

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química

Taisa Correa Dantas

Estudo dos fenômenos físico-químicos envolvidos na dispersão de óleo no mar utilizando um dispersante comercial

> Rio de Janeiro 2024

Taisa Correa Dantas

Estudo dos fenômenos físico-químicos envolvidos na dispersão de óleo no mar utilizando um dispersante comercial

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio-Ambiente

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima Prof.^a Dra. Helen Conceição Ferraz Dr. Rodrigo Cochrane Esteves

CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

D192 Dantas, Taisa Correa.

Estudo dos fenômenos físico-químicos envolvidos na dispersão de óleo no mar utilizando um dispersante comercial. – 2024. 131 f.

Orientador (a): Eduardo Rocha de Almeida Lima Helen Conceição Ferraz Rodrigo Cochrane Esteves

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Derramamento de óleo – Teses. 2. Impactos ambientais – Teses. 3. Petróleo – Teses. 4. Dispersão – Teses. I. Lima, Eduardo Rocha de Almeida. II. Ferraz, Helen Conceição. III. Esteves, Rodrigo Cochrane. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 628.16:66.08

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

arrea Dantas NIDal

<u>22 / 02 / 2024</u> Data

Assinatura

Taisa Correa Dantas

Estudo dos fenômenos físico-químicos envolvidos na dispersão de óleo no mar utilizando um dispersante comercial

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Pós-Graduação Programa de em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos,

Petróleo e Meio-Ambiente

Aprovada em 22 de fevereiro de 2024.

Banca Examinadora:

Eduardo R. de A. dima Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima (Orientador) Instituto de Química - PPGEQ/UERJ

Helm Co. Ferraz

Prof.ª Dra. Helen Conceição Ferraz (Orientadora) Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ

Dr. Rodrigo Cochrane Esteves (Orientador) Petrobras

Malias

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes Instituto de Química - PPGEQ/UERJ

in with Mich

Prof. Dr. João Victor Nicolini Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Jasiana & Gallotta

Dra. Fabiana Dias Costa Gallotta Petrobras

Rio de Janeiro 2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que me acompanharam e torceram por mim durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus e ao Universo pelas oportunidades e por nunca me desamparar.

À minha mãe, Ana Paula, que durante toda a minha vida esteve ao meu lado, me deu todo o suporte que eu precisei para chegar até aqui e pelo amor incondicional.

Ao meu marido, Júlio, que sempre me incentivou a fazer o mestrado e continuar na vida acadêmica.

À Renata, que me ajudou a descobrir que este era realmente o caminho que eu queria seguir e me fortalecer durante essa caminhada.

À minha irmã, Eduarda, que inúmeras vezes levantou a minha bola em momentos que achei que não conseguiria.

Aos meus orientadores. Eduardo, obrigada por acreditar em mim desde o início do mestrado e ter aceitado ser meu orientador, pela sugestão de tema e por ter me apresentado a Helen. Helen, obrigada por aceitar o convite, me orientar durante esta caminhada e me apresentar o Rodrigo. Rodrigo, obrigada por embarcar nesta jornada e pela oportunidade de realizar minha pesquisa no CENPES.

A todos os colaboradores do CENPES, porque sem vocês esta pesquisa não seria possível. Gostaria de destacar Fabi, Carmen, Alan, João, Marlon e Elton por todo o apoio, companheirismo e atenção durante minha pesquisa, vocês foram maravilhosos e impecáveis. Um agradecimento especial também ao Bira e ao Ricardo, por todo o carinho e suporte na parte de vidrarias.

À UERJ que desde a graduação me concede o acesso a um ensino de qualidade e o contato com professores e colegas excepcionais e qualificados.

A bolsista agradece o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015.

À Petrobras e ao CENPES pela oportunidade de ser pesquisadora residente e pela autorização para utilizar suas instalações e petróleos.

Aos meus familiares e amigos que me acompanharam e contribuíram durante essa caminhada.

A verdadeira coragem é ir atrás de seu sonho mesmo quando todos dizem que ele é impossível. *Cora Coralina*

RESUMO

DANTAS, Taisa Correa. *Estudo dos fenômenos físico-químicos envolvidos na dispersão de óleo no mar utilizando um dispersante comercial.* 2024. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A remediação de acidentes envolvendo derramamento de petróleo utilizando dispersantes químicos está em foco desde o acidente no Golfo do México, EUA, em 2010. Este método se torna alternativo, uma vez que promove a dispersão do óleo na coluna d'agua, aumentando a biodisponibilidade e favorecendo a biodegradação, evitando que a mancha atinja a fauna, habitats costeiros e recursos socioeconômicos sensíveis, nos quais o impacto ambiental pode ser ainda mais significativo. A partir do momento que o óleo entra em contato com o mar, este sofre os efeitos do intemperismo, que são modificações ocasionadas pela ação do ambiente. Ainda hoje muitos estudos são realizados acerca dos impactos ambientais decorrentes da utilização de dispersantes para remediação de derramamento de petróleo, mas poucos focam na otimização desta utilização, e estudos para óleos nacionais são ainda mais escassos. Diante do exposto, o objetivo principal deste trabalho é estudar a eficiência de dispersão de um dispersante comercial, o Corexit EC9500A, frente a óleos brasileiros e, adicionalmente, avaliar os fenômenos físicoquímicos envolvidos na dispersão do óleo. A metodologia experimental envolve a simulação de dois processos de intemperismo, evaporação e emulsificação, cujo primeiro foi remontado através de uma destilação simples, produzindo três resíduos de destilação (150°C+, 200°C+ e 250°C+) e o segundo realizado com o auxílio de uma mesa rotatória, produzindo vários tipos de emulsão em diferentes razões águaóleo (WOR = 1, 3 e MÁX). Também foram realizados testes de simulação de dispersão pelos métodos IFP (Instituto Francês de Petróleo) e MNS (Mackay-Nadeau-Steelman), tanto para o óleo cru, quanto para os óleos intemperizados. Ao todo foram envolvidos cinco óleos no processo, sendo quatro inspecionados a partir de amostras apenas com evaporação e um complementado pela emulsificação. Os resultados experimentais revelam que a evaporação e a emulsificação exercem significativa na eficiência da dispersão de influência óleo. reduzindo consideravelmente a janela de oportunidade para a aplicação de dispersantes. Notase uma variação na eficiência de dispersão entre diferentes tipos de óleo cru, destacando a influência da composição do óleo nesse processo. Recomenda-se uma análise detalhada do óleo para embasar a decisão sobre o uso de dispersantes, considerando fatores como o processo de evaporação e a estabilidade das emulsões. No caso do óleo A, o Corexit demonstrou eficácia limitada, apresentando eficiências de dispersão inferiores a 50% e 20% (testes MNS e IFP. respectivamente) para o óleo bruto e resíduos de evaporação, e inferior a 5 % para as amostras emulsificados. Entretanto, sem o dispersante, mesmo para o óleo bruto, não houve dispersão (eficiência nula). Portanto, ainda assim, indica-se o uso do Corexit EC9500A para este óleo, principalmente, em situações emergenciais, como um *blowout* do poço.

Palavras-chave: dispersantes; Corexit®; derramamento; petróleo.

ABSTRACT

DANTAS, Taisa Correa. *Study of the physicochemical phenomena involved in the dispersion of oil at sea using a commercial dispersant.* 2024. 131 p. Master's Thesis in Chemical Engineering – Institute of Chemistry, Rio de Janeiro State University, Rio de Janeiro, 2024.

The remediation of accidents involving oil spills using chemical dispersants has been in focus since the accident in the Gulf of Mexico, USA, in 2010. This method becomes an alternative as it promotes oil dispersion in the water column, increasing bioavailability and favoring biodegradation, preventing the spill from reaching fauna, coastal habitats, and sensitive socioeconomic resources, where the environmental impact can be even more significant. Once oil comes into contact with the sea, it undergoes the effects of weathering, which refers to modifications caused by environmental factors. Even today, many studies are conducted regarding the environmental impacts of using dispersants for oil spill remediation, but few focus on optimizing their use, and studies on national oils are even scarcer. Given this context, the main objective of this study is to assess the dispersion efficiency of a commercial dispersant, Corexit EC9500A, in relation to Brazilian oils and, additionally, to evaluate the physicochemical phenomena involved in oil dispersion. The experimental methodology involves simulating two weathering processes, evaporation and emulsification. The first was reproduced through simple distillation, producing three distillation residues (150°C+, 200°C+, and 250°C+), while the second was carried out with the aid of a rotating table, producing various types of emulsions with different water-to-oil ratios (WOR = 1, 3, and MAX). Dispersion simulation tests were also conducted using the IFP (Institut Français du Pétrole) and MNS (Mackay-Nadeau-Steelman) methods, both for crude oil and weathered oils. A total of five oils were involved in the process, four of which were analyzed using evaporation alone, while one also underwent emulsification. The experimental results reveal that evaporation and emulsification significantly influence oil dispersion efficiency, considerably reducing the window of opportunity for dispersant application. A variation in dispersion efficiency among different types of crude oil was observed, highlighting the influence of oil composition on this process. A detailed oil analysis is recommended to support decisions regarding dispersant use, considering factors such as evaporation processes and emulsion stability. In the case of Oil A, Corexit demonstrated limited effectiveness, with dispersion efficiencies below 50% and 20% (MNS and IFP tests, respectively) for crude oil and evaporation residues, and below 5% for emulsified samples. However, without the dispersant, even for crude oil, no dispersion occurred (zero efficiency). Therefore, the use of Corexit EC9500A is still recommended for this oil, especially in emergency situations, such as a well blowout.

Keywords: dispersants; Corexit®; spill; oil.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1.1 – | Fluxograma de classificação do petróleo | 26 |
|---------------|---------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.2 – | Compostos típicos SARA e exemplos de compostos específicos | 27 |
| Figura 1.3 – | Processos de intemperismo do óleo no mar | 32 |
| Figura 1.4 – | Relação entre o tempo e processos de intemperismo | 33 |
| Figura 1.5 – | Moléculas de SPAN 80, TWEEN 80 e DOSS na interface água- | |
| | óleo (linha azul) | 44 |
| Figura 1.6 – | Mecanismo detalhado da ação do dispersante na mancha de | |
| | óleo no mar | 46 |
| Figura 2.1 – | Fluxograma experimental simplificado | 50 |
| Figura 2.2 – | Aparato de evaporação | 54 |
| Figura 2.3 – | Aparato de emulsificação (mesa rotatória) | 55 |
| Figura 2.4 – | Tipos de ensaios realizados na mesa rotatória | 57 |
| Figura 2.5 – | Amostragem da emulsão | 60 |
| Figura 2.6 – | Tipos de amostras geradas para os ensaios de eficiência de | |
| | dispersão | 61 |
| Figura 2.7 – | Aparato do ensaio de determinação da eficiência de dispersão | |
| | do IFP | 62 |
| Figura 2.8 – | Vista inferior e superior da tampa e anel do ensaio do IFP | 63 |
| Figura 2.9 – | Aparato do ensaio de determinação da eficiência de dispersão | |
| | do método MNS | 64 |
| Figura 2.10 – | Aparato do procedimento de extração | 65 |
| Figura 2.11 – | Aparato de microscopia | 71 |
| Figura 3.1 – | Procedimento de análise visual do volume de água separada | 74 |
| Figura 3.2 – | Estabilidade das emulsões | 77 |
| Figura 3.3 – | Teste de cinética para o óleo A e seus resíduos de evaporação | 80 |
| Figura 3.4 – | Cinética de emulsificação do óleo A | 82 |
| Figura 3.5 – | Cinética de emulsificação do óleo B | 83 |
| Figura 3.6 – | Cinética de emulsificação do óleo C | 83 |
| Figura 3.7 – | Cinética de emulsificação do óleo D | 84 |
| Figura 3.8 – | Cinética de emulsificação do óleo E | 84 |

| Figura 3.9 – | Comparação entre os t _{1/2} dos resíduos de evaporação de cada óleo | 87 |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 3.10 – | Eficiência média de dispersão obtida para os ensaios com o método IFP para os óleos brutos e seus resíduos de evaporação | 88 |
| Figura 3.11 – | Eficiência média de dispersão obtida para os ensaios com o método MNS para os óleos brutos e seus resíduos de | 20 |
| Eiguro 2.12 | Evapolação | 89 |
| Figura 5.12 – | A nas diferentes WOR | 92 |
| Figura 3 13 – | Microscopias das emulsões do óleo A (aumento de 400x) | 93 |
| Figura 3 14 – | Amostras do método MNS antes da extração sem dispersante | 00 |
| | (à esquerda) e com dispersante (meio). Após a extração com | |
| | diclorometano, balão sem dispersante e balão com dispersante | |
| | (à direita) | 95 |
| Figura 3.15 – | Ensaios do óleo A sem dispersante no MNS | 95 |
| U | Eficiência média de dispersão obtida para os ensaios com o | |
| Figura 3.16 – | método IFP e MNS para o óleo A bruto e seus resíduos de | |
| - | evaporação puros e emulsionados | 96 |
| Figura 3.17 – | Variação da viscosidade com o tempo para o óleo A, obtido por | |
| | simulação no WebGNOME, considerando um derramamento de | |
| | 8m³ e 200m³ | 99 |
| Figura 3.18 – | Relação entre viscosidade e eficiência de dispersão para o óleo | |
| | A e classificação de dispersabilidade. | 100 |
| Figura 3.19 – | Ampliação da variação da viscosidade com o tempo para o óleo | |
| | A, obtido por simulação no WebGNOME, considerando um | |
| | derramamento de 8m³ e 200m³ e a relação entre a viscosidade | |
| | limite de 6.800 cP com o tempo | 101 |
| Figura E.1 – | Cromatograma do Óleo A bruto | 126 |
| Figura E.2 – | Cromatograma do Óleo A resíduo de 150°C | 126 |
| Figura E.3 – | Cromatograma do Óleo A resíduo de 200°C | 126 |
| Figura E.4 – | Cromatograma do Óleo A resíduo de 250°C | 127 |
| Figura E.5 – | Cromatograma do QC 10 ppm | 127 |

