



CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICO-MINERALÓGICA DO RESÍDUO OLEOSO DE PETRÓLEO

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça¹, Milton Bezerra das Chagas Filho², Taíssa Guedes³, Yane Coutinho Lira⁴, Daniel Beserra Costa⁵

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Civil – ana.duartemendonca@gmail.com.br

²Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Civil – miltoncf@gmail.com

³Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Civil – taissaguedes1@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Civil – yane_coutinho@hotmail.com

⁵Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Civil – daniel.beserra@gmail.com

RESUMO

Os resíduos oleosos ou cascalhos de perfuração são misturas de pequenos fragmentos de rochas impregnados com o fluido usado para lubrificar e resfriar a broca durante a perfuração. Estes podem conter contaminantes que dependem da composição química utilizada no fluido de perfuração e da composição da formação rochosa, podendo apresentar hidrocarbonetos e metais pesados como arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo, mercúrio, prata e selênio, e altos índices de cloretos, óleos e graxas, elementos que causam demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e elementos que causam alcalinidade. Quando dispostos inadequadamente, poluem o solo, deterioram a paisagem urbana e constituem um passivo ambiental, caso sejam destinados a aterros sem tratamento prévio. Este estudo tem como objetivo analisar as propriedades físicas e químico-mineralógicas do resíduo oleoso de petróleo. Foram realizados ensaios para determinação das propriedades físicas: massa específica, porcentagem de betume, umidade higroscópica e granulometria. Para caracterização químico-mineralógica realizou-se os ensaios de difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (EDX) e análises termodiferencial e termogravimétrica (ATD e ATG). Observou-se que o resíduo oleoso apresenta massa específica semelhante ao agregado miúdo fino, possuindo percentual de betume de 5,4%, apresentando uma composição química majoritária de óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio. Portanto este resíduo pode ser utilizado em componentes da construção civil, agregando valor ao material e contribuindo para redução do impacto ambiental.

Palavras-chave: resíduo oleoso, caracterização, petróleo.

1. INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, as atividades de Exploração e Produção (E & P) de petróleo, geram uma quantidade significativa de resíduo oleoso (RO), que

por apresentarem em sua composição teor de óleo, metais, sais, fenóis dentre outros, requer cuidados específicos.

Segundo Braile & Cavalcanti [1993], a salmoura proveniente da produção de petróleo representa um



problema no que se refere a sua destinação final. A quantidade de salmoura em certos campos petrolíferos é aproximadamente 3,3 vezes a quantidade de petróleo bombeado e em sua composição existem 32,5 % de sólidos totais e 20% de cloretos. A menos que exista nas redondezas um curso d'água de grande porte, para que a salmoura seja eliminada após a remoção do óleo, poderá causar problemas sérios de poluição. O destino final econômico da salmoura permanece um problema. Contudo é comum adotarem-se as seguintes providências:

- Armazenagem em lagoas para evaporação e infiltração; deve-se tomar especial cuidado, pois poderá causar contaminação do lençol freático;
- recarga das camadas profundas por bombeamento, muitas vezes como artifício para aumentar a produção de óleo;
- lançamento no subsolo.

2. METODOLOGIA

As amostras de resíduos oleoso de petróleo foram submetidas a ensaios de caracterização física, e químico-mineralógica, destacando-se a massa específica, porcentagem de betume, umidade higroscópica, análise granulométrica por difração laser (AG), análise química (AQ), análise termodiferencial e gravimétrica (ATD e TG) e difração de raios-X (DRX), com a finalidade de determinar o seu estado de cominuição, componentes químicos e fases mineralógicas presentes.

Ensaio de caracterização

Massa específica: A massa específica é a relação da massa e o seu volume, não considerando os vazios permeáveis da água. A determinação da

massa específica do resíduo oleoso foi realizada por meio do frasco de Lê Chatelier, segundo a norma DNER – ME 085/1994.

Análise granulométrica por difração a laser (AG): Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração a laser e a concentração e o tamanho de partículas. Para realização deste ensaio a amostra do resíduo foi beneficiada em peneira ABNT nº 80(0,18mm), e dispersas em 250 mL de água destilada em agitador Hamilton Beach modelo N-5000 na velocidade de 17.000rpm, por 20 minutos; em seguida, esta dispersão é colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal, que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

Análise química por fluorescência de raios X (EDX): Depois de secas em estufa a 110°C, as amostras dos resíduos foram passadas em peneira ABNT nº 200(0,074mm) e submetidas à análise química por fluorescência de raios X, em equipamento EDX 720 da Shimadzu.

Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG): As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG) das amostras do resíduo foram realizadas em equipamento BP Engenharia, Modelo RB 3000, operando a 12,5°C/min. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado.

Difração de raios X (DRX): As análises por DRX do resíduo foram realizadas em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no programa computacional PDF 02 (ICDD, 2003).



