

Análise bibliométrica e bibliográfica sobre técnicas de tratamento/recuperação de óleo cru de resíduos sólidos produzidos na cadeia produtiva do petróleo

Bibliometric and bibliographical analysis on the use of crude oil treatment/recovery techniques from solid waste produced by the petroleum production chain

Análisis bibliométrico y bibliográfico sobre el uso de técnicas de tratamiento/recuperación de aceite crudo a partir de residuos sólidos producidos por la cadena de producción de petróleo

Recebido: 04/09/2019 | Revisado: 12/09/2019 | Aceito: 10/10/2019 | Publicado: 15/10/2019

Vitória Felício Dornelas

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4350-6506>

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: vitoriafd7@gmail.com

Pâmela Rossoni Lima

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4538-9297>

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: pamela_rossoni@hotmail.com

Adriana Meneguelo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7163-6709>

Hospital Israelita Albert Einstein, Brasil

E-mail: ameneguelo@hotmail.com

Jesuína Cássia Santiago de Araújo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7058-5660>

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: jesuina.araujo@ufes.br

Ana Paula Meneguelo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6224-1139>

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: ana.meneguelo@ufes.br

Resumo

Em decorrência da intensa atividade de exploração e produção, a cadeia produtiva da indústria de petróleo tem sido responsável pela geração de grande parte de resíduos sólidos produzidos

no mundo. Dentre estes resíduos, a borra oleosa (BO) encontra-se em lugar de destaque, visto que é produzida em quase todas as etapas de produção e refino do petróleo. Devido à elevada toxicidade destes materiais, o descarte inadequado é considerado um risco ao meio ambiente. Assim, o desenvolvimento de tecnologias capazes de recuperar o óleo presente na borra tem sido objeto de diversos estudos. Diante disso, este trabalho teve como objetivo investigar a produção científica relacionada ao tratamento/recuperação do óleo da borra de petróleo por meio da utilização de métodos de pirólise, extração por solvente e irradiação por micro-ondas. A análise dos resultados revelou que a China é o país que apresenta maior número de publicações a respeito das técnicas de tratamento de BO. Este fato pode estar relacionado ao volume significativo de BO gerada anualmente na China, tendo atingido 5 milhões de toneladas em 2018. Apesar de não haver uma tecnologia industrial pré-estabelecida para tratamento/recuperação de BO, os trabalhos publicados apontam a pirólise como rota eficiente, principalmente quando associada com o emprego de catalisadores (pirólise catalítica). A técnica de irradiação por micro-ondas também é destacada nos trabalhos como aliada da pirólise. Com o emprego conjunto foi possível obter melhores resultados de recuperação de óleo da BO em menores temperaturas. Já a técnica de extração por solvente apresentou a vantagem de se trabalhar em condições amenas de temperatura (25 °C a 80 °C), utilizando solventes como n-hexano, ciclohexano, xileno, tolueno, triclorometano, metiletilcetona, condensado de gás liquefeito de petróleo e Na-AES. Embora a técnica se mostre eficiente na remoção de óleo da borra, não é possível recuperar 100% do solvente no final do processo de extração. Isto tem sido apontado como uma desvantagem desta rota. De forma geral, observou-se que a heterogeneidade da BO é um dos fatores que dificulta tratamento/recuperação do óleo. O setor da cadeia produtiva de petróleo de onde a borra é extraída, bem como a sua manipulação e forma de condicionamento são fatores que poderão interferir em seu tratamento. Logo, a escolha de uma das rotas aqui apresentadas, bem como as condições operacionais a serem utilizadas estará condicionada não somente ao custo/benefício do processo como também às características intrínsecas e de armazenamento da borra.

Palavras-chave: Borra de petróleo; Pirólise; Extração por solvente; Irradiação por micro-ondas.

Abstract

As a result of the intense exploration and production activity, the petrochemical industry has been responsible for the generation of most solid waste produced in the world. Among these residues, oily sludge (BO) is in a prominent place, since it is produced in almost all stages of

oil production and refining. Due to the high toxicity of these materials, improper disposal is considered a risk to the environment. Thus, the development of technologies capable of recovering the oil present in the sludge has been the object of several studies. In view of the above, this study aimed to investigate the scientific production related to the treatment/recovery of petroleum oily sludge through the use of pyrolysis, solvent extraction and microwave irradiation methods. Analysis of the results revealed that China is the country with the largest number of publications on treatment BO techniques. This may be related to the significant volume of BO generated annually in China, reaching 5 million tons in 2018. Although there is no pre-established industrial technology for BO treatment/recovery, published works point to pyrolysis as an efficient route, especially when associated with the use of catalysts (catalytic pyrolysis). The technique of microwave irradiation is also highlighted in the works as an ally of pyrolysis. With the joint use it was possible to obtain better results of BO oil recovery at lower temperatures. The solvent extraction technique had the advantage of working under mild temperature conditions (25 °C to 80 °C), using solvents such as n-hexane, cyclohexane, xylene, toluene, trichloromethane, methyl ethyl ketone, liquefied petroleum gas condensate and Na-AES. Although the technique is effective in removing oil from sludge, 100% of the solvent cannot be recovered at the end of the extraction process. This has been pointed as a disadvantage of this route. In general, it was observed that BO heterogeneity is one of the factors that hinder oil treatment/ recovery. The sector of the oil production chain from which the sludge is extracted, as well as its handling and conditioning are factors that may interfere with its treatment. Thus, the choice of one of the routes presented here, as well as the operating conditions to be used will be conditioned not only to the cost/benefit of the process but also to the intrinsic and storage characteristics of the sludge.

Keywords: Oil sludge; Pyrolysis; Solvent extraction; Microwave Irradiation.

Resumen

Como resultado de la intensa actividad de exploración y producción, la cadena de producción de la industria petrolera ha sido responsable de la generación de la mayoría de los residuos sólidos producidos en el mundo. Entre estos residuos, la borra de aceite crudo (BO) se encuentra en un lugar destacado, ya que se produce en casi todas las etapas de producción y refinación de petróleo. Debido a la alta toxicidad de estos materiales, la eliminación inadecuada se considera un riesgo para el medio ambiente. Así, el desarrollo de tecnologías capaces de recuperar el petróleo presente en la borra ha sido objeto de varios estudios. Por lo tanto, este trabajo tuvo como objetivo investigar la producción científica relacionada con el tratamiento/recuperación

de borras de petróleo mediante el uso de métodos de pirólisis, extracción de solventes e irradiación de microondas. El análisis de los resultados reveló que China es el país con el mayor número de publicaciones sobre técnicas de tratamiento de BO. Este hecho puede estar relacionado con el volumen significativo de BO generado anualmente en China, habiendo alcanzado los 5 millones de toneladas en 2018. Aunque no existe una tecnología industrial preestablecida para el tratamiento/recuperación de BO, los trabajos publicados apuntan a la pirólisis como una ruta eficiente, especialmente cuando se asocia con el uso de catalizadores (pirólisis catalítica). La técnica de irradiación por microondas también se destaca en los trabajos como un aliado de la pirólisis. Con el uso conjunto fue posible obtener mejores resultados de recuperación de petróleo de la BO a temperaturas más bajas. La técnica de extracción con solvente ha presentado la ventaja de trabajar en condiciones de temperatura moderada (25 °C a 80 °C), usando solventes como n-hexano, ciclohexano, xileno, tolueno, triclorometano, metil etil cetona, condensado de gas de petróleo licuado y Na-AES. Aunque la técnica es efectiva para eliminar el aceite de la borra, el 100% del solvente no puede recuperarse al final del proceso de extracción. Esto se ha señalado como una desventaja de esta ruta. En general, se observó que la heterogeneidad de BO es uno de los factores que dificultan el tratamiento/recuperación de aceite. El sector de la cadena de producción de petróleo del que se extrae la borra, así como su manipulación y acondicionamiento son factores que pueden interferir con su tratamiento. Por lo tanto, la elección de una de las rutas presentadas aquí, así como las condiciones de operación que se utilizarán estarán condicionadas no solo al costo/beneficio del proceso, sino también a las características intrínsecas y de almacenamiento de la borra.

Palabras clave: Borra de petróleo; Pirólisis; Extracción por solvente; Irradiación microondas.

1. Introdução

A cadeia produtiva de petróleo abrange uma série de atividades (exploração, produção, armazenamento, transporte, refino e distribuição), que funciona de forma integrada e com sequenciamento lógico. Essa rede de operações gera quantidades significativas de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. Dentre os vários resíduos gerados durante a produção de óleo cru, destacam-se as borras oleosas (BO) (GONG, 2017).

As borras oleosas são definidas como emulsões constituídas por óleo cru, água e sólidos grosseiros. Estes resíduos são formados durante as etapas de produção do óleo, inclusive durante a estocagem, o transporte e o refino (ZHANG, 2015). Devido à produção da borra

oleosa ocorrer em diversas etapas da cadeia produtiva, não se pode definir uma composição exata para este material. Em cada ponto da cadeia produtiva a BO possui uma composição característica. Entretanto, independentemente de sua especificidade composicional a BO é um passivo ambiental importante da indústria de petróleo. De acordo com a Norma Brasileira – NBR 10004 (2004) – a borra oleosa é classificada como um resíduo sólido perigoso de Classe I, devido às suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Esta norma agrupa na Classe I os resíduos cujas propriedades físico-químicas ou infectocontagiosas oferecem riscos à saúde pública ou ao meio ambiente, quando gerenciados de forma inadequada. Segundo Wang (2018), a saúde pública e ambiental estará sob ameaça significativa caso não haja um tratamento adequado da borra produzida.