| Figura E.6 – | Histograma co | om as co | oncentrações de | HPA para | a o óleo / | A bruto. | | 129 |
|---------------|---------------|----------|-----------------|----------|------------|----------|---|-----|
| Figura E.7 – | Histograma c | om as | concentrações | de HPA | para c | óleo | А | |
| | 150°C+ | | | | | | | 129 |
| Figura E.8 – | Histograma c | om as | concentrações | de HPA | para c | óleo | Α | |
| | 200°C+ | | | | | | | 130 |
| Figura E.9 – | Histograma c | om as | concentrações | de HPA | para c | óleo | Α | |
| | 250°C+ | | | | | | | 130 |
| Figura E.10 – | Histograma co | om as co | oncentrações de | HPA para | a o QC | | | 131 |
| | | | | | | | | |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1.1 – | Composição elementar média do petróleo | 25 |
|---------------|---------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1.2 – | Tipos de dispersões coloidais | 39 |
| Tabela 1.3 – | Componentes químicos do COREXIT 9500 | 43 |
| Tabela 2.1 – | Caracterização dos óleos crus | 51 |
| Tabela 2.2 – | Tabela de reagentes | 52 |
| Tabela 2.3 – | Resumo da composição das emulsões | 54 |
| Tabela 3.1 – | Resumo das frações do processo de evaporação | 73 |
| Tabela 3.2 – | Volume de água separada na emulsão | 75 |
| Tabela 3.3 – | Teor de água emulsificada (TAE) | 75 |
| Tabela 3.4 – | Volume de água na emulsão (VA) | 76 |
| Tabela 3.5 – | Estabilidade das emulsões | 77 |
| Tabela 3.6 – | Resumo das informações necessárias para o cálculo de t1/2 | |
| | para os resíduos de evaporação de cada óleo | 85 |
| Tabela 3.7 – | Caracterização do óleo A e seus resíduos de evaporação | 91 |
| Tabela 3.8 – | Faixa de aceitação para a eficiência de dispersão química | 97 |
| Tabela 3.9 – | Critério de dispersabilidade química para diferentes amostras | |
| | intemperizadas de um óleo | 99 |
| Tabela 3.10 – | Diretriz operacional para o óleo A em um derramamento de 8m³ | 101 |
| Tabela 3.11 – | Diretriz operacional para o óleo A em um derramamento de | |
| | 200m³ | 101 |
| Tabela B.1 – | Teor de água medido via Karl Fischer | 115 |
| Tabela B.2 – | Volume de água na emulsão calculado baseado no KF | 116 |
| Tabela B.3 – | Estabilidade medida via KF | 116 |
| Tabela C.1 – | Tamanho de gota de 10% da amostra em µm | 117 |
| Tabela C.2 – | Tamanho de gota de 50% da amostra em µm | 118 |
| Tabela C.3 – | Tamanho de gota de 90% da amostra em µm | 119 |
| Tabela C.4 – | Tamanho de gota de 3,4% da amostra em μm | 120 |
| Tabela D.1 – | VAS e TAE no estudo de cinética do óleo A | 121 |
| Tabela D.2 – | VAS e TAE no estudo de cinética do óleo B | 121 |
| Tabela D.3 – | VAS e TAE no estudo de cinética do óleo C | 122 |
| Tabela D.4 – | VAS e TAE no estudo de cinética do óleo D | 122 |

| Tabela D.5 – | VAS e TAE no estudo de cinética do óleo E | 123 |
|--------------|--------------------------------------------------------|-----|
| Tabela E.1 – | Concentrações de BTEX no óleo A | 124 |
| Tabela E.2 – | Resultados dos ensaios de ecotoxicologia para o óleo A | 124 |
| Tabela E.3 – | Concentrações de n-Alcanos no óleo A | 125 |
| Tabela E.4 – | Concentrações de HPA do óleo A | 128 |
| | | |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| μ | micro |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 2-BE | 2-butoxi-etanol |
| A/O | Água em óleo |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil |
| API | American Petroleum Institute |
| ART | Artemia sp |
| As | Arsênio |
| BTEX | Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno |
| С | Concentração de óleo no tempo |
| C ₀ | Concentração inicial |
| CA | Coeficiente angular |
| CENPES | Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello |
| Снс | Concentração de óleo (g/L) medida por espectrofotometria |
| CL | Coeficiente linear |
| CL (I) | Concentração letal nominal |
| cP | Centipoises |
| D | Taxa de diluição |
| DOR | Razão dispersante-óleo |
| DOR | Razão óleo dispersante |
| DOSS | Dietil sulfossuccinato de sódio |
| DPnB | Dipropileno Glicol Monobutil Eter |
| EIFP | Eficiência de dispersão do IFP |
| Emns | Eficiência de dispersão do MNS |
| FDA | Fração dissolvida em água |
| Fe | Ferro |
| FSA | Fração suspensa em água |
| h | Hora |
| Hg | Mercúrio |
| HLB | Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico |
| HPA | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos |
| IFP | Método de dispersão do Instituto Francês de Petróleo |

| IFT | Tensão Interfacial |
|------------------|--------------------------------------------------------|
| KF | Karl Fischer |
| L | Litros |
| m ₀ | massa (g) do óleo introduzido no teste |
| MÁX | Máximo de água na WOR |
| min | Minuto |
| MJA | Mysidopsis juniae |
| MNS | Método de dispersão do Mackay-Nadeau-Steelman |
| NA | Não Analisado |
| NaCl | Cloreto de Sódio |
| ND | Não Detectado |
| Ni | Níquel |
| O/A | Óleo em água |
| Р | Porcentagem de óleo removido |
| PA | Porentagem experimental de óleo removido |
| PAHs | Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos |
| PG | Propileno Glicol |
| PRH | Programa De Recursos Humanos |
| Q | Vazão de saída |
| QC | Controle de Qualidade |
| rpm | Rotações por minuto |
| SPAN 80 | Monoleato de sorbitano |
| t | Тетро |
| t _{1/2} | Tempo de meia vida |
| TA _E | Teor de água emulsificada |
| TAemáx | Teor máximo de água incorporado na emulsão |
| TWEEN 80 | Monoleato de polietileno glicol sorbitano |
| TWEEN 85 | Trioleato de polioxietileno sorbitano |
| UERJ | Universidade Do Estado Do Rio De Janeiro |
| V | Vanádio |
| VA | Volume de água na emulsão |
| Vamostra | amostra o volume (L) do óleo disperso na água coletada |
| Vas | Volume de água separado da emulsão |

| VAT | Volume de água total adicionado no tubo |
|-------------------|-----------------------------------------|
| V _{cuba} | volume (L) de água contido na cuba |
| VIFP | Volume de água no tanque IFP |
| Voa | Volume de óleo adicionado no tubo |
| VOC | Compostos Orgânicos Voláteis |
| WOR | Razão água óleo |
| ΔΤ | Diferença de temperatura |

SUMÁRIO

| | INTRODUÇÃO | 21 |
|---------|-----------------------------------------------------------|----|
| 1 | REVISÃO DA LITERATURA | 24 |
| 1.1 | Petróleo | 24 |
| 1.1.1 | Composição Química | 25 |
| 1.1.1.1 | Saturados | 27 |
| 1.1.1.2 | Aromáticos | 28 |
| 1.1.1.3 | Resinas e Asfaltenos | 28 |
| 1.1.1.4 | Olefinas | 29 |
| 1.1.1.5 | Compostos Sulfurados, Nitrogenados, Oxigenados e Metais | 29 |
| 1.1.1.6 | Propriedades do óleo | 30 |
| 1.2 | Intemperismo | 31 |
| 1.2.1 | <u>Evaporação</u> | 34 |
| 1.2.2 | <u>Dissolução</u> | 34 |
| 1.2.3 | <u>Emulsificação</u> | 35 |
| 1.2.4 | Degradação por microrganismos | 36 |
| 1.2.5 | <u>Foto-oxidação</u> | 37 |
| 1.3 | Coloides e fenômenos de superfície | 38 |
| 1.3.1 | Dispersões | 38 |
| 1.3.2 | Emulsões | 39 |
| 1.3.2.1 | Emulsões de petróleo | 40 |
| 1.3.3 | Surfactantes e dispersantes | 41 |
| 1.3.3.1 | Corexit® EC9500A | 42 |
| 1.3.3.2 | Dispersantes aplicados em derramamento de petróleo no mar | 44 |
| 1.3.3.3 | Eficiência de dispersão | 47 |
| 1.4 | Considerações sobre o estado da arte | 48 |
| 2 | MATERIAIS E MÉTODOS | 50 |
| 2.1 | Caracterização do petróleo | 51 |
| 2.2 | Reagentes | 52 |
| 2.3 | Simulação de intemperismo | 52 |
| 2.3.1 | <u>Evaporação</u> | 52 |
| 2.3.2 | <u>Emulsificação</u> | 54 |

| 2.3.2.1 | Avaliação da estabilidade da emulsão | 57 |
|---------|------------------------------------------------------|-----|
| 2.3.2.2 | Avaliação da cinética da emulsão | 59 |
| 2.3.2.3 | Emulsificação para estudo da eficiência de dispersão | 60 |
| 2.4 | Simulação da dispersão | 61 |
| 2.4.1 | <u>Método IFP</u> | 61 |
| 2.4.2 | <u>Método MNS</u> | 63 |
| 2.4.3 | <u>Extração</u> | 64 |
| 2.4.4 | Espectrofotometria | 65 |
| 2.4.5 | <u>Cálculo da eficiência de dispersão</u> | 66 |
| 2.4.5.1 | IFP | 66 |
| 2.4.5.2 | MNS | 68 |
| 2.5 | Caracterização das emulsões | 68 |
| 2.5.1 | Karl Fischer | 68 |
| 2.5.2 | <u>Viscosidade</u> | 69 |
| 2.5.3 | <u>Densidade</u> | 69 |
| 2.5.4 | <u>Determinação de tamanho de gota (DTG)</u> | 70 |
| 2.5.5 | <u>Microscopia</u> | 70 |
| 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 72 |
| 3.1 | Simulação da evaporação | 72 |
| 3.2 | Simulação da emulsificação | 73 |
| 3.2.1 | Testes de estabilidade | 73 |
| 3.2.2 | Avaliação da cinética de emulsificação | 79 |
| 3.3 | Ensaios de eficiência de dispersão | 87 |
| 3.4 | Janela de oportunidade - óleo A | 90 |
| 3.4.1 | Caracterização e intemperização | 90 |
| 3.4.2 | Eficiência de dispersão | 94 |
| 3.4.3 | Modelagem do derramamento | 98 |
| | CONCLUSÕES | 103 |
| | PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS | 105 |
| | REFERÊNCIAS | 106 |
| | APÊNDICE A – Detalhes experimentais | 112 |
| | APÊNDICE B – Estabilidade via Karl Fischer | 115 |
| | | |

- **APÊNDICE D** Detalhamento de V_{AS} e TA_E do teste de cinética...... 121
- **APÊNDICE E** Ensaios complementares de caracterização do óleo A 124

INTRODUÇÃO

De acordo com o Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural da ANP de fevereiro de 2022, 97,1% da produção de petróleo no Brasil foi proveniente de campos marítimos. Com isso a chance de ocorrência de um derramamento de óleo no mar existe, e planos de contingência para este tipo de acidente precisam ser traçados. As técnicas convencionais existentes, como o recolhimento mecânico (método mais tradicional no Brasil), nem sempre são suficientes, sendo necessários técnicas alternativas que auxiliem no controle do derramamento e na minimização dos impactos ambientais (Esteves, 2021).

Uma técnica complementar para conter um derramamento de petróleo é a dispersão química, que teve destaque em abril de 2010, quando ocorreu um vazamento de gás seguido por uma explosão resultando no afundamento da plataforma Deepwater Horizon, localizada no campo de Macondo, no Golfo do México. Esse incidente provocou o rompimento da tubulação (*riser*) que conectava a plataforma ao poço, desencadeando um descontrole no fluxo de óleo e gás, e foi possivelmente o maior vazamento de petróleo da história, perdurando por 87 dias até que o poço fosse finalmente bloqueado em julho de 2010. Estima-se que durante esse período tenham vazado aproximadamente 507.000 metros cúbicos de óleo para as águas do Golfo do México (IPIECA-IOGP, 2015a).

Para enfrentar a crise, várias medidas foram adotadas, uma delas foi a utilização de cerca de 4.000 metros cúbicos de dispersantes aplicados diretamente nas plumas de óleo na superfície, enquanto aproximadamente 3.000 metros cúbicos foram injetados próximo ao ponto de vazamento no fundo do mar (aplicação submarina), buscando evitar que o óleo atingisse a superfície e aumentar a efetividade das ações (Graham *et al..*, 2011).

Desde então, a remediação de acidentes envolvendo derramamento de petróleo utilizando dispersantes químicos está em foco. A comunidade acadêmica mundial, os órgãos ambientais, as agências governamentais e a própria indústria intensificaram seus esforços no avanço de pesquisas com o propósito de determinar a eficácia dos dispersantes em águas superficiais e profundas, bem como avaliar os impactos ambientais resultantes do uso desses dispersantes e da dispersão química do óleo.

No contexto brasileiro, os órgãos reguladores têm aumentado suas exigências quanto aos critérios aplicados na avaliação ambiental de áreas impactadas por derramamentos acidentais de óleo. A Resolução CONAMA n° 269/2000 (CONAMA, 2000), que regulamentava a utilização de dispersantes químicos em casos de derramamentos de óleo no mar, foi revogada após uma revisão. Em 2015, entrou em vigor a Resolução CONAMA n°472/2015 (CONAMA, 2015), a qual, em certos aspectos, ampliou as possibilidades de utilização de dispersantes como uma opção de resposta.

Entretanto, ainda hoje muitos estudos são realizados acerca dos impactos ambientais decorrentes da utilização de dispersantes para remediação de derramamento de petróleo, mas poucos focam na otimização desta utilização, e estudos para óleos nacionais são ainda mais escassos. Para o estudo da eficiência na utilização de dispersantes para remediação de derramamentos é necessário avaliar dois fatores principais, que são: a efetividade da dispersão química e o grau de intemperismo do óleo no mar. Sendo assim, a dissertação se baseará nestes princípios.

Um terceiro conceito também importante, é o de janela de oportunidade, que pode ser definido como o período limitado durante o qual uma determinada situação ou condição favorece a realização de uma ação específica. No contexto deste trabalho, esta definição envolve a condição do óleo (tempo decorrido após o derramamento do óleo no mar) em que ainda é viável a aplicação método de dispersantes químicos.

Atualmente, existem alguns produtos comerciais utilizados com este fim, cuja composição em geral é protegida por patentes. Como a composição química do petróleo é muito diversificada ao redor do mundo, se faz necessário um estudo sobre a utilização de dispersantes alternativos para remediação de derramamento de petróleo para óleos brasileiros, uma vez que existe uma baixa disponibilidade de estudos com este enfoque, otimizando a eficiência do método, maximizando a capacidade de dispersão e reduzindo a quantidade de produto necessária. Entretanto, para tal é necessário primeiro um estudo aprofundado do produto comercial já disponível e seu desempenho frente a óleos brasileiros, antes de propor uma nova formulação.

