrolysis and catalytic upgradation. *Process safety and Environmental Protection*, 146 (), 383-395. Doi: 10.1016/j.psep.2020.08.025.
- [7] Wang W.F., Li G., Yong X.Y., Liu P., Zhang X.F. (2012). The features of microwave thermal conversion. of oil sludge. *Applied Mechanics Materials*, 232, 788-91
- [8] Marumo, J. T.; Dellamano, J. C.; Carvalho, R. N.; Vicente, R.; Rezende, R.; De Toledo Toledo, R. N.; Saito, L. K. Desenvolvimento de Tecnologia de Micro-ondas para Tratamento de Rejeitos Radioativos. Relatório interno do projeto de parceria IPEN/ALLIANCE, 2018.