Adicionalmente, a borra de petróleo possui em sua composição, além de outros componentes, frações comerciais de petróleo. No trabalho de Gong (2018) os autores encontraram como produtos de seu tratamento por pirólise 36,19% de óleo, 46,99% de umidade e 16,82% de resíduos. Sendo assim, o tratamento da borra possibilita a recuperação de energia e redução significativa no volume de resíduos.

Dentre as diversas técnicas capazes de realizar o tratamento da borra citam-se: a extração com solvente, a irradiação por micro-ondas e a pirólise.

A extração por solvente é um processo simples onde se mistura a borra de petróleo com um solvente orgânico, sob uma condição apropriada, para garantir a miscibilidade adequada do óleo no solvente. Em geral, o desempenho da extração por solvente é afetado por vários fatores, tais como: o tipo de solvente, a razão solvente/borra, a temperatura e a pressão do processo. A quantidade e a qualidade do óleo recuperado podem ser melhoradas com o aumento da razão solvente: borra (HU, 2013).

No processo de pirólise, a borra oleosa é aquecida em atmosfera inerte a uma temperatura entre o ponto de ebulição da água e a temperatura de craqueamento dos hidrocarbonetos presentes na amostra (hidrocarbonetos – HC's). A faixa de temperatura, a taxa de aquecimento, bem como a pressão empregada no processo depende da origem da borra. A pirólise tem como vantagens produzir um produto líquido (óleo pirolítico) que pode ser facilmente armazenado e transportado. Estudos realizados em pirólise de borra oleosa mostraram que o óleo recuperado apresenta características comparáveis a destilados de petróleo de baixo peso molecular, podendo ser empregados diretamente em motores diesel (CZERNIK, 2004; CHIARAMONTI, 2007). Além disso, a pirólise permite que metais pesados na BO sejam concentrados no produto sólido final.

O processo de pirólise exige, via de regra, elevadas temperaturas e os métodos de

aquecimento convencionais incluem aquecimento externo por condução, convecção ou radiação. Esses métodos apresentam desvantagens como resistência à transferência de calor, perdas de calor e danos às paredes do reator e reações secundárias, devido ao longo tempo de aquecimento (SALEMA, 2011). Em contraste com os mecanismos de aquecimento convencionais, onde a energia térmica é transferida por condução ou convecção ao longo de gradientes de temperatura da superfície até o núcleo do material, as micro-ondas induzem calor no nível molecular pela rotação do dipolo e condução iônica dentro das partículas. Assim, a pirólise por micro-ondas possui vantagens em relação à pirólise convencional, como aquecimento rápido e seletivo, economia de energia e boa relação custo-benefício (MOTASEMI, 2013).

Os métodos aqui apresentados mostram-se alternativas promissoras para o tratamento adequado da borra oleosa. Contudo, apesar do desenvolvimento significativo em pesquisas sobre tais técnicas nos últimos anos, não há uma revisão bibliográfica específica sobre o tema em questão. Assim, diante do exposto, este trabalho teve como objetivo investigar a produção científica, nos últimos dez anos, relacionada ao tratamento/recuperação do óleo da borra de petróleo por meio da utilização de métodos de pirólise, extração por solvente e irradiação por micro-ondas.

2. Metodologia

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas buscas por artigos relacionados à recuperação/tratamento da borra de petróleo por pirólise, extração por solvente e irradiação por micro-ondas. Nos critérios definidos para as buscas foi estabelecido que os trabalhos científicos deveriam estar contidos nas bases de dados Science Direct, One Petro, e nas plataformas Google Scholar e Periódicos Capes. O período selecionado para a pesquisa foi definido entre janeiro de 2008 a dezembro de 2018.

As buscas foram realizadas utilizando as seguintes palavras-chaves: “oily sludge” “sludge pyrolysis” ou “petroleum sludge” “sludge pyrolysis”. Na Figura 1 é possível observar o fluxograma que esquematiza a sequência de ações, desde a lista de palavras-chave até a análise descritiva dos artigos selecionados.

Dos resultados das quatro plataformas, foram retirados os artigos duplicados e não alinhados com a pesquisa (refinamento). Por fim, foi realizada uma análise descritiva dos resultados por meio de leitura aprofundada dos artigos.

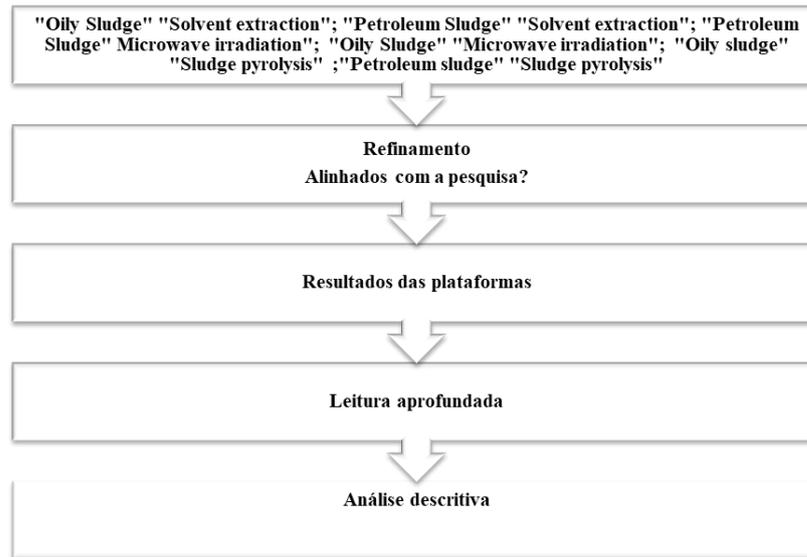


Figura 1 – Fluxograma do método de trabalho deste estudo. Fonte: os autores.

3. Resultados

A quantidade de artigos científicos obtidos utilizando as mesmas palavras-chave e mesmo intervalo temporal nas bases de dados Science Direct, One Petro, e nas plataformas Periódicos CAPES e Google Scholar, foram 92, 7, 170 e 1115, respectivamente. Após a exclusão dos resultados duplicados e não alinhados com o tema da pesquisa foram obtidos 47 artigos. Os resultados válidos, ou seja, aqueles delimitados nos métodos de tratamento da BO, para cada plataforma, podem ser visualizados na Figura 2.

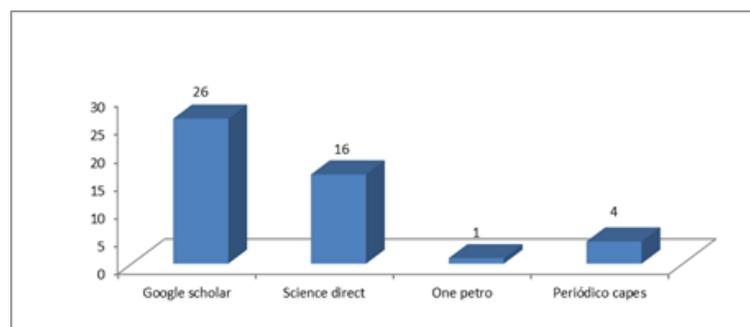


Figura 2 – Quantidade de publicações obtidas nas plataformas de origem.

Dos 47 artigos selecionados, 29 eram sobre pirólise, 13 sobre extração por solvente, 3 por irradiação de micro-ondas e 2 abordavam todos os possíveis tratamentos de BO (Figura 3).

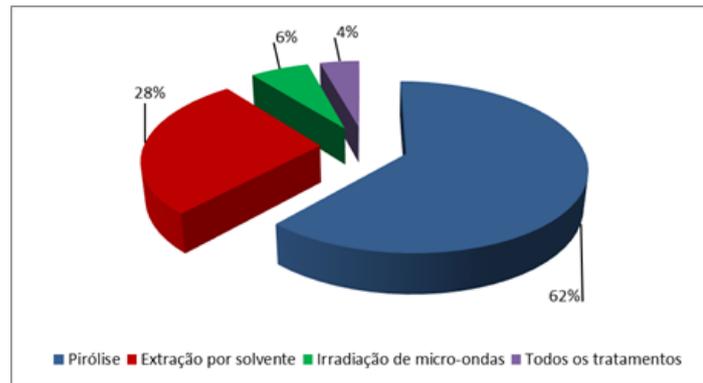


Figura 3 – Quantidade de publicações por tema. Fonte: os autores.

Observou-se aumento de cerca de 240% no número médio de publicações a partir de 2014 sobre o tratamento da borra nos métodos supracitados, segundo as palavras-chave selecionadas. Tal fato se deve ao crescente interesse de grupos de pesquisa em desenvolver uma tecnologia capaz de reduzir o volume de BO produzida, bem como reduzir a toxicidade desses resíduos. A recuperação de frações de óleo de alto valor comercial, também pode ser citada como justificativa para o crescente interesse no tema, ao passo que o custo com energia aumenta e os impactos ambientais se tornam mais preocupantes. Na Figura 4 é possível observar o comportamento do número de publicações no período de 2008 a 2018.