Diante do exposto, o objetivo principal deste trabalho é estudar a capacidade e eficiência de dispersão de um dispersante comercial, o Corexit EC9500A, frente a

óleos brasileiros com o intuito de avaliar a janela de oportunidade para uso deste método. Em paralelo serão estudados os fenômenos de intemperismo e será realizada uma correlação entre a eficiência de dispersão e as propriedades do óleo.

A relevância do tema está na redução dos impactos ambientais causados por derramamentos de petróleo quando a remediação é eficaz, e a utilização de dispersantes é uma das alternativas tecnológicas disponíveis, que quando utilizada de forma adequada e em determinadas condições, pode reduzir de maneira rápida a quantidade de óleo presente na superfície do mar.

1 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão revisados alguns conceitos importantes para o entendimento da dissertação como um todo. Iniciando com um histórico, definições e classificações do petróleo, em seguida será explicado o conceito de intemperismo e as formas pelas quais ele se apresenta no ambiente, e o terceiro bloco envolverá o tema de coloides e fenômenos de superfície, que engloba dispersões e emulsões. Por fim serão abordados brevemente os estudos acerca deste tema desenvolvidos recentemente.

1.1 Petróleo

O petróleo é uma das substâncias mais consumidas na sociedade moderna e fornece diversos produtos desde plásticos até combustíveis para variados setores de energia (Speight, 2007). Alguns derivados do petróleo como o asfalto e o betume são utilizados desde períodos bíblicos e outras civilizações também o utilizaram, como os egípcios para pavimentação de estradas, embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, gregos e romanos para fins bélicos e os índios pré-colombianos para decorar e impermeabilizar potes de cerâmica (Thomas *et al...*, 2001).

Na idade moderna o início e a consolidação da busca por petróleo se deram em 1859, quando foi iniciada a exploração nos Estados Unidos, logo após a descoberta de um poço na Pensilvânia. No Brasil, a data histórica do petróleo também é de 1858 com a exploração de betume para produção de querosene, entretanto o primeiro poço só foi perfurado em 1897, e somente em 1953, foi instituído o monopólio estatal do petróleo no Brasil com a criação da Petrobras, o que permitiu iniciar as pesquisas com o petróleo brasileiro (Thomas *et al..*, 2001).

A ANP (2020) define o petróleo como um material fóssil, oleoso e inflamável, de alto valor energético, geralmente menos denso do que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar do incolor até o preto. A composição química do petróleo é uma mistura extremamente complexa de compostos de hidrocarbonetos, geralmente com quantidades menores de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como vestígios de compostos contendo metais (Speight, 2007).

Sua origem é proveniente da matéria orgânica, microrganismos e algas que formam o fitoplâncton. Esta matéria, não submetida a processos de oxidação, é depositada juntamente com sedimentos de baixa permeabilidade, onde a água não circula internamente. Esse conjunto de condições favorece e permite a formação do petróleo, cuja composição irá variar de acordo com o tipo de matéria orgânica original e pela intensidade do processo térmico atuante sobre ela (Thomas *et al...*, 2001).

1.1.1 Composição Química

Como já dito anteriormente, o petróleo é constituído basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos. Os outros constituintes do petróleo aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio, e algumas ocorrências de metais como sais orgânicos (Thomas *et al..*, 2001). A composição exata irá variar de acordo com o reservatório do qual ele foi extraído, mas uma análise elementar de um petróleo típico se assemelha à mostrada na Tabela 1.1.

| | | _ |
|------------------------|-------------------|---|
| Elemento | Teor (% em massa) | |
| Carbono | 83 - 87 | — |
| Hidrogênio | 11 - 14 | |
| Enxofre | 0,06 - 8 | |
| Nitrogênio | 0,11 – 1,7 | |
| Oxigênio | 0,1-2 | |
| Metais (Fe, Ni, V etc) | até 0,3 | |

Tabela 1.1 - Composição elementar média do petróleo

Fonte: Adaptado de Thomas *et al..*, 2001; Farah, 2012; Esteves, 2021.

Devido à composição variada e complexa do petróleo, a caracterização e separação em componentes puros ou misturas conhecidas não é possível, entretanto, os elementos presentes no petróleo podem ser categorizados em duas amplas classes, que são: os hidrocarbonetos propriamente ditos e os não hidrocarbonetos (asfaltenos, resinas, compostos sulfurados, compostos oxigenados, compostos nitrogenados e compostos organometálicos) (Thomas *et al..*, 2001; Farah, 2012). Essa classificação está esquematizada na Figura 1.1.

Outro comum e antigo método de classificação é o SARA, acrônimo de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Trata-se de uma classificação mais geral que define óleos por precipitação e depois por peso. Existem métodos mais modernos, que empregam cromatografia de camada fina, entretanto o método SARA continua sendo eficaz e muito utilizado (Fingas, 2015). A Figura 1.2 resume e exemplifica essa classificação.





Fonte: Adaptado de Farah, 2012.

| Grupos Exemplos de classes, nomes e compostos | | | | | |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------|---------------------------------|
| | Classe química | Nome alternativo | Descirção | Exemplo | de composto |
| Saturados | Alcanos | Parafinas | | Dodecano | C ₁₂ H ₂₆ |
| | Cicloalcanos | Naftênicos | | Decalina | \bigcirc |
| | Ceras | | n-alcanos C ₁₈ -C ₈₀ | | |
| Aromáticos | BTEX | | Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno | Benzeno | \bigcirc |
| | HPA | | Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos | Antraceno | |
| | Naftenoaromáticos | | Combinação de aromáticos e cicloalcanos | Tetralina | \bigcirc |
| Resinas | Classe de composto contendo oxigênio, i | os polares principalm nitrogênio, enxofre ou | ente anômalos, às vezes 1 metais | Carbazol | |
| Asfaltenos | Classe de composto nitrogênio, metais o | os anômalos grandes, u enxofre | às vezes contendo oxigênio, | Composto | não conhecido |

Figura 1.2 - Compostos típicos SARA e exemplos de compostos específicos

Fonte: Adaptado de Fingas, 2015.

1.1.1.1 Saturados

Os saturados geralmente são os compostos mais abundantes no petróleo, eles são chamados dessa forma pois contém o máximo número de hidrogênios. Eles são divididos em alcanos e cicloalcanos (Fingas, 2015).

Os Alcanos, também chamados de parafinas, são hidrocarbonetos saturados, cuja cadeia apresenta apenas ligações simples e podem ser normais ou ramificadas (Farah, 2012). Sua fórmula molecular geral é C_nH_{2n+2}. É importante ressaltar que as ceras também fazem parte dos alcanos, elas são alcanos de cadeia muito longa, entretanto, não são tão desejáveis do ponto de vista de produção (Fingas, 2015), por precipitarem facilmente.

Os cicloalcanos, também são hidrocarbonetos saturados, todavia, são compostos que contêm uma ou mais cadeias cíclicas. Sua fórmula molecular geral é C_nH_{2n}. Podem ser chamados de naftênicos, cuja nomenclatura é proveniente da indústria do petróleo, uma vez que sua presença começa a ocorrer a partir da fração denominada nafta (Farah, 2012; Fingas, 2015).

1.1.1.2 Aromáticos

Os compostos aromáticos são constituídos por hidrocarbonetos cíclicos de cadeias duplas e simples alternadas, cujo composto mais simples é o benzeno (Thomas *et al..*, 2001). Portanto eles também podem ser definidos como compostos que têm pelo menos um anel benzênico e sua fórmula molecular geral é C_nH_{2n-6r} , onde *r* é o número de anéis aromáticos (Fingas, 2015). Sendo assim, eles também podem apresentar cadeias parafínicas e naftênicas ligadas ao anel aromático (Farah, 2012), sendo os compostos de cicloalcanos ligados aos aromáticos chamados de nafteno-aromáticos (Fingas, 2015).

1.1.1.3 Resinas e Asfaltenos

No petróleo, encontram-se compostos de estrutura complexa, como policicloaromáticos ou nafteno-aromáticos, que contêm átomos de S, N, O e metais. Esses compostos desempenham um papel crucial nas frações pesadas e residuais do petróleo. Devido à sua natureza química, caracterizada por uma elevada polaridade, essas substâncias formam unidades fundamentais em agregados moleculares, podendo variar em número (Farah, 2012).

Os agregados moleculares com um menor número de unidades básicas são denominados resinas, enquanto aqueles com maior grau de agregação são chamados asfaltenos. Tanto as resinas quanto os asfaltenos exibem uma alta relação carbono/hidrogênio, possuem uma massa molar elevada e apresentam baixa volatilidade (Farah, 2012).

A composição química das resinas e asfaltenos ainda pode variar bastante, portanto, suas definições se baseiam nos métodos de separação. As resinas são definidas como a fração do petróleo insolúvel em propano, mas solúvel em npentano, já os asfaltenos são a fração livre de parafinas que é insolúvel em npentano ou n-heptano, entretanto solúvel em tolueno ou benzeno a quente (Farah, 2012; Fingas, 2015).

1.1.1.4 Olefinas

As Olefinas são os hidrocarbonetos insaturados (alcenos) e, assim como os cicloalcanos, apresentam a fórmula química geral C_nH_{2n}. Elas contêm pelo menos uma ligação dupla entre carbonos, o que as torna mais reativas que os alcanos (Thomas *et al.*., 2001). É importante ressaltar que a classificação SARA não as inclui e não apresenta um método para separá-las dos outros hidrocarbonetos (Fingas, 2015).

1.1.1.5 Compostos Sulfurados, Nitrogenados, Oxigenados e Metais

Estes compostos são classificados por Farah (2012) como contaminantes orgânicos, dentro desta classificação que eles estão dispostos na Figura 1.1.

Os compostos sulfurados constituem uma porcentagem significativa do petróleo, sendo o enxofre o terceiro átomo mais abundante encontrado (Farah, 2012). Segundo Fingas (2015), eles podem ser utilizados como marcadores em derramamentos de óleo e podem ser encontrados em alguma das seguintes formas:

- Mercaptanos ou tióis, com estrutura geral de H-S-R, onde R é um grupo de hidrocarbonetos;
- Sulfetos, com estrutura geral de R-S-R;
- Tiofenos, com estrutura geral de um anel de cinco membros com enxofre como uma perna e com duas ligações duplas, ou
- Como parte de uma estrutura de asfaltenos, estruturas desconhecidas.

Os compostos nitrogenados estão predominantemente presentes no petróleo na forma orgânica, podendo se transformar em NH₃, em pequena escala, por meio do hidrocraqueamento. Esses compostos têm a tendência de se concentrar nas frações médias e pesadas do petróleo bruto e podem ser divididos em dois grupos principais (Farah, 2012):

- Básicos: piridinas, quinolinas;
- Não básicos: pirróis, indóis, carbazóis;

Os compostos oxigenados também estão presentes no petróleo em compostos orgânicos, entretanto, por serem, parcialmente, solúveis em água, não são utilizados como traçadores. Os grupos mais comuns encontrados são (Fingas, 2015):

- Ácidos naftênicos ou seus sais;
- Fenóis e compostos fenólicos;
- Ácidos graxos;
- Inclusões em asfaltenos.

Os metais se apresentam na forma de compostos organometálicos, mais especificamente como complexos orgânicos. Eles tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e, em geral, ocorrem em petróleos que apresentam teores maiores de asfaltenos, devido a sua maior incidência nas estruturas dessas substâncias (Farah, 2012).

1.1.1.6 Propriedades do óleo

Existem diversas propriedades utilizadas para caracterizar o petróleo, tais como massa específica, densidade relativa (°API), viscosidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez, tensão interfacial. A seguir serão listadas as definições destas propriedades de acordo com Speight (1999), Fingas (2015) e Farah (2012):

- Massa específica: é a massa por unidade de volume, medidas em uma temperatura específica.
- Densidade relativa (°API): estabelecida pelo American Petroleum Institute (API), é calculada pela Equação 1:

$$PAPI = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5$$
 (1)

na qual $d_{15,6/15,6}$ é a densidade relativa do petróleo a 15,6 °C/15,6° C.

 Viscosidade: refere-se à resistência ao fluxo em uma determinada taxa de cisalhamento. Quanto menor a viscosidade, mais facilmente o líquido flui.

- Ponto de fulgor: é a temperatura em que o óleo líquido libera vapores suficientes para se inflamar ao entrar em contato com uma chama aberta. Um líquido é considerado inflamável se seu ponto de fulgor for inferior a 60°C.
- Ponto de fluidez: é a temperatura mais baixa na qual o líquido ainda pode fluir ou ser vertido sob condições específicas.
- Tensão interfacial: é força de atração ou repulsão, por unidade de área, entre as moléculas na interface entre dois fluidos imiscíveis.

1.2 Intemperismo

No instante em que o óleo é introduzido no ambiente aquático, ele se propaga, originando manchas que podem passar por processos de espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação, sedimentação e biodegradação (Sebastião; Soares, 1995; Lee *et al.*, 2016). Estes são processos naturais de intemperismo, exemplificados pela Figura 1.3, tanto químicos quanto físicos e biológicos, que têm a capacidade de modificar as características do petróleo ao longo do tempo (Lee *et al.*, 2016; Overton *et al.*, 2016).

Os processos de intemperismo ocorrem em diferentes taxas e com tempos de início distintos, resultando em mudanças progressivas na composição e comportamento do óleo após o derramamento. Alguns processos de intemperismo, como a evaporação, começam imediatamente e são mais significativos a curto prazo (dentro de horas ou dias); outros, como a biodegradação, ocorrem após um atraso ou mais lentamente (ao longo de semanas, meses ou anos) (Lee *et al.*, 2016).



Figura 1.3 - Processos de intemperismo do óleo no mar

Fonte: Extraído de Esteves, 2021 adaptado de Daling et al., 1990.

Portanto, as taxas gerais de intemperismo não são constantes após um derramamento e geralmente são mais altas imediatamente após o evento. Além disso, os processos de intemperismo não são uniformes em todas as áreas de um local de derramamento. O óleo na superfície de um corpo d'água experimentará certos processos de maneira mais intensa do que o óleo abaixo da superfície da água, na linha costeira ou nas bordas do derramamento em comparação com o centro da mancha (Lee *et al.,* 2016).

Lee *et al.* (2016) conseguiram compilar em uma imagem o tempo de início e importância relativa dos processos de intemperismo ao longo do tempo após um derramamento de óleo na água. Eles ressaltam que o início e a magnitude do efeito irão variar com a temperatura e para diferentes óleos. A Figura 1.4 mostra este resumo. Também é importante destacar a escala de tempo, que enfatiza o início precoce da maioria dos processos.



