

Teor de cinzas em borras de petróleo: comparação entre a técnica convencional e a termogravimétrica.

Ash content in oily sludge: comparative study between conventional and thermogravimetric analysis.

Ana Paula da Silva Nascimento¹, **Weslei Costa da Silva**¹, **Maurilio Novais da Paixão**¹, **Lukas Kazlauzkas Paoli Machado**¹, **Genilda Pressato da Rocha**¹, **João Ricardo Fonseca Teixeira**¹

¹ Centro de Tecnologia Senai Ambiental / Sistema Firjan, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: annascimento@firjan.org.br

Resumo: A atividade de exploração, produção e processamento de petróleo gera resíduos que necessitam de caracterização para receberem a destinação adequada. Estes resíduos, conhecidos como borras oleosas, tem como principal característica a heterogeneidade e necessitam de um conjunto de técnicas analíticas para sua caracterização. Dentre os principais ensaios de caracterização destaca-se a determinação do teor de cinzas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a determinação do teor de cinzas de amostras de borras oleosas por análise termogravimétrica (TG) e estabelecer um estudo comparativo com o método convencional.

Palavras-chave: borras oleosas, teor de cinzas, análise termogravimétrica.

Abstract: The activity of exploration, production and processing of oil generates residues that require chemical characterization to proper disposal. These residues referred to oily sludge show heterogeneity as the main characteristic and require a group of characterization analysis. Among these analyses, ash content is one of the most important. The aim of this work was to evaluate ash content of oily sludge by thermogravimetric analysis (TG) and perform a comparative study with the conventional method.

Keywords: oily sludge, ash content, thermogravimetric analysis.

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo de exploração, produção e processamento de petróleo é comum a geração de resíduos que necessitam de caracterização para receberem a destinação adequada [1]. Esses resíduos, conhecidos como borras oleosas, apresentam grandes variações de composição além da presença de contaminantes, o que os

tornam extremamente poluentes para o meio ambiente. As borras oleosas são geralmente formadas por uma mistura de óleo, água e sólidos, sendo estes últimos, partículas arrastadas do reservatório ou compostos inorgânicos formados em processos de corrosão ou incrustação.

Devido a heterogeneidade destes compostos, um conjunto de técnicas analíticas se faz

necessário para a caracterização completa destes resíduos. Dentre os principais ensaios utilizados podemos destacar a determinação do teor de cinzas, para quantificação de compostos inorgânicos presentes no material.

A determinação do teor de cinzas pode ser obtida pelo método convencional ou pelo método termogravimétrico. O método convencional determina o teor de cinzas por meio da perda de massa por calcinação em mufla [2]. Este método é lento e laborioso e leva até 8 horas para ser concluído. O método termogravimétrico avalia o perfil de perda de massa de uma pequena quantidade de amostra, em atmosfera definida, quando submetida a uma programação controlada de temperatura [3]. É um método vantajoso em relação ao tempo (dura de 30 minutos à 1 hora), mas pode apresentar desvios de resultado devido a pequena quantidade de massa utilizada no ensaio e a heterogeneidade da amostra analisada.

Visando a otimização da caracterização de resíduos de petróleo analisados no Centro de Tecnologia SENAI Ambiental, este trabalho tem como objetivo a comparação entre as metodologias convencional e termogravimétrica para a determinação do teor de cinzas em borras oleosas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostras

Foram selecionadas 7 amostras de borras oleosas recebidas no laboratório e procedentes de diferentes setores de produção e processamento de petróleo.

2.2. Métodos Convencionais

O teor de cinzas foi determinado de acordo com o método descrito na norma ABNT NBR 9842: 2009. Neste ensaio aproximadamente 1 g de amostra foi pesada em cadinho de porcelana previamente calcinado, arrefecido e pesado em balança analítica modelo CP 224S da marca

Sartorius. Após a pesagem as amostras foram aquecidas em chapa de aquecimento para eliminação de toda matéria orgânica e ao final foram incineradas em mufla a 700 °C por 1 hora. Após a calcinação as amostras foram transferidas para dessecador até atingirem a temperatura ambiente e foram repesadas. Esta última etapa é repetida até a obtenção de peso constante, ou seja, que a diferença entre as duas pesagens seja inferior a 5%. A determinação do teor de cinzas foi obtida pela Equação 1:

$$\text{Cinza}(\%) = \frac{m}{M} \times 100 \quad (1)$$

onde m é a massa de cinzas e M a massa da amostra. A análise foi realizada em duplicada e o resultado final foi considerado a média entre as determinações, respeitando a diferença de até 5% entre cada.

2.3. Método Termogravimétrico

O estudo termogravimétrico dos resíduos de petróleo foi realizado por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) em um analisador termogravimétrico modelo STA 6000 da marca Perkin-Elmer. As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura de 30 a 900 °C, sob atmosfera de ar (20 mL.min⁻¹), taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, utilizando cadinho de alumina contendo em torno de 10 mg de amostra.

No método termogravimétrico, os teores de cinzas foram obtidos diretamente da quantificação do produto de decomposição térmica na temperatura de 900 °C. Assim como no método convencional, as análises foram realizadas em duplicada e o resultado final considerado foi a média entre as determinações.