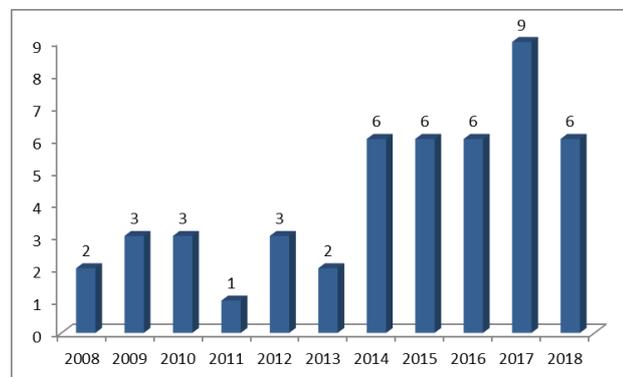


Figura 4 – Quantidade de publicações pelo ano de publicação. Fonte: os autores

Os resultados da pesquisa mostraram que grande parte dos trabalhos estão publicados em revistas especializadas em energia e tratamentos de materiais perigosos, embora dois trabalhos publicados, relacionados ao tema, estejam publicados em uma série de livros sobre o assunto (Figura 5). Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5, observa-se que, cerca de 40% das publicações estão relacionadas com as revistas Energy & Fuels, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Fuel e Journal of Hazardous Materials.

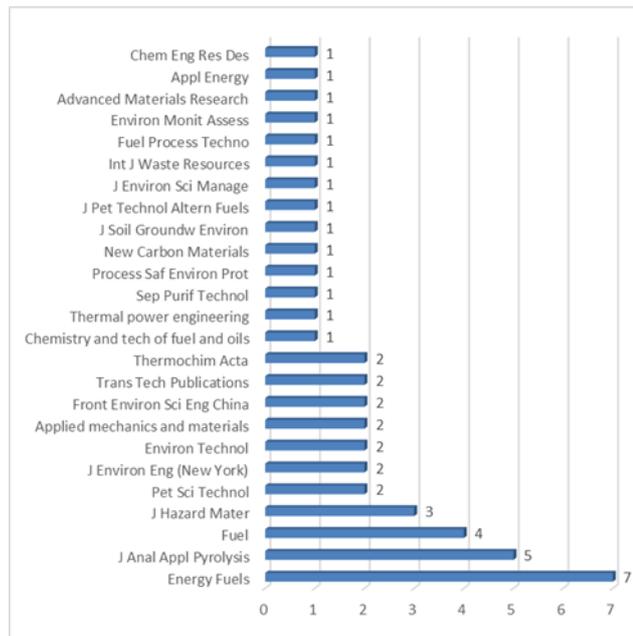


Figura 5 – Quantidade de publicações por periódico durante o período de análise. Fonte: os autores.

Além disso, identificou-se a filiação do pesquisador principal. Os resultados sumarizados na Figura 6 apontam para a participação intensa de publicações oriundas da China, superior a 67% das publicações selecionadas. Isso pode ser devido ao fato de que uma produção em torno de um milhão de toneladas de borras oleosas, oriundas dos tanques de lavagem de petróleo, tem sido produzida na China (HUANG et al., 2014). Há também a participação, em menor número, de países do Oriente Médio como o Irã, Emirados Árabes Unidos e Egito. O Brasil ainda aparece como incipiente na produção científica relacionada ao tratamento de borra oleosa empregando os métodos de tratamento supracitados.

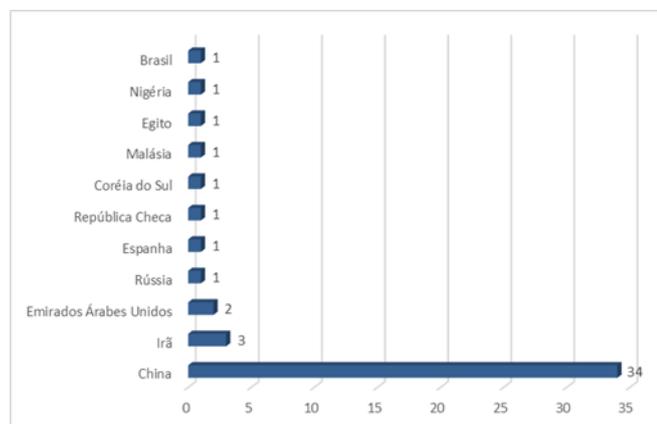


Figura 6 – Quantidade de publicações por país. Fonte: os autores.

Neste trabalho analisou-se apenas a filiação do autor principal em cada artigo analisado. Entretanto, não foi feita uma análise de exclusão de possíveis autores principais já computados que estão inseridos em outros trabalhos como coautores.

4. Discussão

Vários estudos têm sido direcionados ao uso da pirólise na recuperação do óleo presente na borra oleosa, bem como na análise dos produtos oriundos desta tecnologia. Os ensaios de pirólise têm sido acompanhados por meio de instrumentos ou técnicas de análise térmica. O analisador termogravimétrico (TGA), a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC-MS) têm sido amplamente utilizados para analisar os processos térmicos. Além disso, sistemas acoplados, como TGA-GC, TGA-FTIR e TGA-MS, também têm sido amplamente utilizados para estudar as variações de produtos no processo de pirólise.

Liu (2009) estudaram o processo de pirólise de uma amostra de BO oriunda do fundo de um tanque de armazenamento. Os ensaios foram acompanhados pela perda de massa, sendo simultaneamente determinada a composição do gás de pirólise produzido. Os autores observaram que a pirólise ocorreu principalmente entre 200 e 500 °C e os principais produtos gasosos, além do N₂, foram hidrocarbonetos leves, CO₂, H₂ e CO. O aumento da taxa de aquecimento levou à taxa máxima de rendimento dos gases de hidrocarbonetos. Cerca de 80% do carbono orgânico total (COT) na BO foi convertido em hidrocarbonetos durante o processo de pirólise, com um rendimento significativo de hidrocarbonetos ocorrendo na faixa de temperatura de 327 - 450 °C. Gong (2017) constataram que a decomposição de frações pesadas foi mais pronunciada em altas taxas de aquecimento durante a pirólise da BO. Assim, o rendimento do gás foi aumentado enquanto os rendimentos de óleo e resíduo inorgânico foram reduzidos. Gong (2018) investigaram a pirólise de resíduos de borra oleosa por meio da análise termogravimétrica (ATG) empregando um reator de fornos tubulares. Neste trabalho, a faixa de temperatura ótima para a pirólise foi estabelecida entre 200 e 700 °C. Os autores observaram que com o aumento da temperatura de pirólise, o rendimento da produção de carvão diminuiu, enquanto o rendimento da produção de gás aumentou. Entretanto, quando a temperatura de pirólise excedeu os 600 °C, o rendimento a produção de óleo diminuiu. Os resultados mostraram que as propriedades dos derivados de petróleo variam pouco quando a temperatura de pirólise excede 600 °C. Os principais componentes do gás de pirólise foram H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos (HC's). O teor de HC's foi superior a 40% no gás de pirólise em todos os casos.

Wang et al. (2018) realizaram um tratamento térmico integrado (pirólise acoplada à combustão) da BO. As características da pirólise e da combustão foram investigadas com o auxílio de um analisador termogravimétrico acoplado a um espectrômetro de massa (TG-MS). Hidrocarbonetos leves, tais como CH₄, foram os principais componentes do gás de pirólise da BO. Compostos contendo nitrogênio e enxofre, H₂O e CO₂ foram detectados durante combustão. O H₂S foi o principal precursor do SO₂, e o pico do H₂S ocorreu com um aumento na temperatura de pirólise entre 500 e 700 °C. Além disso, com o aumento da temperatura de pirólise, as emissões de NO₂ e SO₂ aumentaram durante a combustão da BO.

A pirólise pode ser afetada por diversos fatores, dentre os quais destacam-se: a temperatura, a taxa de aquecimento, as características da BO e os aditivos químicos (CONESA, 2014; GONG, 2018). Conesa (2014) investigaram a pirólise da borra de petróleo e observaram aumento do rendimento de óleo líquido (de 30 para 50%) devido ao aumento da temperatura de tratamento (de 350 para 530 °C).

Gong (2018) verificaram que durante o aumento da temperatura de pirólise, a quantidade final dos resíduos inorgânicos diminuiu de 60,60 para 55,56%, enquanto o rendimento de gás aumentou de 36,78 para 40,63%. Quando a temperatura de pirólise excedeu 600 °C os rendimentos dos produtos mostraram pouca mudança. O rendimento de óleo não apresentou um decréscimo significativo quando a temperatura final foi superior a 600 °C. Isto é consistente com a curva TG da pirólise da BO, uma vez que a liberação dos componentes do óleo ocorre entre 200 e 580 °C.

Uma série de estudos sobre a adição de catalisadores ou aditivos durante o processo de pirólise da borra de petróleo foi realizada (CHEN, 2016; CHALOV, 2017; CHENG, 2016a; CHENG, 2016b; WANG, 2015). Os resultados desses estudos indicaram que aditivos de óxidos metálicos (Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO e NiO), sais metálicos e álcalis (AlCl₃, Fe₂(SO₄)₃H₂O, KCl e Na₂CO₃) e resíduos sólidos (cinzas residuais, cinza da borra, zeólita ZSM-5, zeólita Y e resíduos de polímero de álcool polivinílico) poderiam melhorar o rendimento e a qualidade dos produtos e ainda reduzir o conteúdo sólido final.

Pánek (2014) descobriram que o óxido de cálcio desempenha um papel importante na pirólise, atuando como um corretor de pH, solidificador de material da borra de petróleo, ligante para enxofre de origem orgânica e inorgânica e precursor de CaS. Chen (2016) revelaram que os catalisadores de CaO e NiO foram capazes de promover a pirólise rápida da BO em hidrocarbonetos leves de forma significativa. Em particular, o NiO foi capaz de aumentar significativamente a conversão de produtos aromáticos.