Figura 1.4 – Relação entre o tempo e os processos de intemperismo

Segundo Daling *et al.*. (2014) os principais elementos que influenciam o grau de intemperismo e o seu comportamento na superfície do mar são:

- Propriedades físicas e composição química do óleo derramado;
- Condições de liberação (taxa de liberação, liberação subaquática versus superfície, espessura inicial do filme);
- Condições ambientais (ondas, vento, luz solar, temperatura do ar);
- Propriedades da água (corrente, temperatura, salinidade, densidade, níveis de oxigênio, presença de bactérias, nutrientes e partículas).

Apesar destes diversos fatores influenciarem o intemperismo, é importante destacar que ele é altamente influenciado pelo tipo de óleo derramado. Por exemplo, óleos leves com altas proporções de hidrocarbonetos de baixo peso molecular se espalham mais facilmente na água e, portanto, são mais suscetíveis à evaporação na superfície, enquanto óleos mais pesados têm proporções mais baixas de hidrocarbonetos voláteis e têm maior probabilidade de se adsorverem a sedimentos suspensos e, posteriormente, afundar (Lee *et al.,* 2016).

Fonte: Adaptado de Lee et al., 2016

Nas seções a seguir serão discutidos os principais fenômenos envolvidos no intemperismo do óleo derramado no mar.

1.2.1 Evaporação

A evaporação é o processo mais importante em termos de balanço de massa quando se trata de derramamentos de petróleo no oceano, exatamente porque é o fenômeno que possui o maior efeito na alteração da quantidade de óleo presente na superfície do mar (NAS, 2003; Fingas, 2011; Overton *et al..*, 2016). Essencialmente, à medida que a mancha de óleo se movimenta na direção da superfície ou sobre ela, compostos de menor peso molecular, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), conhecidos como compostos orgânicos voláteis (VOCs), evaporam mais facilmente e são liberados na atmosfera, além de se dissolverem na coluna de água (IPIECA-IOGP, 2015b). De acordo com NRC (2005), geralmente, de um a dois terços da massa do óleo podem desaparecer da superfície devido à evaporação nas primeiras horas a dias após o vazamento. Já segundo (NAS, 2003; Overton *et al..*, 2016), um derramamento de óleo cru leve pode perder até 75%, e de óleo cru médio até 40%, de seus componentes leves de baixo peso molecular em um período de horas a dias.

1.2.2 Dissolução

A dissolução dos compostos de óleo ocorre em menor escala, contribuindo para uma redução de massa entre 1% e 3% (Mackay; Mcauliffe, 1988), e a taxa de dispersão natural depende principalmente da turbulência nas águas superficiais (Nazir *et al..*, 2008). Apesar de a dissolução explicar o desaparecimento dessa pequena fração de óleo, é um fator crucial a ser considerado em relação à toxicidade, uma vez que esses componentes aromáticos são mais tóxicos para as espécies aquáticas (NRC, 2005).

1.2.3 Emulsificação

Um outro tipo de intemperismo é o de emulsificação, no qual o óleo forma emulsões com a água. Essas emulsões podem ser tanto do tipo O/A, resultando em dispersão natural na coluna d'água, quanto do tipo A/O, formadas pela ação das ondas em conjunto com o processo de evaporação. Este segundo tipo de emulsificação é o mais comum de ocorrer e é indesejável pois dificulta tanto a dispersão natural quanto a degradação química do óleo.

Emulsões A/O, quando formadas, após vazamentos de produtos de petróleo, são frequentemente chamadas de "mousse de chocolate" ou simplesmente "mousse", elas dificultam a limpeza dos derramamentos de óleo e são difíceis de recuperar com equipamentos convencionais. Quando este tipo de emulsão se forma, as propriedades físicas do óleo mudam drasticamente. Como exemplo, emulsões estáveis contêm de 60 a 80% de água, assim expandindo o material derramado de 2 a 5 vezes em relação ao volume original. Ademais, a viscosidade do óleo geralmente muda por um fator de 500 a 1000. O petróleo se transforma em um material pesado e semissólido (Fingas; Fieldhouse, 2014).

Após um amplo estudo sobre este tema, as pesquisas de Fingas e Fieldhouse (2014) indicaram que os asfaltenos são os principais estabilizadores das emulsões A/O e que as resinas são necessárias para solvatá-los. Além disso, outros elementos foram evidenciados como influentes, entre eles a quantidade de saturados, a viscosidade e a densidade do óleo. Em essência, as gotículas de água inseridas no óleo por meio de turbulência ou ação das ondas podem ser estabilizadas temporariamente pela viscosidade do óleo e, em um prazo mais longo, pelas resinas e, posteriormente, pelos asfaltenos. Dependendo das propriedades iniciais do óleo, foram criados quatro tipos de classificação de emulsões A/O: emulsões mesoestáveis e estáveis, água entranhada em óleo e tipos instáveis ou que não se formam. Cada tipo possui propriedades únicas. Notou-se que para a maioria dos óleos, a perda de componentes mais leves por evaporação é necessária antes que os óleos formem um tipo de emulsão A/O. Observou-se também que a variabilidade na formação de emulsões se deve, em parte, à variação nos tipos de compostos nos grupos de asfaltenos e resinas. Certos tipos desses compostos formam emulsões mais estáveis do que outros dentro dos mesmos agrupamentos de asfaltenos/resinas.

Com isto, é importante destacar que este processo é o mais lento e só terá início após um certo tempo que o óleo foi derramado, como é ilustrado na Figura 1.4. Portanto, é crucial uma resposta rápida para prevenir a sua ocorrência e, por conseguinte, minimizar as complicações no processo de remediação.

1.2.4 Degradação por microrganismos

A biodegradação dos compostos orgânicos presentes no óleo também é um processo de intemperismo, sendo essa degradação acelerada em temperaturas mais elevadas (JITF, 2010). O óleo disperso eventualmente será degradado em grande parte por microrganismos naturalmente presentes no mar (IPCA-IOGP, 2015a).

Diversas espécies de bactérias, arqueias e fungos, amplamente distribuídas, demonstram plena capacidade de utilizar os compostos de óleo bruto de carbono reduzido como fonte de alimento, seja na presença de receptores de elétrons apropriados ou mesmo em ambientes metanogênicos. Contudo, os mecanismos pelos quais a biodegradação influencia a composição do óleo no ambiente estão fortemente condicionados às propriedades físico-químicas do óleo intemperizado, à quantidade derramada e a outros fatores ambientais, como condições redox, disponibilidade de nutrientes, temperatura, salinidade e energia de ondas/mistura. Esses elementos exercem uma influência significativa na ecologia microbiana e na dinâmica de degradação, resultando em taxas de biodegradação altamente específicas para cada localidade (Atlas *et al...*, 2015; Overton *et al...*, 2016).

Portanto, a taxa de biodegradação é influenciada pela disponibilidade do óleo, bem como pela presença de oxigênio e nutrientes. Em águas oceânicas, a disponibilidade de oxigênio e nutrientes geralmente não é um fator limitante, mas pode ser restrita em áreas onde o óleo se acumula, especialmente em sedimentos macios. Os microrganismos colonizam a interface entre o óleo e a água; pequenas gotículas de óleo dispersas têm uma área de superfície até 100 vezes maior do que o volume equivalente de óleo em uma mancha flutuante, o que aumenta
significativamente a taxa de biodegradação. Nas margens, a biodegradação do óleo pode ser retardada devido ao aumento da espessura, reduzindo a área de superfície disponível. Também pode ser limitada pela exposição ao ar em áreas de maré, causando secagem. Além disso, o óleo pode ficar enterrado em praias sedimentares, o que também retarda a biodegradação devido à falta de oxigênio (IPCA-IOGP, 2015a).

Diante do exposto, é importante destacar a relevância em aumentar a superfície de contato do óleo com a água do mar e consequentemente sua biodisponibilidade, papel que será desempenhado pelo dispersante.

1.2.5 Foto-oxidação

Outros componentes do óleo podem passar por foto-oxidação quando expostos à luz solar, sendo esse processo significativo apenas em manchas de óleo expostas na superfície e reduzido durante a noite e em dias nublados (Mackay; Mcauliffe, 1988).

A foto-oxidação e a biodegradação são os únicos processos de intemperismo que transformam quimicamente os componentes do óleo derramado em produtos oxidados. A luz solar pode afetar o óleo derramado de várias maneiras; a mais óbvia ocorre na superfície da película de óleo, mas também pode causar reações de componentes de óleo dissolvidos na coluna d'água até a base da zona fótica, geralmente entre 100 e 200 metros. Por fim, a luz solar também afeta o óleo e os resíduos de óleo que são lavados e/ou depositados na linha costeira (por exemplo, quebras de rochas, plantas). Em todos esses casos, a radiação solar ajudará a transformar os componentes do óleo por meio de uma variedade de mecanismos de reação diferentes (Overton *et al..*, 2016).

1.3 Coloides e fenômenos de Superfície

A ciência dos coloides dedica-se ao estudo de sistemas nos quais um ou mais componentes possuem pelo menos uma de suas dimensões situadas no intervalo de 1 nanômetro a 1 micrômetro (Schramm, 2005). Em outras palavras, ela concentra-se principalmente em sistemas que abrangem tanto moléculas grandes quanto pequenas partículas. O termo "micro heterogêneo" é uma expressão apropriada para descrever a maioria dos sistemas coloidais, no entanto, não há uma distinção clara entre sistemas coloidais e não coloidais, especialmente nas proximidades do limite superior das dimensões do estado coloidal (Shaw, 1975).

Segundo Shaw (1975), os sistemas coloidais podem ser categorizados em três classificações amplas:

- Dispersões coloidais: Estas são instáveis do ponto de vista termodinâmico devido à sua elevada energia livre de superfície. São sistemas irreversíveis que não podem ser facilmente reconstituídos após a separação das fases.
- Soluções verdadeiras de substâncias macromoleculares (naturais ou sintéticas): Essas soluções são termodinamicamente estáveis e reversíveis, pois podem ser facilmente reconstituídas após a separação do soluto e do solvente.
- Coloides de associação (também chamados frequentemente de eletrólitos coloidais): Estes são termodinamicamente estáveis. Alguns exemplos são micelas, vesículas e filmes finos.

O objeto de estudo do presente trabalho são as dispersões coloidais, por isso o enfoque maior será neste assunto.

1.3.1 <u>Dispersões</u>

As partículas encontradas em uma dispersão coloidal têm tamanho suficiente para permitir a existência de interfaces claramente definidas entre as partículas e o meio no qual estão dispersas. Portanto, dispersões coloidais simples são sistemas compostos por duas fases distintas. Essas fases são referidas como fase dispersa (composta pelas partículas) e meio de dispersão (o meio no qual as partículas estão distribuídas), conforme indicado na Tabela 1.2. A natureza física de uma dispersão, evidentemente, é influenciada pelos papéis desempenhados pelas duas fases constituintes do sistema (Shaw, 1975).

| Fase | Meio de | Tipo do disporsão | |
|----------|-----------|-------------------|--|
| Dispersa | dispersão | ripo de dispersao | |
| Líquido | Gás | Aerossol líquido | |
| Sólido | Gás | Aerossol sólido | |
| Gás | Líquido | Espuma | |
| Líquido | Líquido | Emulsão | |
| Sólido | Líquido | Sol | |
| Gás | Sólido | Espuma sólida | |
| Líquido | Sólido | Emulsão sólida | |
| Sólido | Sólido | Suspensão sólida | |
| | | | |

Tabela 1.2: Tipos de dispersões coloidais

Fonte: Adaptado de Shaw, 1975; Schramm, 2005.

1.3.2 Emulsões

Emulsões são dispersões coloidais nas quais um líquido é disperso em uma fase líquida contínua de composição diferente (Schramm, 2005). Esses dois líquidos podem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis, cujos glóbulos do líquido disperso apresentam, geralmente, diâmetros entre 0,1µm e 10µm, ligeiramente maiores que sistemas coloidais comuns (intervalo de 1nm a 1µm) (Shaw, 1975). Entretanto, emulsões práticas podem conter gotículas que excedem os limites clássicos de tamanho (Schramm, 2005).

Os líquidos que compõem a emulsão, normalmente, são água e uma substância oleosa. Sendo assim, pode-se classificar a emulsão em dois tipos: emulsão de água em óleo (A/O) se a água for a fase dispersa e emulsão de óleo em água (O/A) se o óleo for a fase dispersa (Shaw, 1975; Schramm, 2005).

É importante ressaltar que dois líquidos puros imiscíveis não formarão emulsões espontaneamente, eles precisarão de um terceiro componente para

estabilizar o sistema, chamado agente emulsificante, que atuará na interface entre as substâncias (Rosen, 2004).

1.3.2.1 Emulsões de petróleo

As emulsões de petróleo se diferenciam das demais devido a presença de inúmeros compostos constituintes do óleo, que causam diferenças notáveis na estabilidade e no tipo de emulsão formada (Farias; Pereira, 2016), inclusive, esses componentes intrínsecos do óleo já naturalmente estabilizam este tipo de emulsão.

As emulsões de petróleo não são formadas apenas quando acontecem derramamentos, elas também ocorrem durante a extração do petróleo. Pesquisadores relataram que as emulsões de petróleo bruto estão associadas à corrosão de dutos e equipamentos devido à presença de produtos alcalinos argilosos, ocasionando um aumento nos custos de bombeamento devido à alta viscosidade das emulsões, e envenenamento de catalisadores. Portanto, elas exigem tempos de retenção mais longos para separação, o que eleva os custos da produção global de petróleo bruto (Yonguep *et al..*, 2022).

Os compostos responsáveis pela formação e estabilização das emulsões de petróleo bruto não são explicitamente conhecidos, uma vez que a natureza e composição do petróleo bruto variam conforme a localização do reservatório e a composição das rochas do reservatório. Além disso, acredita-se que os asfaltenos e resinas, presentes na composição do óleo e consequentemente nas dispersões coloidais de petróleo bruto, têm propriedades de surfactante e podem estabilizar as emulsões de petróleo. Adicionalmente, compostos com maior solubilidade no óleo do que na fase aquosa também são responsáveis pela formação de emulsões estáveis. Compostos orgânicos e inorgânicos, e produtos químicos (surfactantes), presentes inicialmente ou adicionados ao reservatório, também podem contribuir para a formação e estabilização das emulsões de petróleo bruto (Yonguep *et al...*, 2022). Outros compostos que devem ser ressaltados são os ácidos naftênicos, que formam sais de naftenato, que também podem aumentar a estabilidade das emulsões de petróleo devido à sua atividade interfacial (Farias; Pereira, 2016).