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Física

A Tabela 1 apresenta o valor da massa específica real dos grãos para o resíduo oleoso.

Tabela 1: Massa específica real dos grãos do resíduo oleoso.

Resíduo Oleoso	Massa Específica Real
	2,342 g/cm ³

Observa-se que o resíduo oleoso apresenta uma massa específica de 2,34 g/cm³.

Porcentagem de betume do resíduo oleoso

Quanto ao aspecto toxicidade, o resíduo é classificado como tóxico, uma vez que o teor de óleo e graxas ultrapassa o limite estabelecido pela norma que é de 5% em massa. Portanto, de acordo com as características apresentadas, o resíduo oleoso foi classificado como resíduo Classe I ou perigoso de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004). A Tabela 2 apresenta o valor obtido.

Tabela 2: Porcentagem de betume do resíduo oleoso.

Resíduo Oleoso	Porcentagem de Betume (%)
	5,4

Teor de umidade higroscópica do resíduo oleoso

O valor do teor de umidade higroscópica, obtido para a amostra de

resíduo oleoso utilizado na pesquisa, foi de 22,35% (Tabela 3).

Tabela 3: Umidade higroscópica do resíduo oleoso.

	Cápsulas	
	AL -11	AL -12
PBh	30,32	23,60
PBs	26,07	20,64
Tara	7,05	7,40
Pss	19,02	13,24
Pa	4,25	2,96
h (%)	22,34	22,36
h (%) média	22,35	

Análise granulométrica do resíduo oleoso de petróleo

A distribuição dos tamanhos das partículas do resíduo oleoso foi obtida através do aparelho analisador de partículas por difração a laser. A Figura 1 apresenta a curva de distribuição granulométrica por difração a laser do resíduo oleoso de petróleo.

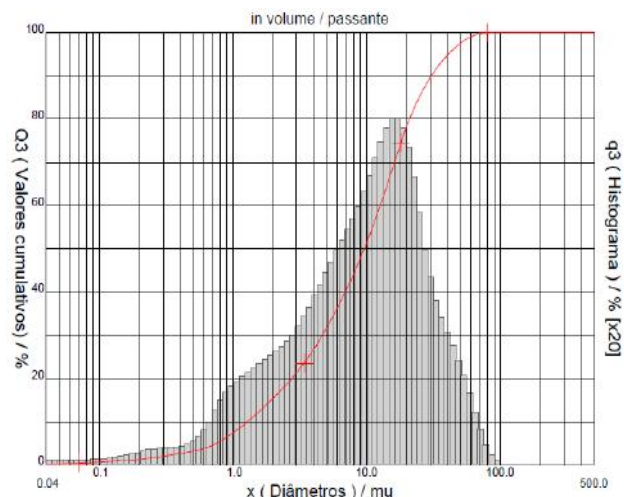


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica por difração a laser do resíduo oleoso de petróleo.



De acordo com o comportamento obtido para distribuição granulométrica do resíduo oleoso de petróleo, observa-se que a curva granulométrica apresentou comportamento modal com diâmetro médio de 13,28 μm , com D_{10} de 1,28 μm , D_{50} de 9,58 μm e D_{90} de 30,37 μm . Para este resíduo oleoso não existe partículas superiores a 100 μm .

Análise Química do resíduo oleoso de petróleo

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos a partir da análise química do resíduo oleoso.

Tabela 4: Composição química do resíduo oleoso de petróleo.

Resíduo oleoso de petróleo	
Determinações (%)	
SiO ₂	58,43
Al ₂ O ₃	17,06
Fe ₂ O ₃	7,01
CaO	5,73
BaO	3,26
SO ₃	2,52
MgO	2,23
K ₂ O	1,82
TiO ₂	1,60
Outros	0,27

Observa-se que o resíduo oleoso de petróleo é constituído basicamente por: Óxido de Silício (58%), Óxido de Alumínio (17%), Óxido de Ferro (7%), Óxido de Cálcio (5%), óxido de Bário (3%) e baixos teores de Óxidos de Enxofre, Magnésio, Potássio e Titânio. A composição química obtida para o resíduo oleoso classifica-o como sendo um complexo sílico aluminoso.

Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG) do resíduo oleoso

A Figura 2 apresenta os resultados da ATD e ATG para o resíduo oleoso de petróleo.