Chalov (2017) analisaram os produtos de pirólise obtidos em condições ótimas

(temperatura de 500 °C, atmosfera inerte – sob fluxo de N₂) na presença de CoCl₂. Os resultados apresentados revelaram que a presença do catalisador aumentou em 2,2 vezes o poder calorífico total dos produtos gasosos em comparação com o processo não catalítico, devido ao aumento do teor de hidrocarbonetos de baixo peso molecular. Cheng (2016b) investigaram a pirólise da borra de petróleo com adição dos seguintes componentes: cinzas da BO, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO e SiO₂, sob atmosfera inerte, empregando um reator de tanque rotativo. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito catalítico de óxidos metálicos na qualidade do óleo pirolítico. Experimentos em escala termogravimétrica foram conduzidos em busca da temperatura ótima de reação. Assim, a reação foi conduzida a 450 °C e 5 rpm. A qualidade dos derivados de petróleo foi determinada com base nos resultados do método de separação das quatro principais frações, da razão molar H/C, do resíduo final e da análise elementar. A adição de cinza de borra de petróleo, Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO diminuiu o resíduo de carbono e a migração de S, N e O da borra para o produto de óleo. Os autores inferiram que as melhorias na qualidade do óleo foram devidas ao efeito catalítico da composição de Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO nas cinzas da borra de petróleo.

Wang (2015) obtiveram uma recuperação de óleo de 85% por meio da pirólise catalítica utilizando material mesoporoso. Liu (2016) inspirados na tecnologia catalítica empregada em refinaria de óleo pesado, prepararam o catalisador MCM-41 suportado em TiO₂ e investigaram o efeito da presença deste sistema catalítico na pirólise da BO. Os autores observaram que o catalisador TiO₂/MCM-41 melhorou o rendimento de óleo recuperado e reduziu a temperatura de pirólise. O rendimento do óleo foi aumentado de 76,04 para 83,88%, enquanto que a temperatura de pirólise diminuiu 21 vezes em comparação com o processo não-catalítico. Cheng (2016a, 2017) empregaram cinzas da própria borra de petróleo como aditivo e descobriram que o rendimento de óleo foi melhorado e a fração leve foi aumentada.

No trabalho de Lin (2018) a pirólise catalítica contínua da BO foi realizada em um reator especial em U para a produção de óleo leve enriquecido com saturados. Os resultados sugeriram que a pirólise da borra oleosa ocorre em duas etapas, sendo a primeira térmica e a segunda catalítica. Durante a pirólise térmica, os hidrocarbonetos foram craqueados e, posteriormente, polimerizados em aromáticos. O rendimento máximo de líquido de 67,7% foi obtido a 500 °C. O aumento da temperatura para 800 °C promoveu a polimerização e a distribuição de aromáticos e poliaromáticos no óleo pirolítico. Na etapa catalítica, utilizando a dolomita como catalisador, os compostos aromáticos foram adsorvidos, agregados ou decompostos. Como resultado, um produto de óleo leve com 57% de saturados foi obtido no tempo de residência de 8,9 s, devido à conversão de aromáticos e hidrocarbonetos pesados em hidrocarbonetos alifáticos leves, como hidrocarbonetos de cadeia linear. Comparado com a fase oleosa na

amostra de BO bruta, o teor de saturados foi aumentado em 45% e o dos asfaltenos foi reduzido em 88,5%. Além disso, a liberação de H₂S foi reduzida de 0,132 para 0,005 mol/kg de borra e o teor de enxofre do produto oleoso foi também diminuído na presença de dolomita.

Conesa (2014) investigaram a distribuição de produtos a partir de pirólise da borra de petróleo da estação de tratamento de águas residuais de uma refinaria de petróleo, entre 350 e 530 °C. Em baixas temperaturas, foi observada alta concentração de fração não decomposta (parte inorgânica). Por outro lado, o aumento da temperatura promoveu diminuição da fração inorgânica e aumento da fração líquida. A análise da composição do gás produzido revelou uma ligeira variação nesta faixa de temperatura, sendo o metano, o etano, o etileno, o propano e o propileno os compostos mais importantes. Nos líquidos, o rendimento de hidrocarbonetos leves aumentou com o aumento da temperatura, enquanto os compostos aromáticos diminuíram. No entanto, o produto de óleo final obtido através da pirólise foi considerado pobre, devido à alta fração de componentes pesados (WANG, 2007).

Os derivados de petróleo obtidos na pirólise contêm certa quantidade de componentes pesados ou corrosivos, como asfaltenos, compostos de enxofre e ácido carboxílico, que afetam severamente a qualidade dos produtos derivados (CHANG, 2000). Uma forma simples e eficaz de melhorar a quantidade e a qualidade dos produtos de pirólise é a co-pirólise (CHEN, 2017). Diversos estudos foram conduzidos para investigar as características da co-pirólise da biomassa com outros resíduos orgânicos, como plásticos e resíduos agrícolas (ABNISA, 2014). Geralmente, biomassa e a BO são diferentes em propriedades químicas e físicas, como teor de cinzas, material volátil e teor de oxigênio, o que pode resultar em uma interação sinérgica durante a co-pirólise (HU, 2017). Cheng (2015, 2016a, 2016b, 2017) realizaram um estudo aprofundado sobre o assunto. Os resultados mostraram que o maior rendimento de derivados de petróleo foi obtido durante a pirólise catalisada com as cinzas da própria borra de petróleo, o que pode ser parcialmente atribuído à natureza da presença do elemento Fe e do elemento S. A adição de cinza da borra durante o processo de pirólise não só aumenta o rendimento dos derivados de petróleo como também melhora a qualidade do óleo, em particular, reduzindo os resíduos de carbono (ou asfaltenos) nos derivados de petróleo.

Lin (2018) realizaram a co-pirólise da BO e casca de arroz em um reator de leito fixo para investigar os efeitos das interações nos produtos e melhorar a qualidade do óleo de pirólise. Os resultados da SARA (composição de saturados, asfaltenos, resinas e aromáticos) mostraram que a sinergia melhorou a qualidade do produto petrolífero, promovendo o teor de saturados e aromáticos e reduzindo as frações pesadas. Resultados de CG/MS mostraram que a interação aumentou a concentração de hidrocarbonetos de cadeia linear e reduziu significativamente o

conteúdo de compostos oxigenados em 46-93%. O rendimento do gás foi melhorado devido à ocorrência de reações secundárias e mais H₂, CO e hidrocarbonetos C₁-C₂ foram gerados.

Para estudar o efeito da cinética e eficiência da pirólise, Zhou (2017) investigaram os parâmetros, incluindo taxa de aquecimento, temperatura final e tempo de pirólise da BO na presença de biomassa agrícola (casca de damasco). Como resultado, a recuperação máxima de óleo foi obtida utilizando as seguintes condições de pirólise: taxa de aquecimento de 15 °C/min, temperatura final de 450 °C e tempo de pirólise de 3 h. Experimentos de ATG das amostras de BO na presença de diversas biomassas realizadas com programas de temperatura não-isotérmicos sugerem que o processo de pirólise ocorre em três estágios, sendo que a principal reação de decomposição inicia na faixa de 127-467 °C. O valor da energia de ativação da BO sem catalisador foi maior que o da amostra na presença de biomassa, indicando que o uso da biomassa como aditivo possui grande potencial na pirólise industrial da borra de petróleo.

Wang (2015) utilizaram bentonita modificada (mineral de argila) para elevar a recuperação de óleo durante a pirólise. A taxa de recuperação de óleo foi aumentada com o aumento do catalisador na fase inicial e diminuiu na fase final do teste. Além disso, a temperatura mais alta contribuiu para uma maior produção de óleo e, ao mesmo tempo, a razão ótima do catalisador para a borra foi de 0,035. A pesquisa revelou que o conteúdo da recuperação de petróleo pode chegar a 85,52%.

Cheng (2017) propuseram uma estratégia de combinação de injeção de vapor com adição de cinza de borra de petróleo para melhorar o rendimento e a qualidade dos derivados de petróleo do processo de pirólise da borra. A pirólise foi conduzida sob atmosfera inerte a 450 °C, empregando um reator de tanque rotativo. Os resultados indicaram que tanto a injeção de vapor quanto a adição de cinzas da BO causaram o aumento da produção de óleo. A injeção de vapor aumentou as proporções das frações pesadas e médias no produto de óleo e reduziu o resíduo de carbono. A adição de cinzas reduziu o resíduo de carbono e melhorou a razão óleo leve/óleo pesado ao converter a fração pesada ou precursores de coque em frações mais leves. A presença de cinza da BO reduziu significativamente as mobilidades S, N e O da BO bruta para o produto oleoso. Os autores propuseram um processo contínuo de combustão por pirólise para descartar o resíduo e recuperar a matéria útil simultaneamente (Figura 7).



Figura 7 – Processo contínuo de combustão por pirólise. Fonte: Adaptado de Cheng et al. 2017.