1.3.3 Surfactantes e Dispersantes

Os surfactantes são moléculas que possuem duas partes interligadas: uma parte hidrofílica conectada a uma parte oleofílica (ou lipofílica). Eles podem ser classificados em várias categorias, como aniônicos (com uma parte hidrofílica negativamente carregada), não iônicos (com uma parte hidrofílica não carregada), catiônicos (com uma parte hidrofílica positivamente carregada) ou anfotéricos (combinando características catiônicas e aniônicas na mesma molécula). A função principal dos surfactantes é reduzir a tensão interfacial (IFT) entre dois fluidos (IPIECA-IOGP, 2015b). Esta redução facilita o aumento da área interfacial requerido em qualquer dispersão.

Os surfactantes exibem diversas solubilidades em água e desempenham funções distintas em relação ao óleo e à água. Um parâmetro utilizado para caracterizar esses compostos é o Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico (HLB). A determinação do HLB é realizada por meio de equações teóricas que relacionam o comprimento da porção solúvel em água do surfactante com sua porção solúvel em óleo. Um surfactante com HLB entre 1 e 8 é mais solúvel em óleo e favorece a formação de emulsões A/O, enquanto aquele com HLB entre 12 e 20 é mais solúvel em água e facilita a formação de emulsões O/A. Um surfactante com HLB entre 8 e 12 tem a capacidade de promover qualquer tipo de emulsão, mas geralmente favorece a formação de emulsões O/A. Os dispersantes possuem um HLB situado nessa faixa (Fingas, 2011).

Os dispersantes constituem substâncias químicas desenvolvidas a partir de uma combinação de um ou mais surfactantes (agentes tensoativos) e um ou mais solventes (Fiocco; Lewis, 1999). Os solventes atuam como veículos para reduzir a viscosidade dos tensoativos, facilitando sua aplicação (através de pulverização) e contato entre o óleo e os tensoativos, permitindo que estes penetrem melhor nos filmes de hidrocarbonetos e se desloquem para a interface óleo-água, onde irão promover a formação da emulsão O/A (IPCA-IOGP, 2015a, Kover; Rosario-Ortiz; Linden, 2014).

Especificamente para a aplicação em petróleo, como método de contingência, existe uma grande variedade de dispersantes desde os mais convencionais até os chamados dispersantes verdes. Estes últimos são assim chamados porque são produzidos por materiais já disponíveis naturalmente ou que são renováveis (Giwa *et* *al..*, 2023). Alguns trabalhos nesta vertente estão sendo desenvolvidos, como exemplo tem-se o trabalho de Saleh e colaboradores (2021), que utilizou resíduos de peixes e lagostas para produção de um dispersante químico alternativo.

Apesar do apelo ecológico por dispersantes verdes, alguns fatores devem ser levados em consideração para a escolha do dispersante como a legislação do país em que se irá aplicar o produto; no Brasil, por exemplo somente três tipos de dispersantes são permitidos que são eles o Corexit EC 9500A, o Accell Clean DWD e o Finasol OSR 52 (IBAMA, 2019). Além disso, é necessário que o dispersante seja produzido em larga escala, o que inclui o fator de viabilidade econômica de produção, pois é preciso tê-lo disponível no momento do acidente, já que sua aplicação deve ocorrer nas primeiras horas de derramamento. Outro fator é que ele deve ser estável, pois ficará armazenado em locais estratégicos por períodos longos, uma vez que se deve estar preparado para a ocorrência, mas ela pode demorar anos ou até não acontecer. Sendo assim, do ponto de vista prático, opta-se por utilizar os dispersantes comerciais já existentes em estoques mundiais.

Um trabalho desenvolvido por Brakstad *et al.*. (2018), estudou o efeito da presença de um dispersante comercial na biodegradação de óleos e não encontrou nenhum efeito negativo na biotransformação. É importante ressaltar que a ecotoxicidade irá depender muito da espécie afetada e que, apesar dos resultados positivos obtidos por Brakstad *et al.*. (2018), outros organismos podem ser mais sensíveis. Ainda assim, é relevante os resultados positivos de toxicidade na aplicação de dispersantes, pois este é um dos efeitos que mais preocupam as organizações como um todo.

1.3.3.1 Corexit® EC9500A

Como citado anteriormente, o Corexit® EC9500A é um dos dispersantes comerciais que possuem registro válido no Brasil. No acidente do Golfo do México, em 2010, foi usado justamente o Corexit® e suas variações para a remediação do derramamento (Hayworth; Prabakhar Clement, 2012). Além de estar estocado mundialmente em locais estratégicos para respostas à acidentes de derramamento de petróleo. Devido ao caráter comercial do produto e às considerações

relacionadas a patentes e segredo industrial, sua composição não é totalmente conhecida. No entanto, após o acidente, parte de seus componentes foi revelada por determinação legal (Esteves, 2021). A Tabela 1.3, extraída de Kover; Rosario-Ortiz; Linden (2014) e Brochu *et al.*. (1986) detalha esses componentes principais do COREXIT® EC9500A.

A partir da Tabela 1.3 é nota-se que o COREXIT é composto por surfactantes comumente utilizados para a formação de emulsões, e segundo Riehm; Mccormick (2014) esta formulação é a principal base para quase todos os produtos comerciais atualmente disponíveis, devido à sua notável eficácia na dispersão de óleo durante incidentes de poluição marinha. Na Figura 1.5, extraída de Riehm; Mccormick (2014) é possível observar a interação dos três tipos de surfactantes (SPAN 80, TWEEN 80 e DOSS) na interface óleo-água.

| Número de registro CAS | Composto químico | Abreviação | Тіро | HLB |
|---------------------------|----------------------------------------------|------------|-----------------------|-----|
| 57-55-6 | Propileno Glicol | PG | Solvente | - |
| 577-11-7 | Dietil sulfossuccinato de sódio | DOSS | Tensoativo aniônico | 10 |
| 1338-43-8 | Monoleato de sorbitano | SPAN 80 | Tensoativo não iônico | 4,3 |
| 9005-65-6 | Monoleato de polietileno glicol sorbitano | TWEEN 80 | Tensoativo não iônico | 15 |
| 9005-70-3 | Trioleato de polioxietileno sorbitano | TWEEN 85 | Tensoativo não iônico | 11 |
| 29911-28-2 | Dipropileno Glicol Monobutil Eter | DPnB | Solvente | - |
| 64742-47-8 | Destilados de petróleo (fração querosene) | - | Solvente | - |

Tabela 1.3 - Componentes químicos do COREXIT 9500

Fonte: Adaptado de Brochu et al., 1986; Kover; Rosario-Ortiz; Linden, 2014.

Figura 1.5 - Moléculas de SPAN 80, TWEEN 80 e DOSS na interface água-óleo (linha azul)



Fonte: Riehm; Mccormick, 2014.

1.3.3.2 Dispersantes aplicados em derramamento de petróleo no mar

Em geral, a razão dispersante-óleo (DOR) sugerida para aplicação em superfície é de 1:20, entretanto isto irá variar de acordo com as condições do óleo, como grau de intemperismo, e do mar, como energias mais elevadas das ondas, podendo reduzir para 1:60 e 1:100, como já utilizado em outras situações de vazamento (Fiocco; Lewis, 1999).

A presença do surfactante na interface pode reduzir a IFT entre óleo e água cerca de 30 vezes, se um dispersante moderno e bem formulado for usado (IPIECA-IOGP, 2015b). Essa redução na IFT entre óleo e água permite que ondas ou outras fontes de energia fragmentem o óleo em pequenas gotículas e as dispersem na água. Além disso, as gotículas são envolvidas pelo surfactante, impedindo que elas se agrupem e formem gotículas maiores, estabilizando a dispersão e impedindo a volta do óleo à superfície (Fiocco; Lewis, 1999). A Figura 1.6 mostra este mecanismo de dispersão de forma detalhada.

As gotículas de óleo dispersas na coluna d'água servem como fonte de carbono para os microrganismos naturalmente presentes no ambiente. Um determinado volume de óleo na forma de pequenas gotas apresenta uma área de contato entre o petróleo e a água significativamente maior em comparação com a mesma quantidade de óleo formando uma mancha na superfície do mar. A formação dessas pequenas gotas de óleo possibilita que os microrganismos presentes na água entrem em contato com uma quantidade muito maior de óleo, o que favorece o processo de biodegradação (IPIECA-IOGP, 2015a).

A principal vantagem do uso de dispersantes reside na melhoria da taxa e extensão da dispersão natural causada pela ação das ondas. A aplicação eficaz de dispersantes pode proporcionar os seguintes benefícios, segundo IPIECA-IOGP (2015a):

- Minimização de danos em longo prazo e perturbações à fauna sensível, habitats costeiros e recursos socioeconômicos, que podem ocorrer se o óleo permanecer na superfície ou atingir águas costeiras e linhas de costa.
- Aumento da disponibilidade do óleo para biodegradação, acelerando sua degradação natural no ambiente.
- Redução de vapores potencialmente tóxicos nas proximidades de um derramamento, garantindo a segurança dos profissionais de resposta envolvidos nas atividades em embarcações na área. Além disso, minimização da exposição de profissionais de resposta e comunidades locais ao óleo em um contexto mais amplo.
- Eliminação da necessidade de operações de limpeza na costa, que são consideravelmente mais custosas e prolongadas.
- Geração de volumes menores de resíduos associados às operações de limpeza na costa.

Figura 1.6 - Mecanismo detalhado da ação do dispersante na mancha de óleo no mar



Fonte: Adaptado de Fiocco; Lewis, 1999.

No entanto, a principal desvantagem da aplicação de dispersantes é o risco potencial de exposição dos organismos marinhos numa extensão maior do que se eles não tivessem sido aplicados, devido às gotas de óleo dispersas e ao aumento consequente na biodisponibilidade de compostos do óleo dissolvidos na água (IPCA-IOGP, 2015a). Porém, estudos, como o realizado por Brakstad *et al..* (2018), mostram que as concentrações crescentes de dispersante não tiveram efeito negativo na biotransformação, concentrações microbianas ou comunidades microbianas. Ainda neste trabalho, microrganismos foram abundantemente encontrados em todas as dispersões de óleo, apoiando a hipótese de que o papel do dispersante é facilitar a dispersão do óleo, reduzindo a tensão interfacial entre o óleo e a água. Por isso, a importância de avaliação do risco e a tomada de decisão

visando a minimização dos impactos, uma vez que nem sempre a maior exposição será danosa, tudo irá depender das condições e de quais organismos serão afetados.

Também é importante ressaltar que existem limitações no uso de dispersantes. Eles têm pouco efeito em óleos muito viscosos, pois tendem a escorrer por cima do óleo para a água antes que o solvente possa penetrar. Não são adequados para lidar com emulsões ou óleos com ponto de fluidez próximo ou superior à temperatura ambiente. Mesmo os óleos inicialmente dispersíveis tornam-se resistentes ao longo do tempo, à medida que os processos de intemperismo elevam a viscosidade e o ponto de fluidez (ITOPF, 2011).

Portanto, a aplicação de dispersante deve ocorrer o mais rapidamente possível após o vazamento, dentro de uma "janela de oportunidade" definida, que se encerra quando o óleo atinge um estado em que a eficácia do dispersante não justifica mais sua aplicação. A rapidez na tomada de decisão é essencial para a eficácia dessa ferramenta de resposta.

1.3.3.3 Eficiência de dispersão

A eficiência de dispersão é definida como a quantidade de óleo que o dispersante lança na coluna d'água em comparação com a quantidade que permanece na superfície. Existem muitos fatores que influenciam a eficácia do dispersante: energia do mar (ou energia no aparato de teste), composição do óleo, estado de intemperismo do óleo, taxa de aplicação do dispersante, tipo de dispersante, temperatura, salinidade da água, entre outros (Fingas *et al...*, 2003; Fingas, 2011). Entretanto, o fator mais importante para a eficácia do dispersante é a composição do óleo, seguido muito de perto pela energia do mar e pela quantidade de dispersante aplicado (Fingas *et al...*, 1997, 2003; NRC, 2005; Fingas, 2011).

Diversos métodos laboratoriais padronizados para avaliar o efeito de dispersantes químicos foram desenvolvidos ao longo das últimas décadas, o que irá diferenciá-los é a entrada de energia de mistura, de modo que os resultados de eficiência obtidos refletem as diferentes energias de mistura e regimes de amostragem utilizados nos diferentes métodos de teste (Daling *et al..*, 2014).

Os testes em escala de bancada são amplamente preferidos devido aos custos mais baixos e à menor complexidade de execução. No entanto, o teste em instalação piloto é geralmente reconhecido como mais representativo de um ambiente real de derramamento de óleo. Por outro lado, o teste de campo é, evidentemente, o mais aplicável em cenários reais de derramamentos de petróleo, mas apresenta custos elevados, preocupações com possíveis danos ambientais e a impossibilidade de controlar as condições de teste (SwRI, 2014).

Nesta pesquisa optou-se por realizar ensaios de bancada para a avaliação da eficiência de dispersão

1.4 **Considerações sobre o estado da arte**

Nesta seção serão abordados os principais trabalhos acerca deste tema que foram realizados ao longo dos anos, a começar pelo trabalho de Esteves e Ferraz (2021), que foi o principal motivador para o tema desta dissertação.

Esteves e Ferraz (2021) analisaram os fenômenos interfaciais envolvidos na aplicação de dispersantes em casos de derramamento de petróleo no mar, utilizando para tal estudo um petróleo brasileiro, com o intuito de expandir este conhecimento no território nacional. Os ensaios realizados envolveram a caracterização, intemperização (experimental e modelagem), dispersão do óleo, tensão, reologia interfacial e um estudo sobre coeficientes de partição avaliando, inclusive, o desempenho individual dos principais surfactantes componentes do Corexit® 9500 (Span, Tween e DOSS). Este trabalho foi o passo inicial para o estudo deste tema no Brasil, uma vez que nenhum outro trabalho teve este enfoque até então.