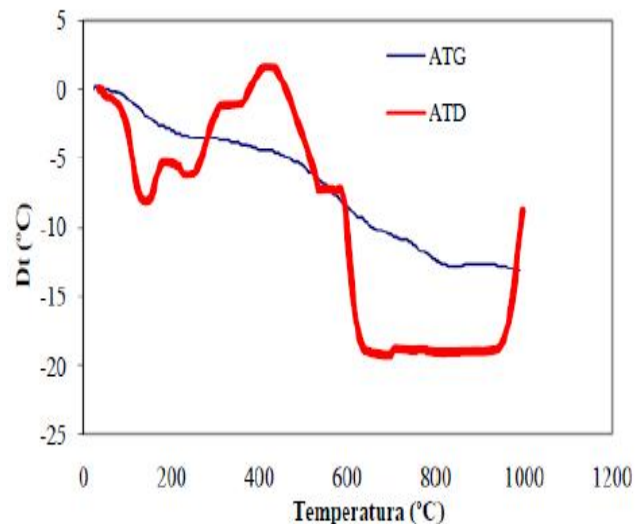


Figura 2: Curvas de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG) do resíduo oleoso de petróleo.

Analisando as curvas de ATD e ATG do resíduo oleoso de petróleo, observa-se a presença de um pico endotérmico em torno de 190°C, correspondente a presença de água livre e adsorvida no material; pico exotérmico em torno de 320°C, correspondente à combustão de matéria orgânica; pico exotérmico a aproximadamente 412°C, correspondente à transformação do quartzo alfa para quartzo beta.

Na Análise Termogravimétrica – ATG, observa-se que ocorreu uma perda de massa de 3,75% entre 25°C e 225°C, e de 8,25% entre 300°C e 850°C. Totalizando uma perda de massa de 12%.



Difração de Raio-X do resíduo oleoso de petróleo.

A Figura 3 apresenta o difratograma de raios-X para o resíduo oleoso de petróleo.

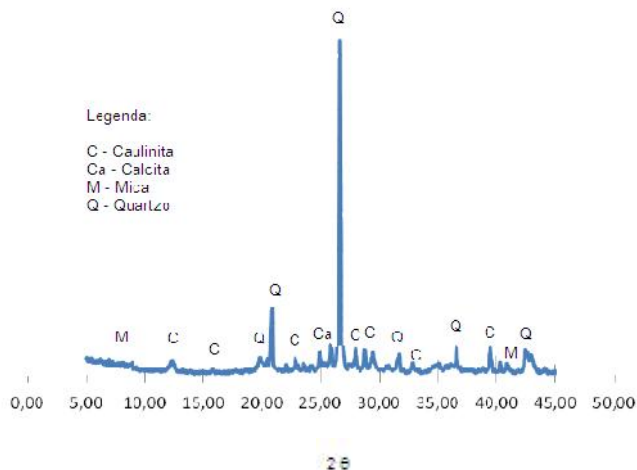


Figura 3: Difratograma de raios-X do resíduo oleoso de petróleo.

Observa-se na Figura 3, que as fases mineralógicas presentes no resíduo oleoso de petróleo são: quartzo, calcita, mica e caulinita.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O resíduo oleoso de petróleo apresenta composição química similar a matérias-primas convencionais utilizadas na construção civil;
- É um resíduo que apresenta um teor de óleo e graxas superior ao limite estabelecido pela norma que é de 5% em massa;
- A possibilidade da utilização deste material como uma matéria-prima alternativa permite a redução do volume descartado no meio ambiente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 10004/2004 – Classificação quanto à toxicidade.

ALVES, MARA RÉGIA FALCÃO VIANA. **Reciclagem de Borra Oleosa: Uma Contribuição para a Gestão Sustentável dos Resíduos da Indústria de Petróleo em Sergipe**, 182, 2003. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente), Universidade Federal de Sergipe, 2003.

FONSECA, M. H. G. P. **Estudo do resíduo oleoso das atividades de exploração e produção de petróleo na manutenção de estradas de terra: enfoque ambiental**, 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória

LEONARD, S.A.; STEGEMANN, J.A. **Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings**. Journal of Hazardous Materials. v. 174. p. 463-472. 2010.

BANDEIRA, A. A. S.; **Atenuação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e Óleo Presentes em Borra de Petróleo Usando Aglomerantes à Base de Cimento e Argila Organofílica**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande–PB, 2010.



CHARLES, M.; SAYLE, S. **Offshore Drill Cuttings Treatment Technology Evaluation**. SPE Publication 126333. SPE International Conference on Health, Safety and Environmental in Oil and Gas Exploration and Production held in Rio de Janeiro, Brazil., 12-14 Abril, 2010.

OLIVEIRA, D. M. **Aplicação da técnica de solubilização/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PAGE. P. W.; GREAVES. Chris.; LAWSON. R.; HAYES. Sean.; BOYLE, F. **Options for the Recycling of Drill Cuttings**. SPE Publication 80583. SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental conference held in San Antonio, Texas, U.S.A., 10-12 March, 2003.

PETROBRAS. **Disposição do Cascalho de Perfuração onshore**, 2010.

DNER – ME 085/1994 – Método: Determinação da Massa Específica.