Ma et al. (2014) aplicaram areia de quartzo como catalisador durante o processo de pirólise da borra de petróleo e observaram uma taxa máxima de recuperação de óleo a 550 °C, com a razão borra: areia de quartzo de 1:2. Além disso, a análise da composição química das distribuições de materiais orgânicos nas amostras de óleo recuperado indicou que uma fração maior de saturados (72,5%) foi obtida a 550 °C, com menor teor de asfaltenos (9,8%). Cheng (2016a) também verificaram a possibilidade de usar areia de quartzo e cinzas da BO como catalisador no processo de pirólise da borra de petróleo. Os experimentos foram conduzidos com areia de quartzo e sem aditivos, sob as mesmas condições para comparação. Os resultados demonstram que a presença de cinza de BO pode aumentar o rendimento de óleo e reduzir a temperatura ótima de reação de 500 para 450 °C. As cinzas do BO podem reduzir a produção de coque e de resíduo de carbono, bem como aumentar a proporção de óleo leve/óleo pesado do óleo em um grau maior que a areia de quartzo.

Silva (2017) estudaram o efeito da temperatura e a adição de um catalisador ácido (argila K-10®) e polietileno (PE) na produção de óleo por meio da pirólise de BO. A qualidade do óleo pirolítico foi avaliada com base na composição de hidrocarbonetos determinada por análise de RMN e GC-MS. Aumentando a temperatura de 450 para 500 °C a produção de óleo e gases pirolíticos foi aumentada em 15%, enquanto os resíduos diminuíram em 50%. A produção de gás a 450 °C foi aumentada em 50% quando foi adicionada argila K-10 (5 ou 10% m/m). A análise GC-MS mostrou que a pirólise térmica e catalítica é capaz de converter a BO em um óleo pirolítico com um teor de hidrocarbonetos leves superior a 95%. A análise do tipo hidrocarboneto mostrou que tanto a pirólise térmica quanto a catalítica produziram óleo com alto teor de parafina (maior que 80% v/v) e baixos teores de aromáticos e olefinas (inferiores a 10% de cada). A pirólise catalítica produziu uma fração de óleo com: (i) um maior teor de hidrocarbonetos leves do que o óleo da pirólise térmica e (ii) um baixo teor de aromáticos e

olefinas. O poder calorífico médio (44,1 MJ/kg) dos óleos pirolíticos foi semelhante ao poder calorífico padrão do diesel (43,7 MJ/kg). Esse resultado demonstra que tanto a pirólise térmica quanto a catalítica podem ser potencialmente usadas para converter a mistura de resíduos de PE e borra de petróleo em um óleo da fração de diesel.

Gong (2017) investigaram alguns fatores que afetam o comportamento da pirólise da BO como: temperatura de pirólise, taxa de aquecimento e diferentes atmosferas inertes (N_2/CO_2). As produções de óleo, gás e fração inorgânica não demonstraram um aumento significativo quando a temperatura final ultrapassou 600 °C. Comparado com a pirólise lenta, os rendimentos de óleo e resíduo inorgânico diminuíram e a produção de gás aumentou na pirólise rápida. As frações leves da pirólise da BO foram mais de 30% superiores às do óleo extraído da borra. Com o aumento da temperatura de pirólise, as frações leves (gasolina, diesel e combustível de aviação) diminuíram no óleo de pirólise e as frações pesadas (destilados e óleo pesado) aumentaram ligeiramente. Durante a pirólise rápida, as frações pesadas produzidas podem ser quebradas em frações leves. As distribuições de derivados de petróleo da pirólise em atmosfera inerte (N_2 e CO_2) não apresentaram diferença significativa. Os teores de CH_4 , C_2H_4 , C_{4-6} e C_{6+} aumentaram, enquanto os teores de C_2H_6 , C_3H_8 e C_3H_6 diminuíram com o aumento da temperatura de pirólise.

Lin, Wang e Huang (2017a) e Lin, Mallah e Huang (2017b) estudaram o efeito do KOH na melhoria da qualidade do produto oleoso de diferentes BOs através da pirólise. Os resultados mostraram que a concentração de asfaltenos foi reduzida pela metade e uma maior quantidade de hidrocarbonetos saturados ($C_{14}H_{30}$ a $C_{17}H_{36}$) foram produzidos quando a proporção de KOH alcançou 10%. Além disso, a qualidade do produto oleoso foi melhorada quando KOH foi adicionado ao processo pirólise. Foram observadas as seguintes melhorias no produto final: (i) menor peso molecular médio (podendo ser reduzido em 53%), (ii) menor viscosidade, (iii) menor teor de asfaltenos, (iv) maior concentração de hidrocarbonetos de cadeia linear e (v) maior quantidade de enxofre retido em resíduos sólidos. Mohammadi (2015) utilizou KOH na pirólise para investigar a produção e aplicação de carbono poroso preparado a partir da BO. Segundo o autor, a borra contém 80% em peso de carbono, consistindo principalmente de compostos alifáticos. Logo, a conversão deste resíduo em adsorventes carbonosos poderia ser atraente para a remoção de poluentes das águas residuais. O tratamento termoquímico da BO com KOH aumentou consideravelmente a área superficial e a porosidade do carbono poroso em comparação com o método térmico. Os resultados mostraram que o carbono poroso obtido pela ativação de KOH apresentou área superficial específica, volume total de poros e área superficial de microporos de $328,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $0,21 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e $289,10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Enquanto isso o material carbonoso produzido pela pirólise térmica apresentou área superficial específica de $3,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Adicionalmente, foi observado que a pirólise contribuiu para a estabilização dos metais pesados presentes na BO. Para o autor, a recuperação das BO através da sua conversão termoquímica nos adsorventes carbonosos porosos pode ser sugerida como uma tecnologia alternativa para os métodos de disposição convencionais.

Apesar das vantagens citadas, a implementação do processo de pirólise em grande escala é limitada pelo baixo valor econômico dos produtos líquidos quando comparados com o custo e a complexidade dos equipamentos de processamento necessários para esta rota (BRIDLE, 2004; KIM, PARKER, 2008). O alto custo operacional se deve principalmente à grande quantidade de energia externa necessária para a reação endotérmica (ISABEL, 2012). Entretanto, alguns trabalhos mostraram aplicações em grande escala da pirólise de BO. No estudo realizado por Wang (2012), os autores utilizaram um forno rotativo horizontal capaz de tratar cerca de 10 ton/d de borra oleosa. Os ensaios foram realizados em um reator de pirólise constituído por 5 estágios de reação, sendo que o aumento da temperatura, em cada estágio, foi controlado a partir da programação de rampa de aquecimento, de modo a varrer uma faixa entre 200-700 °C. O tempo pirólise foi de 3 a 5 horas, sob condição de micro-pressão. O teor de óleo no resíduo da pirólise foi inferior a 0,3% após o tratamento. Wang, Qu e Qin (2013) avaliaram um sistema de tratamento de borra oleosa implantado no campo Liaohe, com capacidade para tratar 5000 t de borra/ano, tendo sua operação iniciada em 2007. Neste Sistema foram tratadas as borras oleosas oriundas de três pontos diferentes da produção de óleo pesado. O Sistema de tratamento envolveu etapas de lavagem, centrifugação, flotação, separação trifásica, pirólise e incineração dos resíduos. Os resultados da pirólise mostraram uma recuperação de óleo de 2000 t/ano. Desta forma, apesar de alguns autores limitarem o emprego da pirólise em larga escala, devido aos custos envolvidos, existem aplicações que atestam sua viabilidade técnica, econômica e ambiental.

A extração por solvente representa um método simples, mas eficiente, para separar a BO em hidrocarbonetos valiosos e um resíduo sólido ou semi-sólido com volume reduzido. O tratamento da borra pela extração pode ser realizado dentro de um período relativamente curto, e tem o potencial de tratar um grande volume de resíduo, dependendo do projeto da coluna de extração. De modo a evitar a emissão de vapor de solvente, é normalmente desejado um processo fechado e contínuo capaz de reter o solvente evaporado (HU, 2013).

El Naggar (2010) usaram vários solventes como nafta, querosene, n-heptano, tolueno, dicloreto de metileno, dicloreto de etileno e éter dietílico para recuperar óleo da BO de petróleo seca e semi-seca pelo método de extração por solvente. Dos solventes empregados o tolueno

resultou na maior taxa de recuperação de óleo, 75,94%. Pazoki (2017) utilizaram extração por solvente usando metiletilcetona como solvente polar para recuperar o óleo. Cerca de 99,8% do óleo foi recuperado. Entretanto, o óleo obtido não atendeu as especificações estabelecidas para exportação da Sirri Island, indicando que o óleo recuperado necessitaria de tratamento adicional. Taiwo e Otolurin (2009) mostraram o potencial do n-hexano e do xileno na recuperação de hidrocarbonetos a partir da BO. Os autores conseguiram recuperar 67,5% dos hidrocarbonetos. A análise por CG indicou que a maioria dos HC's recuperados encontrava-se na faixa de C₉ a C₂₅, sendo consideradas matérias-primas atrativas para a indústria petroquímica. O hexano mostrou maior desempenho na extração de hidrocarbonetos úteis da BO.

Abouelnasr e Zubaidy (2008) usaram metiletilcetona (MEK), gás liquefeito de petróleo condensado (GLPC), heptano, hexano, iso-propanol e iso-butanol. A recuperação do óleo variou de 8% para o iso-butanol a 39% para o MEK. No geral, a MEK apresentou o melhor desempenho que foi seguido de perto pelo GLPC (32%), enquanto os álcoois tiveram desempenho abaixo do desejado. A porcentagem de recuperação de óleo diminuiu com o decréscimo do peso molecular, seguindo a seguinte sequência: MEK > GLPC > heptano > hexano > iso-propanol > iso-butanol. Além disso, diferentes razões de massa de solvente e borra oleosa foram usadas para MEK e GLPC. Os resultados mostraram que a razão solvente:borra de 4:1 foi considerada ótima para ambos os solventes. As características do óleo recuperado foram então comparadas com as do óleo combustível disponível comercialmente. A análise indicou que os níveis de cinzas, resíduos de carbono e asfaltenos foram melhorados quando se utilizou MEK como solvente. O uso de hexano e álcoois, no entanto, produziram óleos recuperados com altos níveis de cinzas, resíduos de carbono e asfaltenos. Porém, para todos os solventes utilizados, o óleo recuperado apresentava níveis de resíduos de enxofre e carbono superior ao permitido para ser utilizado como combustível, sendo necessário tratamento posterior do óleo extraído.