Ao redor do mundo, o estudo sobre intemperização e remediação derramamento de óleo envolvendo dispersantes remontam a década de 1980, quando Mackay; Szeto (1980) desenvolveram um método para avaliação de efetividade de dispersão. Em seguida Mackay; Hossain (1982) estudaram as emulsões de água em óleo. Stiver; Mackay (1984) analisaram e elaboraram um aparato para avaliação das taxas de evaporação de hidrocarbonetos em petróleo. Daling *et al..* (1990, 2014); Hokstad *et al..* (1993); Fingas *et al..* (1997, 2003) e Daling; Strom (1999) também desempenharam importantíssimos papeis nos

trabalhos relacionados a este tema, seja desenvolvendo metodologias experimentais acerca da avaliação de eficiência de dispersão, realizando estudos com óleos variados, montando correlações e modelagens para análise dos graus de intemperismos e derramamento de óleo no mar.

Entretanto, no Brasil, este tema ainda continua pouco explorado, com apenas alguns trabalhos que estudaram sobre os processos de intemperismo, como Amaral (2022). Ainda assim, as pesquisas para óleos brasileiros ainda são escassas. Portanto, a presente dissertação busca dar continuidade no estudo de Esteves e Ferraz (2021), com uma metodologia muito similar a utilizada por Daling *et al.*. (1990, 2014), porém, em relação aos anteriores, irá incrementar a quantidade de óleos estudados para cinco, com enfoque na parte de eficiência de dispersão, utilizando dois métodos diferentes para esta avaliação e aprofundando o estudo do intemperismo com o intuito de ampliar o conhecimento da janela de oportunidade para uso de dispersantes em óleos brasileiros, empregando como dispersante o Corexit® EC 9500A.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão listados todos os materiais (reagentes e equipamentos) e métodos utilizados nos procedimentos experimentais para a obtenção dos resultados. É importante ressaltar que todos os experimentos foram realizados nos laboratórios do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) e todos os ensaios e resultados, mesmo que realizados pela autora, são de domínio da Petrobras.

A metodologia experimental básica remonta alguns dos procedimentos realizados por Daling *et al.* (1990, 2014).

Na Figura 2.1 é mostrado um fluxograma experimental das metodologias utilizadas.



Figura 2.1 - Fluxograma experimental simplificado

Fonte: A autora, 2024.

2.1 Caracterização do petróleo

Durante os experimentos foram utilizados cinco óleos com características variadas, cedidos gentilmente pela Petrobras. Na Tabela 2.1 são apresentados os nomes fantasia desses óleos juntamente com sua caracterização correspondente. É importante ressaltar que apenas o óleo A foi escolhido para ser estudado em todas as etapas experimentais.

| Propriedade | [] | Óleo A | Óleo B | Óleo C | Óleo D | Óleo E |
|---------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Densidade | (°API) | 29,1 | 20,0 | 26,6 | 29,3 | 32,3 |
| Densidade relativa | | 0 0774 | 0 0202 | 0 9012 | 0.9760 | 0 9602 |
| (a 20/4 °C) | | 0,0774 | 0,9303 | 0,0913 | 0,0702 | 0,0003 |
| Viscosidade Dinâmica | (m.D.a. a.) | 00.47 | 050 70 | 24.02 | 20.45 | 11.00 |
| @25°C @10s-1 | (mPa.s) | 29,47 | 258,70 | 34,03 | 28,45 | 11,80 |
| Viscosidade Dinâmica | (mDo o) | 20.22 | 250.00 | 29 60 | 26.02 | 12.67 |
| @25°C @1000s-1 | (IIIPa.S) | 20,33 | 250,00 | 30,09 | 20,92 | 13,07 |
| Tensão Superficial | (mN.m) | 27,65 | 29,73 | 28,11 | 27,90 | 26,81 |
| Tensão Interfacial - Água | (m.N. m.) | 20.72 | 12.60 | 7 220 | 15 700 | 15.24 |
| salina (35g/L) | (1111.111) | 20,73 | 13,09 | 7,339 | 15,790 | 15,34 |
| Tensão Interfacial - Água | (m.N. m.) | 20.46 | 10 70 | 0.059 | 17 205 | 15 15 |
| destilada | (1111.111) | 20,10 | 13,70 | 9,056 | 17,295 | 15,15 |
| Teor de enxofre | (%m/m) | 0,295 | 0,708 | 0,751 | 0,335 | 0,534 |
| Ponto de fluidez | (°C) | -9 | -36 | -42 | -18 | 9 |
| Pressão de Vapor Reid | (kPa) | 36,70 | 17,20 | 34,50 | 39,10 | 35 |
| Teor de Asfaltenos | (%m/m) | 0,49 | 2,70 | 2,10 | 0,43 | <0,50 |
| Teor de Ceras | (%m/m) | 3,98 | 3,32 | 4,87 | 3,63 | 5,99 |
| Hg | (µg/kg) | < 2,0 | < 2,0 | < 2,0 | < 2,0 | < 2,0 |
| As | (µg/kg) | 39 | < 20 | 44 | 112 | < 20 |

Tabela 2.1: Caracterização dos óleos crus

Fonte: A autora, 2024.

2.2 Reagentes

Na Tabela 2.2 são listados o compilado dos reagentes, seus fabricantes e os respectivos experimentos nos quais são utilizados.

| Reagentes | Fabricante | Experimento |
|-------------------------------|------------|---------------|
| Água do mar com tratamento UV | | IFP e MNS |
| Água pura tipo 2 | | Emulsificação |
| Cloreto de sódio | SYNTH | Emulsificação |
| Corexit EC9500A® | NALCO | IFP, MNS |
| Diclorometano | ISOFAR | Extração |
| Óleo Spindle | LUBRAQUIM | DTG |
| Suflato de sódio | SYNTH | Extração |
| Eanta: A autora 2024 | | |

Tabela 2.2 - Tabela de reagentes

Fonte: A autora, 2024.

2.3 Simulação de intemperismo

Os processos escolhidos para representar o intemperismo foram os de evaporação e emulsificação, que são dois dos três principais que ocorrem em um derramamento (Daling *et al..*, 2014).

2.3.1 Evaporação

Este procedimento irá simular a perda de massa do óleo em um processo de evaporação. Ele será realizado por meio de uma destilação simples, seguindo o método desenvolvido por Stiver; Mackay (1984). As temperaturas de destilação serão 150°C+, 200°C+ e 250°C+, pois elas remontam tempos distintos de intemperismo após o derramamento do óleo. De acordo com Daling *et al..* (1990),

150°C+ corresponde a um período de 0,5 a 1 hora, 200°C+ de 0,5 a 1 dia e 250°C+ de 2 a 5 dias de intemperismo no mar.

A Figura 2.2 mostra o aparato utilizado para este experimento. É importante ressaltar que o produto de interesse desta destilação será o resíduo de fundo (material que fica no balão) e não os compostos destilados (coletados pelo Erlenmeyer), usualmente requeridos.

O procedimento experimental tem início com a pesagem do óleo no balão, Figura 2.2 a), logo em seguida este é posicionado na manta de aquecimento e acoplado ao condensador (já conectado ao Erlenmeyer para coleta dos evaporados), ao termopar e a um fluxo de nitrogênio (vazão constante de 0,5mL/min), Figura 2.2 b). O nitrogênio tem como função promover uma renovação e uma simulação do ar, bem como auxiliar no carreamento dos evaporados, o que caracteriza o processo como uma evaporação ao invés de uma destilação simples. Por fim, uma segunda manta de aquecimento é posicionada na parte superior do balão e seu termopar também é conectado, Figura 2.2 c), e assim tem início o experimento. O ensaio consiste no controle da temperatura ao longo do tempo até que seja atingida a temperatura desejada. Informações relevantes para a reprodução do procedimento experimental estão detalhadas no Apêndice A.

Nestes experimentos, quando a temperatura "objetivo" é atingida no topo o aquecimento é desligado. Para se ter uma estimativa do tempo de cada experimento, o resíduo de 150°C leva aproximadamente 2 horas para ser coletado.



Figura 2.2 - Aparato de evaporação

Legenda: a) balança pesando o balão com óleo; b) aparato parcialmente montado; c) aparato completo. Fonte: A autora, 2024.

2.3.2 Emulsificação

O processo de emulsificação irá promover a formação de emulsões A/O. Para este procedimento foi utilizado o método de cilindros rotativos desenvolvido por Mackay; Hossain (1982), cuja metodologia de emulsificação foi descrita detalhadamente por Hokstad *et al..*, (1993).

O equipamento utilizado pelo método é a mesa rotatória, Figura 2.3, cujo sentido de rotação é o horário do ponto de vista lateral esquerdo, ou seja, a parte

superior do tubo (parte que contém a rolha) irá rotacionar 360° para trás na velocidade de rotação de 30rpm. A mesa tem espaço para seis tubos, possibilitando a formação de seis emulsões ao mesmo tempo. Caso não sejam utilizados todos ao mesmo tempo, é importante ter atenção com o posicionamento, mantendo sempre um número par de tubos centralizados, caso o número de emulsões a serem formadas não seja par, aconselha-se colocar um tubo adicionar apenas com água para balancear o centro de massa de rotação.



Figura 2.3 – Aparato de emulsificação (mesa rotatória)

Fonte: A autora, 2024.

Para as diversas finalidades foram produzidas emulsões com três razões água-óleo (WOR, *water-oil ratio* em inglês) cujos volumes e proporções de água e óleo utilizados estão resumidos na Tabela 2.3.

| | | 1 3 |
|-----|----------------------------|----------------------------|
| WOR | Quantidade de água (mL) | Quantidade de óleo (mL) |
| 1 | 150 | 150 |
| 3 | 225 | 75 |
| MÁX | 300 | 30 |
| | | |

Tabela 2.3 – Resumo da composição das emulsões

Fonte: A autora, 2024.

Tanto os óleos brutos quanto os resíduos provenientes do procedimento de evaporação (150°C+, 200°C+ e 250°C+) foram emulsionados.

Com as emulsões A/O formadas foram realizados três tipos de estudo:

- Estudo de estabilidade da emulsão para os três tipos de emulsão formadas;
- 2) Estudo de cinética, realizada apenas para a emulsão com WOR MÁX.
- Estudo de eficiência de dispersão para os três tipos de emulsão formadas, que, por sua vez, foi realizado somente para o óleo A;

Como o ensaio promove a simulação da emulsificação do óleo com a água do mar, preparou-se uma solução salina, com água pura tipo 2 e cloreto de sódio (NaCl), na concentração de 35g/L para ser utilizada no lugar da água do mar na formação das emulsões.

O procedimento de emulsificação consiste no preparo da mesa rotatória, que engloba o posicionamento dos tubos nos espaços da mesa, bem como a colocação das proporções de água e óleo desejadas nos tubos, a própria graduação do tubo é utilizada para medir os componentes da emulsão. Com os tubos prontos, pode-se iniciar o teste de acordo com a finalidade desejada.

A Figura 2.4 mostra todos os tipos de ensaio que foram realizados na mesa rotatória.



Figura 2.4 - Tipos de ensaios realizados na mesa rotatória

Legenda: a) teste de estabilidade da emulsão; b) teste de cinética; c) teste de emulsificação para eficiência de dispersão.

Fonte: A autora, 2024.

2.3.2.1 Avaliação da estabilidade da emulsão

Os testes de estabilidade da emulsão foram realizados com todos os cinco óleos analisados. Neste estudo, Figura 2.4 a), é estudado um óleo por vez, sendo assim, são preparados três tubos com as diferentes WOR. Mantém-se 24 horas de agitação e, após esse período, retira-se uma alíquota de cada tubo e mede-se o nível de água, tanto via Karl Fischer quanto visualmente. Para a medição visual, foi adaptado nos tubos um papel quadriculado colado ao lado da graduação para facilitar a marcação do nível da interface. Após retirar as alíquotas deixa-se o tubo em repouso na mesma posição por 24 horas, ao final mede-se novamente o nível de água.

A estabilidade é avaliada de acordo com a quantidade de água que permaneceu na amostra emulsionada após 24h de repouso, sendo assim, quanto mais estável está a amostra, ou seja, quanto menos água se desprendeu da emulsão, mais próximo de 1 é a estabilidade, ou seja, para uma amostra em que a quantidade de água separada permaneceu inalterada a estabilidade será igual a 1.

Para tal análise, realizou-se o cálculo apresentado na Equação 2, abaixo:

$$Estabilidade = 1 - \frac{(VA_A - VA_R)}{VA_A}$$
(2)

Na qual:

VA_A = Volume de água na emulsão após 24h de agitação VA_R = Volume de água na emulsão após 24h de repouso

O cálculo da Equação 2 envolve o volume de água emulsionado, e a medição visual fornece o volume de água separada, portanto, a partir destes volumes devese calcular o teor de água emulsificada (TA_E), por meio da equação 3.

$$TA_E(\%) = \frac{V_{AT} - V_{AS}}{V_{AT} - V_{AS} + V_{OA}} x100$$
(3)

Nos quais,

 V_{AT} = Volume de água total adicionado no tubo V_{AS} = Volume de água separado da emulsão V_{OA} = Volume de óleo adicionado no tubo

E com os valores de TA_E, obtém-se o volume de água na emulsão (VA), pela Equação 4.

$$VA = \frac{TA_E \cdot V_{OA}}{100 - TA_E} \tag{4}$$

O estudo de cinética, Figura 2.4 b), é feito com a sequência completa do óleo (bruto e resíduos de evaporação) de uma única vez, já que para este procedimento todas as emulsões estão na WOR MÁX. Após o preparo da mesa, a rotação será iniciada e o tempo será pausado nos seguintes tempos: 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360, 1440 minutos. Ao pausar o tempo, o nível da interface óleo-água será medido e marcado no papel quadriculado e, consequentemente, será possível analisar a incorporação de água ao longo do tempo.

Neste teste, utiliza-se a metodologia desenvolvida por Hokstad *et al.* (1993), para calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$), que expressa a taxa relativa da capacidade de absorção de água de um óleo, ou seja, o tempo necessário para absorver metade do conteúdo máximo de água, em porcentagem volumétrica.

Para o cálculo do t_{1/2} é necessário identificar nas tabelas de TA_E o valor do teor máximo de água (TA_{EMÁX}), o t_{1/2} será o tempo necessário para incorporar metade deste valor. O cálculo do t_{1/2} é realizado por meio da regressão logarítmica, tendência apresentada pelos dados, dos valores de TA_E contra o tempo. Realizando este procedimento obtém-se uma equação logarítmica cujo modelo é apresentado pela Equação 5:

$$\frac{TA_{EMAX}}{2} = CA \cdot ln \ (t_{1/2}) + CL \tag{5}$$

Na qual,

CA = Coeficiente angular

CL = Coeficiente linear

TA_{EMÁX} = Teor máximo de água incorporado na emulsão

Consequentemente, manipulando a equação, tem-se a Equação 6, que permite o cálculo do t_{1/2}.

$$t_{1/2} = e^{\left(\frac{\left(\frac{TA_{EMAX}}{2} - CL\right)}{CA}\right)}$$
(6)

É importante salientar que cada óleo e seu respectivo resíduo terá um valor um valor diferente de coeficiente angular e linear e, consequentemente uma equação diferente para cálculo do t_{1/2}.