2.4. Comparação entre as metodologias

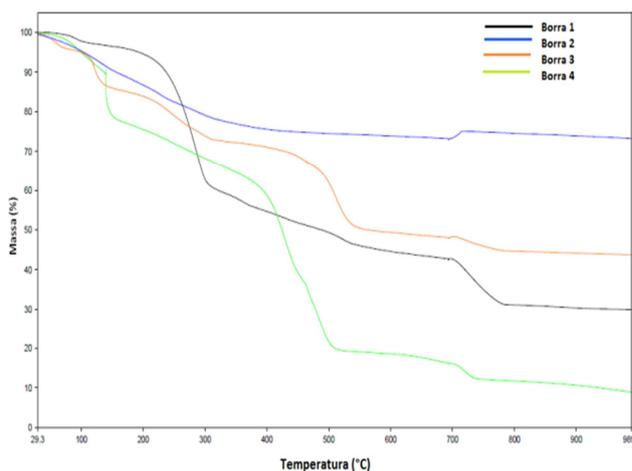
Para a comparação entre as metodologias aplicou-se o teste t-Student (Equação 2) para avaliação de discrepâncias entre as médias obtidas pelos dois métodos:

$$t = \frac{X_a - X_b}{\sqrt{\left(\frac{S_a^2}{n_a} + \frac{S_b^2}{n_b} \right)}} \quad (2)$$

onde X_a e X_b são as médias obtidas pelos diferentes métodos, S_a^2 e S_b^2 são as variâncias dos resultados de cada método e n_a e n_b o número de amostras de cada grupo. O teste foi realizado para um intervalo de confiança de 95%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta as análises termogravimétricas de 4 amostras diferentes de borra oleosa. As diferenças de perfil de perda de massa das amostras evidenciam a variabilidade de composição destes tipos de resíduos. Enquanto a amostra de borra 2 apresentou uma maior quantidade de materiais



inorgânicos observada pela pequena taxa de decomposição, a amostra de borra 4 apresenta predominância de matéria orgânica.

Figura 1. Curva TG de 4 amostras diferentes de borra oleosa, obtidas com razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de N_2 e ar ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), respectivamente.

Os teores de cinzas das amostras de borras oleosas determinados pelos métodos convencional e termogravimétrico estão listados na tabela 1. A figura 2, que apresenta a comparação entre os teores de cinzas, mostra uma boa aproximação entre os resultados.

Tabela 1. Valores médios dos teores de cinzas de borras oleosas obtidos pelos métodos convencional e termogravimétrico.

Amostra	Teor de Cinzas (%)	
	Convencional	TG
1	41,1282	42,401
2	30,8212	29,946
3	72,0221	73,249
4	9,3687	7,629
5	9,8415	8,977
6	41,3928	43,029
7	5,5416	7,747

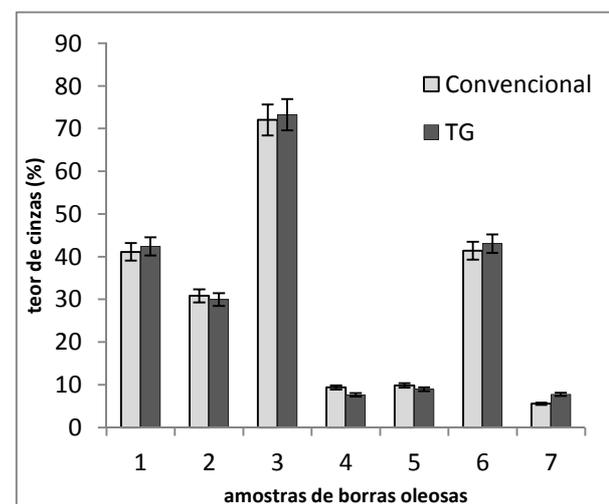


Figura 2. Teores de cinzas de borras oleosas determinados pelo método convencional e termogravimétrico.

Realizando-se o teste t-Student para comparação entre os métodos convencional e termogravimétrico obteve-se $t = 0,0314$. Como o valor de t crítico tabelado (graus de liberdade = 12 e $\alpha = 0,05$) foi igual a 2,179, observou-se que não existe diferença estatística significativa entre os resultados obtidos entre os dois métodos.

4. CONCLUSÃO

Os resultados das determinações dos teores de cinzas obtidos por TG mostraram-se satisfatórios, quando comparados com o método convencional, mostrando que a técnica é aplicável para a determinação do teor de cinzas de borras oleosas. O método termogravimétrico apresenta vantagem em relação ao método convencional, pois utiliza menor tempo de análise, menor quantidade de amostra e permite o estudo do perfil de perda de massa das amostras. De acordo com o perfil de perda de massa foi possível avaliar a variabilidade de composição e heterogeneidade das amostras analisadas. Devido a esta heterogeneidade e a pequena quantidade de amostra utilizada na análise, é necessário garantir a homogeneização eficiente das amostras analisadas para que o ensaio seja representativo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Garcia K C e La Rovere E L. Petróleo: acidentes ambientais e riscos a biodiversidade. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.
- [2] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9842 - Produtos de petróleo – Determinação do teor de cinzas. Rio de Janeiro, 2009.
- [3] Azevedo J B, Carvalho L H e Fonseca V M. In anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2005.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sistema Firjan pelo estímulo à produção científica e a seus colaboradores.