O efeito da temperatura no processo de extração por solvente foi avaliado por Hu (2013). Neste estudo, as etapas de extração e de filtração foram realizadas à temperatura ambiente. O aquecimento do sistema foi necessário para melhorar a dissolução dos componentes orgânicos da borra no solvente. Os autores concluíram que o aumento da temperatura acelerou o processo de extração, mas contribuiu para a perda de HC's e solvente por evaporação. Em contrapartida, a realização do processo em baixa temperatura diminuiu o custo do processo de extração, mas levou a uma diminuição significativa da eficiência de recuperação de óleo.

Um estudo adicional do efeito da temperatura na recuperação de óleo foi realizado por

Hu (2017). Amostras de BO foram misturadas com triclorometano na proporção 7:1 e os experimentos foram conduzidos a 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C, sob agitação constante de 600 rpm por 10 min. Os resultados revelaram que a recuperação do óleo aumentou com o aumento da temperatura. Tal fato foi atribuído à diminuição da viscosidade do óleo, que contribui para um maior contato entre BO e solvente orgânico (LI, 2004; Che et al., 2008). Além disso, os resultados mostraram que quando a extração ocorre em temperaturas na faixa de 35 a 40 °C, a taxa de recuperação do óleo não muda significativamente. Por outro lado, temperaturas superiores a 40 °C provocam queda na taxa de recuperação de óleo. Isso se deve ao fato de que o aumento da temperatura acelera a volatilização de solventes orgânicos (ZHANG, 2015). Assim, segundo os autores, o intervalo ideal de temperatura para recuperar o óleo da borra com triclorometano foi de 35 a 40 °C.

Hu (2015) estudaram o efeito da razão borra/solvente e do tempo de extração aplicando cinco solventes: ciclohexano (CHX), diclorometano (DCM), metiletilcetona (MEK), acetato de etila (EA) e 2-propanol (2-Pro). Com relação à razão borra:solvente, a taxa de recuperação de óleo para todos os solventes aumentou com o aumento da proporção até atingir um equilíbrio. Isso foi atribuído ao aumento da solubilidade do óleo no solvente, aumentando assim a fração de óleo recuperado (MOHAMMED, 2013). O solvente 2-Pro apresentou menor taxa de recuperação quando comparado a todos os solventes utilizados, enquanto que o CHX apresentou maior capacidade de recuperação de óleo. A eficiência de recuperação dos solventes CHX, DCM, MEK, EA e 2-Pro, na razão borra:solvente 1:1, atingiram valores de $(42,4 \pm 0,8)\%$, $(37,7 \pm 0,8)\%$, $(37,2 \pm 1,9)\%$, $(37,6 \pm 1,0)\%$ e $(17,1 \pm 1,1)\%$, respectivamente. Um aumento considerável da recuperação de óleo foi observado para os quatro solventes (CHX, DCM, MEK, EA) quando a razão solvente:borra aumentou de 1:1 para 4:1. Contudo, o aumento adicional da razão 4:1 não resultou em aumento significativo da recuperação de petróleo. A extração de CHX foi associada com um considerável aumento na recuperação de solvente de $(51,2 \pm 2,9)\%$ para $(81,3 \pm 1,2)\%$ quando a proporção aumentou de 1:1 para 4:1. Verificou-se também que todos os solventes, exceto o DCM, apresentaram taxa de recuperação do solvente satisfatória, com a maior taxa de recuperação de solvente de apenas $(48,5 \pm 2,0)\%$ para o DCM, mas $>80\%$ para os outros quatro solventes.

Outro fator de impacto na extração por solvente é o tempo de duração da extração. A duração suficientemente longa pode permitir que o solvente dissolva o óleo e permita que as impurezas se agreguem o suficiente para ser separado da fase líquida por sedimentação (Rincón, 2005). Hu (2015) verificaram que a duração da extração tem pouco efeito sobre a variação da taxa de redução de resíduos quando se utiliza extração de CHX, MEK, EA e 2-Pro. Para a

extração de DCM, a redução de resíduos aumentou de $(62,6 \pm 0,5) \%$ para $(77,7 \pm 2,0)\%$, à medida que a duração da extração aumentou de 5 para 30 min, quando o equilíbrio foi atingido. Considerando o efeito global na recuperação de óleo, os autores consideraram a duração da extração de 30 min como ótima. Este intervalo de tempo foi tido como suficiente para alcançar uma miscibilidade satisfatória entre solvente e óleo na BO.

Neste mesmo estudo, Hu (2015) examinaram a combinação de extração por solventes e congelamento/descongelamento na recuperação de óleo das borras de petróleo com alto teor de água. Cinco solventes (2-Pro, DCM, CHX, MEK e EA) foram examinados. Os autores concluíram que todos os solventes, exceto 2-Pro, mostraram uma taxa de recuperação de óleo promissora de cerca de 40%, mas a reciclagem do solvente DCM após a extração do óleo foi bastante baixa. Três solventes (CHX, MEK e EA) foram então selecionados para examinar o efeito do tratamento de congelamento/ descongelamento na melhoria da qualidade do óleo recuperado. Este tratamento aumentou o teor total de hidrocarbonetos de petróleo (TPH) no óleo recuperado de cerca de 40 para 60% para as extrações de MEK e EA, mas pouco efeito foi observado para a extração de CHX. Embora o resíduo sólido, após a recuperação do óleo, tenha diminuído significativamente o conteúdo de TPH, uma alta concentração de metais pesados foi observada, indicando que este resíduo pode requerer tratamento posterior adequado. Para os autores, a combinação de extração por solventes com congelamento/descongelamento é eficaz para tratamento de resíduos oleosos perigosos com alto teor de água.

No trabalho de Ahmed (2014) três solventes (clorofórmio, MEK e n-hexano) e dois métodos de extração (método de mistura de borra/solvente e Soxhlet) foram aplicados para recuperar o óleo da borra. As proporções de massa de solvente para BO foram mantidas em 4:1. A mistura foi mantida sob agitação constante (180 rpm), à temperatura ambiente, durante 24 horas. As temperaturas utilizadas durante a extração foram 79 °C, 68 °C e 74 °C para MEK, n-hexano e clorofórmio, respectivamente. Dentre os métodos avaliados, o método de extração de Soxhlet mostrou maior eficiência do que o método de mistura de borra-solvente. Para o solvente MEK, utilizando o método de extração por Soxhlet, a recuperação de óleo foi de 48,3%, enquanto que com o método de mistura a recuperação de óleo foi de apenas 32,5%. Uma recuperação adicional de cerca de 7,1%, 15,8% e 5,7% foi obtida para os solventes n-hexano, MEK e clorofórmio, respectivamente. Os resultados da FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) confirmaram que o solvente MEK tem a maior capacidade de extrair hidrocarbonetos da BO.

A extração de hidrocarbonetos com solvente orgânico (Na-AES, surfactante) foi estudada por Han et al. (2009). Os autores empregaram um planejamento experimental tipo

ortogonal para verificar a influência de alguns fatores na recuperação do óleo. Dentre os tratamentos analisados, os fatores avaliados seguiram a seguinte sequência de impacto na recuperação: a temperatura da mistura > o percentual de diluição da solução de Na-AES > o tempo de mistura > a razão da solução Na-AES:BO. Além disso, foi possível definir a condição ótima de operação (temperatura de mistura de 30 °C, solução de Na-AES de 3,0%, tempo de mistura de 5 min, razão de Na-AES e BO de 3:1). Nestas condições a recuperação de óleo pode chegar a 99,24%.

Liang (2014) investigaram a recuperação do óleo da borra de petróleo por extração com solvente com quatro solventes orgânicos: ciclohexano, n-hexanol, n-butanol e querosene. Foi dada ênfase especial ao efeito da concentração de sólidos (C_S = razão borra oleosa:solvente) na eficiência de recuperação de óleo e no coeficiente de partição (K_D). O coeficiente de partição (K_D), definido como a razão entre a concentração de óleo na fase solvente e a fase sólida (BO) no equilíbrio, é usado para caracterizar a eficiência da extração por solvente. Zubaidy e Abouelnasr (2010) investigaram a recuperação de óleo a partir da BO utilizando extração com solvente e demonstraram que o K_D aumentava com o aumento da concentração sólida (C_S). Tal fenômeno tem sido descrito como o “efeito da concentração do sólido” ou “efeito sólido” (efeito C_S). Além disso, Liang (2014) demonstraram que a eficiência de recuperação de óleo com os quatro solventes, sob diferentes C_S , a $25,0 \pm 0,5$ °C seguiu a seguinte ordem: ciclohexano > n-hexanol > querosene > n-butanol. Com o aumento do C_S a recuperação diminuiu.