2.3.2.3 Emulsificação para estudo da eficiência de dispersão

No estudo de eficiência de dispersão, Figura 2.4 c), é avaliada uma emulsão de cada vez. Sendo a emulsão do respectivo óleo preparada em duplicata, para que se tenha uma alíquota para cada réplica do ensaio de dispersão. O processo de emulsificação também irá durar 24 horas. Ao final do processo retira-se uma alíquota para o procedimento de dispersão diretamente na seringa de amostragem dos procedimentos de dispersão com o auxílio de uma espátula/colher, Figura 2.5, uma outra alíquota é retirada para a medição da viscosidade.

Figura 2.5 – Amostragem da emulsão



Fonte: A autora, 2024.

A Figura 2.6 resume bem os processos de intemperismo tanto de evaporação quanto de emulsificação que são desenvolvidos em ambos os procedimentos experimentais e fornece uma visão mais ampla de todos os tipos de amostras que são geradas para serem testadas nos ensaios de eficiência de dispersão.



Figura 2.6 - Tipos de amostras geradas para os ensaios de eficiência de dispersão.

Fonte: Adaptado de Daling; Strom, 1999.

Informações adicionais para a reprodução do procedimento experimental estão detalhadas no Apêndice A.

2.4 Simulação da dispersão

Nesta seção serão apresentados os dois métodos de bancada utilizados para avaliar a eficiência de dispersão.

2.4.1 <u>Método IFP</u>

O método IFP (Instituto Francês de Petróleo) é utilizado para a aprovação de dispersantes na França e é estabelecido pela NF T 90-345 de 1990 (Afnor, 1990). É um teste de baixa energia, utilizado para representar condições de ondas não quebradas. Seu funcionamento consiste em um anel que se desloca para cima e para baixo no recipiente de teste, com o intuito de simular as ondas (Daling *et al..*, 2014).

Em um tanque cilíndrico, o dispersante é colocado em contato com o óleo previamente adicionado em um anel na superfície da água. O óleo é disperso na coluna d'água por agitação causada pelo movimento vertical de um anel metálico,

controlado por um eletroímã conectado a um temporizador, que bate periodicamente sob a superfície da água. Simultaneamente, uma corrente de diluição é criada trazendo a água do mar limpa para perto da superfície, enquanto a água do mar carregada com óleo emulsionado é removida do fundo do tanque por meio de um transbordamento e é coletada por um becker. A porcentagem de óleo retirado do sistema após um determinado tempo caracterizará a eficiência do dispersante.

O aparato experimental, ilustrado pela Figura 2.7, é composto por um tanque principal, que contém uma tampa (Figura 2.8) concebida para suportar o eletroímã e que permite a adição de óleo e dispersante, um batedor de ondas movido por um eletroímã regulado por um controlador eletrônico, ligação para entrada de água, um tubo de transbordamento feito de aço inoxidável, uma bomba peristáltica, toda a tubulação apropriada e um anel de contenção.

Informações adicionais para a reprodução do procedimento experimental estão detalhadas no Apêndice A.



Figura 2.7 - Aparato do ensaio de determinação da eficiência de dispersão do IFP

Fonte: A autora, 2024.



Figura 2.8 – Vista inferior e superior da tampa e anel do ensaio do IFP

Fonte: A autora, 2024.

2.4.2 <u>Método MNS</u>

O método MNS, acrônimo de Mackay-Nadeau-Steelman, foi desenvolvido por Mackay; Szeto (1980), e é utilizado como método de aprovação de dispersantes no Canadá. Ele representa uma condição de estado de mar de média a alta energia, cuja entrada é fornecida por meio de um soprador de ar sobre a superfície O/A para produzir um movimento circular de ondas.

Em um tanque cilíndrico, 6L com água do mar, um dispersante é colocado em contato com óleo previamente adicionado em um anel na superfície da água. O óleo é disperso na coluna d'água por agitação provocada por um jato de ar soprado, cuja pressão é regulada por meio de um manômetro. Após 10 minutos de agitação, uma amostra de aproximadamente 500mL da água oleosa é retirada em condições dinâmicas. A porcentagem de óleo retirado do sistema após determinado tempo caracteriza a eficácia do dispersante. O aparato do teste é mostrado na Figura 2.9.

Informações adicionais para a reprodução do procedimento experimental estão detalhadas no Apêndice A.

Figura 2.9 - Aparato do ensaio de determinação da eficiência de dispersão do método MNS



7. Anel de controle da adição do óleo e

- 8. Seringa de adição de óleo
- 10. Becker de coleta da amostra

Fonte: A autora, 2024.

2.4.3 Extração

A extração faz parte da continuidade dos testes de IFP e MNS. Ela é necessária para extrair todo o óleo disperso na água para posteriormente avaliar a eficiência de dispersão. Elas seguem procedimentos bem semelhantes, tendo apenas algumas diferenças nos aparatos utilizados e no volume de amostra. O aparato de extração pode ser visualizado na Figura 2.10.



Figura 2.10 - Aparato do procedimento de extração

Legenda: a) amostra do IFP sendo transferida para o funil de 5L; b) Amostra do MNS sendo transferida para o funil de 2L; c) aparato completo de extração. Fonte: A autora, 2024.

Ambas as extrações são realizadas com diclorometano. A extração do MNS é realizada em um funil de extração de 2L e a do IFP em um funil de extração de 5L de volume. Logo abaixo do funil de extração tem-se um funil de filtração, que conta com uma lã de vidro e sulfato de sódio para impedir a passagem de qualquer resquício de água que possa estar contida na fase oleosa. Ambas as amostras de óleo são extraídas para balões de 250mL. O IFP conta com uma extração extra do anel que é realizada em um balão de 50mL. Informações adicionais para a reprodução do procedimento experimental estão detalhadas no Apêndice A.

2.4.4 Espectrofotometria

A espectrofotometria é uma técnica analítica utilizada para medir a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma substância em função do comprimento de onda. Ela complementa os procedimentos experimentais do IFP e MNS, permitindo o cálculo da eficiência. Primeiro é necessário preparar uma curva de calibração com o respectivo óleo que será analisado. Em seguida realizam-se as leituras no comprimento de onda de 580nm. O equipamento irá fornecer uma informação de absorbância e consequentemente será possível calcular a concentração de óleo contida na amostra, utilizando a curva de calibração anteriormente construída para o mesmo óleo. O equipamento utilizado para realizar este procedimento foi o Evolution 300 UV-VIS da Thermo Scientific.

Para a curva de calibração deve-se preparar as seguintes soluções de referência: 50, 100, 150 e 200 mg de óleo, pesados com precisão, e dissolvidos em diclorometano em balões aferidos de 50mL. Em seguida a densidade óptica de cada solução é medida a 580nm em cubetas de 10mm de largura e a partir disto constróise a curva de calibração. Os pontos da curva de calibração são definidos aproximadamente nas seguintes concentrações: 1,000 g/L - 2,000 g/L - 3,000 g/L - 4,000 g/L, respectivamente.

2.4.5 Cálculo da eficiência de dispersão

O cálculo da eficiência de dispersão é baseado nas concentrações obtidas após as leituras no espectrofotômetro e possui considerações diferentes para o IFP e o MNS.

2.4.5.1 IFP

Para o IFP, considera-se que teoricamente o óleo seria "pseudo-solubilizado", e levando em conta as condições de funcionamento, a sua concentração no recipiente de ensaio diminuiria de acordo com a lei exponencial fornecida pela Equação 7:

$$C = C_0 \cdot e^{-D \cdot t} \tag{7}$$

No qual

C: concentração de óleo no tempo, t,

C₀: concentração inicial

D: taxa de diluição

A taxa de diluição pode ser calculada pela Equação 8:

$$D = \frac{Q}{V_{IFP}} \tag{8}$$

Sendo

Q: vazão de saída (L/h)

VIFP: volume de água no tanque IFP (L)

A porcentagem de óleo removido no mesmo momento (t) seria igual a P, calculado pela Equação 9:

$$P = 100 x \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \tag{9}$$

Substituindo a Equação 7 na Equação 9, obtém-se a equação 10

$$P = 100 x \left(1 - e^{-D.t}\right) \tag{10}$$

O desenvolvimento realizado até aqui considera que o óleo seja totalmente disperso na água, de forma que sua concentração seja homogênea em todo o sistema. Portanto, P corresponderia a 100% eficiência de dispersão. Entretanto, na prática, para um dispersante A, a porcentagem experimental de óleo removido ao mesmo tempo t seria igual a P_A. Este valor P_A é inferior a P.

Sendo m_o a quantidade, massa (g), de óleo adicionada no equipamento, m₁ a quantidade de óleo na amostra e m₂ a quantidade de óleo retida na haste, nos quais m₁ e m₂ são a quantidade, massa (g), de óleo determinadas pela extração da amostra e da haste, respectivamente, P_A é calculado pela Equação 11:

$$P_A = 100 x \left(\frac{m_1}{m_0 - m_2}\right)$$
(11)

Portanto, a eficiência do dispersante A, para o método IFP é definida pela Equação 12:

$$E_{IFP}(\%) = 100 \ x \ \frac{P_A}{P} \tag{12}$$

Para o método MNS, o cálculo da eficiência assume que a concentração de óleo disperso na amostra de água de 500 mL é representativa dos 6 litros de água do mar contida no recipiente de teste. Sendo assim, a eficiência é calculada pela Equação 13:

$$E_{MNS}(\%) = \frac{C_{HC} \cdot V_{balao} \cdot V_{cuba} \cdot 100}{m_0 \cdot V_{amostra}}$$
(13)

Sendo

 C_{HC} : concentração de óleo (g/L) medida por espectrofotometria V_{balao} : volume (L) da solução contendo a amostra extraída (250mL) V_{cuba} : volume (L) de água do mar adicionado (6L) m_0 : massa (g) do óleo introduzido no teste $V_{amostra}$: volume (L) da amostra coletada

2.5 Caracterização das emulsões

Neste tópico serão abordadas as análises de caracterização realizadas com as amostras geradas após o ensaio na mesa rotatória, ou seja, após o ensaio de emulsificação. Esta caracterização permitiu uma padronização e um entendimento do perfil das emulsões, viabilizando a escolha do óleo A para análise combinada de eficiência de dispersão pós processo de evaporação e emulsificação.

2.5.1 Karl Fischer

A análise de Karl Fischer (KF) é um método utilizado para determinar a quantidade de água em uma amostra. O processo de análise envolve a titulação da

amostra com uma solução de reagente de Karl Fischer. O reagente contém iodo, que reage com a água na amostra. A reação é monitorada até que toda a água na amostra seja consumida. A quantidade de reagente consumida é então usada para calcular a concentração de água na amostra original. O equipamento utilizado para este procedimento é o sistema de titulação automático para água Karl Fischer da Metrohm composto pelas seguintes partes: titulador 841, agitador 803 Ti, dosador de 10 mL; eletrodo fio duplo de platina; agentes secantes em tubos de vidro; tubos de teflon para transferência de líquido.

2.5.2 Viscosidade

A viscosidade foi medida pelo reômetro RS6000 da Haake com o sensor CC16. Esta medida refere-se à avaliação da resistência de um fluido ao fluxo. O reômetro é um dispositivo utilizado para medir as propriedades reológicas dos materiais, incluindo a viscosidade. Ele aplica uma força ou taxa de cisalhamento controlada a uma amostra do fluido e mede a resposta a essa deformação. A relação entre a tensão de cisalhamento aplicada e a taxa de deformação resultante é usada para calcular a viscosidade do fluido.

2.5.3 Densidade

A densidade foi medida por um densímetro digital, cujo funcionamento básico envolve a detecção das propriedades do líquido por meio de sensores eletrônicos. O modelo utilizado foi o DMA 4500 M da Anton Paar.

2.5.4 Determinação de tamanho de gota (DTG)

A DTG foi medida pelo equipamento PSA 1190 da Anton Paar e a diluição da amostra feita em óleo *spindle*. O princípio do método baseia-se em técnicas de dispersão de luz, especificamente na difração de laser (espalhamento de luz). Um feixe de laser é direcionado através da amostra, quando a luz atinge as partículas ou gotículas na amostra, ela é dispersa em várias direções. Um detector é posicionado para medir a difração da luz pelas partículas ou gotículas. Com base nos padrões de difração detectados, o instrumento pode calcular a distribuição de tamanho das partículas ou gotículas na amostra. O algoritmo utilizado considera a relação entre a intensidade da luz dispersa e o ângulo de dispersão para determinar o tamanho das partículas.

2.5.5 Microscopia

A microscopia foi realizada com o microscópio ótico binocular AxioScope.A1 ZEISS. Utilizou-se uma lente objetiva com o aumento de 40x associada ao aumento de 10x da lente ocular resultando em um aumento de 400x. A análise do aspecto da emulsão foi realizada com a transferência da amostra, com auxílio de espátula, para a lâmina microbiológica sem uso de lamínula para fixação. Este ensaio foi realizado apenas com as emulsões do óleo A. Na Figura 2.11 é possível ver o aparato utilizado para o procedimento.



Figura 2.11 – Aparato de microscopia

Fonte: A autora, 2024.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos, bem como as respectivas discussões. Inicialmente são discutidos os ensaios de simulação do intemperismo, incluindo os testes de evaporação e emulsificação, seguidos pelos testes de eficiência de dispersão (IFP e MNS). Por fim, discute-se de forma mais aprofundada o conceito de janela de oportunidade aplicada para o óleo A.

3.1 Simulação da evaporação

Na etapa de evaporação, que consistiu na etapa de destilação simples descrita na seção 2.3.3, foram produzidos os resíduos de 150°C+, 200°C+ e 250°C+ dos óleos, que serviram como base para os experimentos seguintes.

Na Tabela 3.1 observa-se o rendimento de cada fração de cada óleo evaporado. É possível notar, logicamente, que quanto maior a temperatura de evaporação do resíduo, maior também é a fração evaporada. Outro fator importante: quanto maior o °API do óleo, menos denso e mais rico em compostos leves ele é, e, consequentemente, possui uma fração evaporada também maior.

Desta forma, percebe-se que é possível classificar os óleos em função da fração evaporada, sendo a série decrescente dada por: E > D > A > C > B. Sendo a única exceção a essa série, os óleos C e D que invertem a posição na fração de 150°C+.