Liang (2014) estudou o efeito da temperatura (T) na eficiência de recuperação de óleo sob C_S diferentes. Foi constatado que a taxa de recuperação do óleo aumenta com o aumento da temperatura (T). Na Figura 8 são mostrados os coeficientes de partição do óleo, para o solvente querosene, em diferentes T e C_S . É possível observar que K_D aumenta com o aumento de T. Além disso, o efeito de T se torna mais significativo com o aumento de C_S . Ainda, o efeito C_S é observado em vários T, ou seja, K_D aumenta com o aumento de C_S em qualquer T analisado. Foi constatado o fenômeno do efeito C_S , isto é, K_D aumentou com o aumento da C_S , em outras palavras, mais óleo é extraído com o aumento da quantidade de solvente.

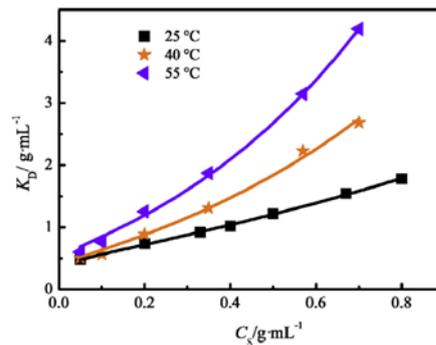


Figura 8 - Influência da concentração sólida e da temperatura no K_D (Fonte: Liang 2014)

Shin (2015) realizaram experimentos para avaliar o potencial de remediação física de solo contaminado com grande quantidade de borra oleosa, coletadas de um local de despejo BO em Balikpapan, na Indonésia. Sem o uso de agentes químicos, foram realizados três tipos de experimentos baseados nas propriedades físicas da borra de petróleo. Esses experimentos incluíram separação por gravidade, extração por solvente usando água e flotação de ar. Após os testes, sem emprego de agentes químicos, os autores realizaram experimentos de extração por solventes químicos (metanol, etanol, butanol e hexano) para comparar a eficiência de recuperação de HC's. Os resultados do teste de extração com água indicaram que a concentração média de HC's após a mistura foi de 16.318 mg/kg, sendo extraído cerca de 30% de óleo da BO. As moléculas de óleo são hidrofóbicas; portanto, um solvente hidrofóbico pode aumentar a extração de HC's do solo. O solvente mais eficiente foi o hexano, que pode extrair 73% de HC's do solo. Além disso, álcoois com uma cadeia hidrofóbica mais longa extraíram mais HC's. A extração com solvente orgânico recuperou 1,5 vezes mais HC's em comparação com a extração com água. No entanto, a toxicidade dos solventes orgânicos residuais e as preocupações de segurança associadas às suas ações corretivas devem ser analisadas para melhorar a aplicabilidade da extração por solventes.

Hu (2017) exploraram a recuperação de petróleo a partir borra usando triclorometano, sym-dicloroetano e acetato de etila como solventes. Os resultados mostraram que o triclorometano exibiu o melhor desempenho de extração, sendo a taxa de recuperação do óleo de aproximadamente 59% em peso com base na massa da borra original.

Percebe-se que eficácia da extração líquida é altamente dependente das características químicas do solvente e sua interação com as moléculas da amostra. Nezhdbahadori (2018) conduziram uma pesquisa com o objetivo de investigar a influência da polaridade do solvente na recuperação da borra oleosa coletada de campos de petróleo iranianos. Para atingir este objetivo, os autores utilizaram MEK como solvente polar e o tolueno como solvente não polar.

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada como método de delineamento experimental para encontrar as condições ótimas para obtenção de recuperação máxima. A eficiência de recuperação de óleo sob as condições ótimas utilizando MEK e tolueno foi determinada por CG e comparadas entre si. Os resultados mostraram 30,41 e 37,24% de recuperação de hidrocarbonetos para tolueno e MEK, respectivamente. As condições ótimas dos estudos foram 20 °C, 19 min e 6,4/4,2 para MEK e 55 °C, 17 min e 3,6/3,6 para o tolueno.

Um dos principais obstáculos da aplicação da extração com solvente ao tratamento da BO em escala de campo é que um grande volume de solventes orgânicos é necessário. Isso pode resultar em preocupações econômicas e ambientais significativas.

Alguns estudos usaram micro-ondas como recurso de aquecimento para preparar óleos de pirólise provenientes da borra de petróleo. Em todos os experimentos de pirólise por micro-ondas, a evolução da temperatura da amostra pode ser dividida em cinco etapas: (i) um aumento rápido da temperatura desde a temperatura ambiente até 100 °C; (ii) processo de secagem, na faixa de temperatura de 100 °C a 150 °C; (iii) evaporação de hidrocarbonetos, na faixa de temperatura de 150 °C a 450 °C; (iv) pirólise, na faixa de temperatura de 450 °C a 600 °C e (v) calcinação, na faixa de temperatura de 600 °C a 800 °C.

Chen (2016) investigou a pirólise catalítica por micro-ondas da BO proveniente de um tanque de armazenamento de petróleo usando carvão ativado granular (GAC) como catalisador em várias proporções (0%, 5%, 10% e 15%). O GAC desempenhou um papel importante na rápida transferência de calor para a BO. O estudo demonstrou o aumento tanto na temperatura da reação quanto na taxa de aquecimento. O tempo de pirólise e a duração de todo o tratamento de aquecimento foram reduzidos cerca de 90% e 67%, respectivamente, com 15% de GAC na borra. A temperatura máxima de reação foi de cerca de 890 °C no caso de 15%, que foi cerca de 220 °C maior do que sem adição de GAC. Além disso, o rendimento do óleo recuperado aumentou de 56,3 para 77,5% na faixa de concentração do GAC de 0-10%, e então diminuiu significativamente para 68,6% quando a concentração de GAC aumentou de 10 para 15%. Comparativamente, o rendimento do resíduo sólido diminuiu de 32,3 para 8,3% com aumento da concentração de 0 a 10%, e então aumentou para 14,9% quando a carga de GAC aumentou de 10 para 15%.

A composição do gás liberado durante a pirólise foi de CO, CO₂, H₂, CH₄, C_nH_m e outras (O₂ e gases não identificáveis), sendo que H₂ apresentou o maior produto gasoso no processo. Observou-se que a composição do óleo da pirólise sob diferentes concentrações de GAC sofreu certa influência sobre os saturados e asfaltenos, mas a variação do teor de aromáticos e resinas foi discreta. Os saturados foram a composição predominante do produto oleoso. O teor máximo

de saturados (74,3%) foi obtido a 10% de carga de GAC e o menor teor de asfaltenos (5,1%) em óleo também foi observado a 10% de carga de GAC. Desta forma, a concentração ótima do GAC foi determinada em 10%. Além disso, resultados dos testes de lixiviação mostraram que a lixiviabilidade dos metais pesados, como Cr, As e Pb, foi baixa nos resíduos sólidos após a pirólise.

Wang (2012) 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 BO 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 BO 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 BO em mais de 4%, foi observada uma queda na eficiência de recuperação de óleo (71,41%). Isso indica que o resíduo deve ser adicionado em uma porcentagem apropriada. 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. Além disso, a composição da fração gasosa é composta pelos gases não condensáveis, principalmente em H₂ e hidrocarbonetos C₁ - C₅.

5. Conclusão

Atualmente, o tratamento e a reutilização da BO ainda estão, em sua grande maioria, em fases de pesquisa experimental e testes iniciais. Os estudos disponíveis representam uma contribuição importante, especialmente no que diz respeito ao tratamento, reutilização e reciclagem da borra de petróleo ou BO. Os trabalhos abordados mostraram que as BO's podem ser tratadas por diferentes abordagens, o que torna necessário pesquisar os recursos disponíveis e selecionar as tecnologias de tratamento mais adequadas, em função da característica físico-química das BO. Dentre as tecnologias disponíveis para o tratamento e/ou recuperação da BO pesquisadas neste trabalho foi possível observar que o emprego da pirólise se destaca com relação a extração por solventes ou irradiação por micro-ondas. Especificamente, a pirólise catalítica vem apresentando resultados de recuperação de óleo acima de 70% com redução da temperatura de pirólise. Entretanto, se observa ainda que não há um consenso sobre o tipo mais adequado de catalisador, para o caso da pirólise catalítica, ou das condições ótimas de pirólise. Estes fatos, estão diretamente relacionados com a heterogeneidade da BO.

Referências

Abnisa F., Wan-Daud W.M.A. (2014). A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Convers Manag*, 87, 71-85.

Abouelnasr, D.M., Zubaidy, E. (2008). Treatment and recovery of oil-based sludge using solvent extraction. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 3-6 November, Abu Dhabi, UAE.

Ahmed R., Sinnathambi M.C., Eldemerdash U., (2014). N-hexane, methyl ethyl ketone and chloroform solvents for oil recovery from refinery waste. *App Mechanics Mater*, 699, 666-71.

Bridle T.R., Pritchard D. (2004). Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis. *Water Sci Technol*, 50(9), 169-175.

Chalov K., Lugovoy Y., Kosivtsov Y., Stepacheva A., Sulman M., Molchanov V., Smirnov I., Panfilov V., Sulman, E. (2017). Petroleum-containing residue processing via co-catalyzed pyrolysis. *Fuel*, 198, 159-64.

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. *Energ Fuels*, 14, 1176-83.

Che, C., Wu, S., Zhu N., Shou Z., Ye Q. (2008). Study on the petroleum ether extraction technique of oil sludge. *J Saf Environ* 2008;8(1):56-8

Chen W., Chen Y., Yang H., Xia M., Li K., Chen X., Chen H. (2017). Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and microalgae: products characteristics and interaction effect. *Bioresource Technol*, 245(Part A), 860-8.

Chen Y.R. (2016). Microwave pyrolysis of oily sludge with activated carbon. *Environ Technol*, 37(24), 3139-45.

Chen L., Zhang X., Sun L., Xu H., Mei N. (2016). Study on the fast pyrolysis of oil sludge and its product distribution by PY-GC/MS. *Energy Fuels*, 30, 10222-7.

Cheng S., Takahashi F., Gao N.B., Yoshikawa K., Li A. (2016a). Evaluation of oil sludge ash as a solid heat carrier in the pyrolysis process of oil sludge for oil production. *Energy Fuels*, 30(7), 5970-9.

Cheng, S., Li A., Yoshikawa K. (2015). High quality oil recovery from oil sludge employing a pyrolysis process with oil sludge ash catalyst. *Int J Waste Resour*, 5(2), 176.

Cheng S., Wang Y., Gao N., Takahashi F., Li A., Yoshikawa K. (2016b). Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor. *J Anal Appl Pyrolysis*, 120, 511-20.

Cheng, S., Wang Y.H., Fumitake T., Kouji T., Li A., Kunio Y. (2017). Effect of steam and oil sludge ash additive on the products of oil sludge pyrolysis. *Applied Energy*, 185, 146-57.

Chiamonti D., Oasmaa A, Solantausta Y. (2007). Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable Sust Energy Rev*, 11(6),1056-86.

Conesa J.A., Moltó J., Ariza J., Ariza M., Barneto A.G. (2014). Study of the thermal decomposition of petrochemical sludge in a pilot plant reactor. *J Anal Appl Pyrol*, 107, 101-6.

Czernik S., Bridgwater A.V. (2004). Overview 1364 of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energ Fuel*, 18, 590-8.

El Naggar, A.Y., Saad, E.A., Kandil, A.T., Elmohr, H.O. (2010). Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. *J Petro Technol Alter Fuels*, 1(1), 10-9.

Fonts I., Gea G., Azuara M., Ábrego J., Arauzo J. (2012). Sewage sludge pyrolysis for liquid production: a review. *Renewable Sust Energy Rev*, 16(5), 2781-2805.

Gong Z., Du A., Wang Z., Fang P., Li X. (2017). Experimental study on pyrolysis characteristics of oil sludge with a tube furnace reactor. *Energy Fuels*, 31(8), 8102-8.

Gong Z., Wang Z., Wang Z., Fang P., Meng F. (2018). Study on pyrolysis characteristics of tank oil sludge and pyrolysis char combustion. *Chem Engineering Res Design*, 135, 30-6.

Han C., Li M., Qin S., Zhang G., Xing L., Li S., Jing G. (2009). Treatment and recovery of oily sludge using washing method. 3rd International Conference on Bioinformatics Biomedical Engineering. 11-13 June, Beijing, China.

Hu G., Li J., Hou H. (2015). A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge. *J Hazard Mater*, 283, 832-40.

Hu J., Gan J., Li J., Luo Y., Wang G., Wu L., Gong Y. (2017). Extraction of crude oil from petrochemical sludge: characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel*, 188, 166-72.

Hu G., Li J., Zeng G. (2013). Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *J Hazard Mater*, 261(13), 470-90.

Huang, Q., Mao F., Han X., Yan J., Chi Y. (2014). Characterization of emulsified water in petroleum sludge. *Fuel*, 118, 214-219.

Isabel F., Gloria G., Manuel A., Javier Á., Jesús A. (2012). Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 16(5), 2781-2805.

Karayildirim T., Yanik J., Yuksel M., Bockhorn H. (2006). Characterization of products from pyrolysis of waste sludges. *Fuel*, (10-11), 1498-1508.

Kim Y., Parker W. (2008). A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresouce Technol*, 99(5), 1409-16.

Liang J., Zhao L., Du N., Li H., Hou W. (2014). Solid effect in solvent extraction treatment of pre-treated oily sludge. *Separation Purification Technology*, 130, 28-33.

Lin B., Huang Q., Ali M., Wang F., Yong Chi Y., Yan J. (2019). Continuous catalytic pyrolysis of oily sludge using U-shape reactor for producing saturates-enriched light oil. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37, 3101-8.

Lin B., Huang Q., Chi Y. (2018). Co-pyrolysis of oily sludge and rice husk for improving pyrolysis oil quality. *Fuel Processing Technology*, 177, 275-82.

Lin B., Wang J., Huang Q., Chi Y. (2017a). Effects of potassium hydroxide on the catalytic pyrolysis of oily sludge for high-quality oil product. *Fuel*, 200, 124-33.

Lin B., Mallah M.M.A., Huang Q., Ali M., Chi Y. (2017b). Effects of temperature and potassium compounds on the transformation behavior of sulfur during pyrolysis of oily sludge. *Energy Fuels*, 31(7), 7004-14.

Liu J., Jiang X., Zhou L., Han X., Cui Z. (2009). Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. *J Hazardous Mater*, 161, 1208-15.

Liu L., Li J., Qu C. (2016). Preparation and influence of TiO₂/MCM41 on pyrolysis process of oil sludge. *Chin J Environ Eng*, 12(10), 7294-8.

Ma Z., Gao N., Xie L., Li A. (2014). Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production. *J Anal Appl Pyrolysis*, 105, 183-90.

Mohammadi S., Mirghaffari N. (2015). A preliminary study of the preparation of porous carbon from oil sludge for water treatment by simple pyrolysis or KOH activation. *New Carbon Materials*, 30(4), 310-8.

Mohammed R.R., Ibrahim I.A.R., Taha A.H., McKay G. (2013). Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. *Chem Eng J*, 220, 343-51.

Motasemi F., Afzal M.T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable Sust Energy Rev*, 28, 317-30.

Nezhdbahadori F., Abdoli M.A., Baghdadi M., Ghazban F. (2018). A comparative study on the efficiency of polar and non-polar solvents in oil sludge recovery using solvent extraction. *Environ Monit Assess*, 190(7), 389.

Pánek P., Kostura B., Čepeláková I., Koutník I., Tomšej T. (2014). Pyrolysis of oil sludge with calcium-containing additive. *J Anal Appl Pyrol*, 108, 274-83.

Pazoki M.; Hasanidarabadi B. (2017). Management of toxic and hazardous contents of oil sludge in Siri Island. *Global J Environ Sci Manage*, 3(1), 33-42.

Rincón J., Cañizares P., García M.T. (2005). Regeneration of used lubricant oil by polar solvent extraction. *Ind Eng Chem Res*, 44, 4373-9.

Ru L. (2004). Discussion on test conditions of treating the soil polluted by petroleum of liaohe oil field. *Liaoning Chem Ind*, 343-9.

Salema A.A., Ani F.N. (2011). Microwave induced pyrolysis of oil palm biomass. *Bioresour Technol*, 102(3), 3388-95.

Shie J.L., Lin J.P., Chang C.Y., Shih S.M., Lee D.J., Wu C.H. (2004). Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid wastes. *J Anal Appl Pyrol*, 71, 695-707.

Shin S.Y., Park S.M., Ko S.H., Jung H.B., Baek K. (2015). Recovery of petroleum hydrocarbons from oily sludge landfilled soil. *J Soil Groundw Environ*, 20(5), 41-6.

Silva D.C., Silva A.A., Melo C.F., Marques M.R.C. (2017). Production of oil with potential energetic use by catalytic co-pyrolysis of oil sludge from offshore petroleum industry. *J Anal Appl Pyrolysis*, 124, 290-7.

Taiwo, E.A., Otolorin, J. (2009). Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction. *Petrol Sci Technol*, 27(8), 836-44.

Wang H., Jia H., Wang L., Chen H. (2015). The catalytic effect of modified bentonite on the pyrolysis of oily sludge. *Pet Sci Technol*, 33(13-14), 1388-94.

Wang Q., Qu C.T., Qin F.L. (2013). Development of Resource Processing Technology for Heavy Oil Sludge. *Advanced Materials Research*, 807-809, 1402-1408.

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.

Wang Z., Gong Z., Wang Z., Fang P., Han D. (2018). A TG-MS study on the coupled pyrolysis and combustion of oil sludge. *Thermochimica Acta*, 663, 137-44.

Wang Z., Guo Q., Liu X., Cao C. (2007). Low temperature pyrolysis characteristics of oil sludge under various heating conditions. *Energy Fuels*, 21, 957-62.

Wu G., Li X., Coulon F., Li H., Lian J., Sui H. (2011). Recycling of solvent used in a solvent extraction of petroleum hydrocarbons contaminated soil. *J Hazard Mater*, 186(1), 533-9.

Zhang, Y.J., Kang Y.L., Huangfu H.J., Ren R. (2015). Study on oily sludge treatment conditions by triphase extraction method. *Appl Chem Ind*, (6), 1061-3.

Zhou X., Jia H., Qu C., Fan D., Wang C. (2017). Low-temperature co-pyrolysis behaviors and kinetics of oily sludge: effect of agricultural biomass. *Environ Technol*, 38(3), 361-9.

Zubaidi E.A.H., Abouelnasr D. (2010). Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Saf Environ*, 88(5), 318-26.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Vitória Felício Dornelas - 20%

Pâmela Rossoni Lima - 20%

Adriana Meneguelo - 20%

Jesuína Cássia Santiago de Araújo - 20%

Ana Paula Meneguelo - 20%