A evaporação é de fundamental importância para o estudo dos óleos, pois este ensaio permite relacionar o grau de intemperismo do óleo com o tempo em que óleo está derramado no mar, portanto possibilita aos ensaios de bancada uma previsão estimada do comportamento do óleo intemperizado em relação à eficiência de dispersão, configurando, assim, o ponto de partida para os ensaios de dispersão química.
| | Fração | Fração | Resíduo da | Resíduo da | Pordas | Pordas |
|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|----------|
| Óleo | evaporada | evaporada | evaporação | evaporação | (%m/m) | |
| | (%m/m) | (%vol.) | (%m/m) | (%vol.) | (/011/11) | (70001.) |
| A 150°C + | 8,36 | 9,98 | 88,89 | 86,54 | 2,75 | 3,48 |
| A 200°C + | 12,55 | 14,63 | 83,05 | 79,93 | 4,39 | 5,44 |
| A 250°C + | 20,80 | 23,66 | 76,03 | 72,22 | 3,17 | 4,12 |
| B 150°C + | 2,34 | 2,94 | 94,74 | 93,60 | 2,92 | 3,46 |
| B 200°C + | 7,00 | 8,33 | 90,83 | 89,04 | 2,17 | 2,63 |
| B 250°C + | 11,34 | 13,24 | 87,31 | 85,08 | 1,35 | 1,69 |
| C 150°C + | 8,98 | 10,67 | 83,03 | 80,05 | 7,98 | 9,28 |
| C 200°C + | 11,62 | 13,62 | 82,70 | 79,49 | 5,69 | 6,89 |
| C 250°C + | 16,40 | 19,00 | 79,20 | 75,70 | 4,40 | 5,30 |
| D 150°C + | 7,66 | 9,13 | 88,14 | 85,58 | 4,20 | 5,29 |
| D 200°C + | 12,81 | 15,01 | 83,22 | 79,76 | 3,98 | 5,23 |
| D 250°C + | 21,55 | 24,37 | 73,86 | 69,58 | 4,59 | 6,05 |
| E 150°C + | 11,18 | 12,65 | 79,98 | 77,24 | 8,84 | 10,11 |
| E 200°C + | 17,45 | 19,95 | 79,53 | 76,48 | 3,02 | 3,57 |
| E 250°C + | 24,91 | 27,92 | 72,34 | 68,56 | 2,75 | 3,52 |

Tabela 3.1 - Resumo das frações do processo de evaporação

Fonte: A autora, 2024.

3.2 Simulação da emulsificação

Nesta seção serão descritos os resultados envolvendo os experimentos que utilizaram a mesa rotatória e os processos de emulsificação.

3.2.1 Testes de estabilidade

Para a avaliação da estabilidade, preconizou-se as leituras visuais do teor de água frente ao teste de Karl Fischer. A Figura 3.1, mostra como é realizado a leitura visual do volume de água separado para uma emulsão. Na Figura 3.1 (a) podem ser observados os tubos com a emulsões do óleo A 150°C+, sendo da esquerda para direita a emulsão WOR MÁX, 3 e 1. Ainda nesta figura é possível observar uma

marcação em azul no papel quadriculado, a partir da qual é possível realizar a leitura do volume de água separada da emulsão, neste caso, como a agitação havia acabado de ser pausada, é possível observar o volume de água que não incorporou na emulsão complementarmente. Na Figura 3.1 (b) observa-se os mesmos três tubos após 24h em repouso e nele além da marcação em azul também se tem uma marcação em vermelho, indicando o nível da água após a emulsão ter ficado em repouso. Este mesmo procedimento foi realizado para todas as emulsões cujos resultados estão resumidos na Tabela 3.2.



Figura 3.1 – Procedimento de análise visual do volume de água separada

Legenda: a) após 24h de agitação; b) após 24 de repouso Fonte: A autora, 2024.

A partir dos valores informados na Tabela 3.2 e das informações iniciais das WOR das emulsões é possível calcular, pela Equação 3, os valores do TA_E, Tabela 3.3.

| | Volume de água separada (mL) - Análise visual | | | | | | | |
|----------|-----------------------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|--|
| A | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | | |
| Amostra | Após 24h Agitação | Após 24h Agitação | Após 24h Agitação | Após 24h Repouso | Após 24h Repouso | Após 24h Repouso | | |
| A 150°C | 95 | 5 | 5 | 115 | 5 | 5 | | |
| A 200°C | 65 | 5 | 5 | 75 | 5 | 5 | | |
| A 250°C | 85 | 5 | 5 | 95 | 5 | 5 | | |
| B 150°C | 240 | 65 | 5 | 250 | 210 | 130 | | |
| B 200°C | 245 | 5 | 5 | 260 | 5 | 80 | | |
| B 250°C | 250 | 50 | 5 | 250 | 55 | 55 | | |
| C 150°C | 135 | 5 | 5 | 150 | 5 | 40 | | |
| C 200°C | 50 | 5 | 5 | 90 | 5 | 5 | | |
| C 250°C | 90 | 5 | 5 | 110 | 5 | 5 | | |
| D 150°C | 130 | 5 | 5 | 150 | 5 | 5 | | |
| D 200°C | 140 | 5 | 5 | 155 | 5 | 5 | | |
| D 250°C | 175 | 5 | 5 | 180 | 5 | 5 | | |
| E 150°C | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | |
| E 200°C | 50 | 5 | 5 | 70 | 5 | 5 | | |
| E 250°C | 70 | 5 | 5 | 105 | 5 | 5 | | |
| | | | | | | | | |

Tabela 3.2 - Volume de água separada na emulsão

| Tabela 3.3 - Teor de água em | ulsificada (TAE |) |
|------------------------------|-----------------|---|
|------------------------------|-----------------|---|

| | Teor de água emulsificada (TA _E) (%) | | | | | | |
|---------|--------------------------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| Amostra | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | |
| | Após 24h Agitação | Após 24h Agitação | Após 24h Agitação | Após 24h Repouso | Após 24h Repouso | Após 24h Repouso | |
| A 150°C | 87,2 | 74,6 | 49,2 | 86,0 | 74,6 | 49,2 | |
| A 200°C | 88,7 | 74,6 | 49,2 | 88,2 | 74,6 | 49,2 | |
| A 250°C | 87,8 | 74,6 | 49,2 | 87,2 | 74,6 | 49,2 | |
| B 150°C | 66,7 | 68,1 | 49,2 | 62,5 | 16,7 | 11,8 | |
| B 200°C | 64,7 | 74,6 | 49,2 | 57,1 | 74,6 | 31,8 | |
| B 250°C | 62,5 | 70,0 | 49,2 | 62,5 | 69,4 | 38,8 | |
| C 150°C | 84,6 | 74,6 | 49,2 | 83,3 | 74,6 | 42,3 | |
| C 200°C | 89,3 | 74,6 | 49,2 | 87,5 | 74,6 | 49,2 | |
| C 250°C | 87,5 | 74,6 | 49,2 | 86,4 | 74,6 | 49,2 | |
| D 150°C | 85,0 | 74,6 | 49,2 | 83,3 | 74,6 | 49,2 | |

| D 200°C | 84,2 | 74,6 | 49,2 | 82,9 | 74,6 | 49,2 |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| D 250°C | 80,6 | 74,6 | 49,2 | 80,0 | 74,6 | 49,2 |
| E 150°C | 90,8 | 74,6 | 49,2 | 90,8 | 74,6 | 49,2 |
| E 200°C | 89,3 | 74,6 | 49,2 | 88,5 | 74,6 | 49,2 |
| E 250°C | 88,5 | 74,6 | 49,2 | 86,7 | 74,6 | 49,2 |

Fonte: A autora, 2024.

Consequentemente obteve-se o volume de água na emulsão (VA), pela Equação 4. O resumo dos resultados destes cálculos é apresentado na Tabela 3.4, cujos valores permite finalmente calcular a estabilidade pela Equação 9, que por sua vez é apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 - Volume de água na emulsão (VA)

| | Volume de água na emulsão (mL) | | | | | | | |
|----------|--------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|--|
| A | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | | |
| Amostra | Após 24h Agitação | Após 24h Agitação | Após 24h Agitação | Após 24h Repouso | Após 24h Repouso | Após 24h Repouso | | |
| A 150°C | 205 | 220 | 145 | 185 | 220 | 145 | | |
| A 200°C | 235 | 220 | 145 | 225 | 220 | 145 | | |
| A 250°C | 215 | 220 | 145 | 205 | 220 | 145 | | |
| B 150°C | 60 | 160 | 145 | 50 | 15 | 20 | | |
| B 200°C | 55 | 220 | 145 | 40 | 220 | 70 | | |
| B 250°C | 50 | 175 | 145 | 50 | 170 | 95 | | |
| C 150°C | 165 | 220 | 145 | 150 | 220 | 110 | | |
| C 200°C | 250 | 220 | 145 | 210 | 220 | 145 | | |
| C 250°C | 210 | 220 | 145 | 190 | 220 | 145 | | |
| D 150°C | 170 | 220 | 145 | 150 | 220 | 145 | | |
| D 200°C | 160 | 220 | 145 | 145 | 220 | 145 | | |
| D 250°C | 125 | 220 | 145 | 120 | 220 | 145 | | |
| E 150°C | 295 | 220 | 145 | 295 | 220 | 145 | | |
| E 200°C | 250 | 220 | 145 | 230 | 220 | 145 | | |
| E 250°C | 230 | 220 | 145 | 195 | 220 | 145 | | |

Fonte: A autora, 2024.

A Figura 3.2, resume as estabilidades das emulsões formadas com os cinco tipos de resíduos dos óleos. Com ela é possível visualizar as informações da Tabela 3.5 e avaliar que o óleo B é o que forma emulsões mais instáveis dentre todos os óleos e o A é o que forma as mais estáveis. Também é possível analisar que, em geral, as emulsões com menor teor de água (WOR 1 e WOR 3) são, em geral, as que perdem menos água após 24h de repouso, algo também que logicamente já era esperado e, consequentemente, são mais estáveis em relação as emulsões com WOR MÁX.

| Amostra | Estabilidade | | | | |
|---------|--------------|-------|-------|--|--|
| Anostia | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | | |
| A 150°C | 0,90 | 1,00 | 1,00 | | |
| A 200°C | 0,96 | 1,00 | 1,00 | | |
| A 250°C | 0,95 | 1,00 | 1,00 | | |
| B 150°C | 0,83 | 0,09 | 0,14 | | |
| B 200°C | 0,73 | 1,00 | 0,48 | | |
| B 250°C | 1,00 | 0,97 | 0,66 | | |
| C 150°C | 0,91 | 1,00 | 0,76 | | |
| C 200°C | 0,84 | 1,00 | 1,00 | | |
| C 250°C | 0,90 | 1,00 | 1,00 | | |
| D 150°C | 0,88 | 1,00 | 1,00 | | |
| D 200°C | 0,91 | 1,00 | 1,00 | | |
| D 250°C | 0,96 | 1,00 | 1,00 | | |
| E 150°C | 1,00 | 1,00 | 1,00 | | |
| E 200°C | 0,92 | 1,00 | 1,00 | | |
| E 250°C | 0,85 | 1,00 | 1,00 | | |

Tabela 3.5 - Estabilidade das emulsões

Figura 3.2 - Estabilidade das emulsões



Fonte: A autora, 2024.

Com relação à eficiência de dispersão, a expectativa, a partir dos dados disponíveis na literatura, seria de que os óleos que formam emulsões mais estáveis tenham uma menor eficiência de dispersão.

Isso acontece porque, quando uma emulsão estável está presente, o óleo emulsionado tende a ser desestabilizado pelo dispersante no primeiro contato, resultando em uma ação desemulsificante por parte do dispersante. Portanto, apenas em um segundo contato com dispersante a emulsão seria dispersa na coluna d'água. Esta segunda aplicação, por vezes, mostra-se inviável em função do espalhamento do óleo ou da limitação da eficiência em função da perda da fração leve, com o avanço do processo de evaporação (Guyomarch; Kerfourn; Merlin, 1999).

Sendo assim, esta avaliação da estabilidade ajudou na escolha de um óleo para realizar os testes de dispersão analisando os dois tipos de intemperismos combinados, ou seja, produzir as emulsões com os óleos evaporados e avaliar seus desempenhos frente à dispersão química. O óleo A foi o escolhido pois apresentou os níveis mais altos de estabilidade em todos os resíduos de evaporação. Também é importante ressaltar que outros dois motivos influenciaram para a escolha do óleo mais estável. O primeiro pela facilidade na logística laboratorial, uma vez que a implantação dos protocolos dos métodos IFP e MNS no Brasil ainda consistiam em uma iniciativa de vanguarda, sendo interessante o trabalho com uma emulsão mais estável para melhor entendimento do processo de amostragem. O segundo motivo está relacionado com a expectativa de que este óleo seja mais restritivo ao uso de dispersantes devido a sua alta estabilidade, ou seja, teria um resultado de eficiência de dispersão menor, baseada no conhecimento da relação entre estabilidade da emulsão A/O e eficiência de dispersão O/A. Com isso, seria útil, do ponto de vista de campo, estudar mais detalhadamente sobre este óleo e determinar a viabilidade do uso (janela de oportunidade) de dispersantes em uma eventual situação prática de derramamento.

É importante mencionar que a medição do teor de água da emulsão também pode ser realizada pelo método de Karl Fischer, além da inspeção visual. No entanto, nesta pesquisa notou-se que resultados via Karl Fischer não são tão confiáveis neste caso, devido ao fato da amostra se tratar de uma emulsão. No momento da amostragem percebeu-se que podem ocorrer bolsões de água em meio à emulsão, fazendo com que a amostra contenha água livre, influenciando diretamente no teor de água calculado pelo Karl Fischer, com isso preferiu-se não utilizar este método para este tipo de análise. Embora estas evidências contrariem o bom desempenho geral verificado por Fingas *et al..*, 1994, para diversos petróleos pelo método de Karl Fischer, os resultados obtidos pela autora na presente pesquisa apontaram um potencial limitação deste método a depender das características da emulsão constituída.

Contudo, é importante ressaltar que, não foram realizadas repetições para o teste de estabilidade, a fim de realizar um estudo da repetibilidade do método de Karl Fischer (foi feito apenas um ensaio para cada tipo de óleo em cada WOR). Portanto, não se tem dados suficientes para afirmar e generalizar a inviabilização do método para este tipo de análise, devendo este ponto ser mais bem inspecionado em trabalhos futuros. No Apêndice A é possível visualizar os resultados obtidos nestes testes.

Outra medida que usualmente é realizada para avaliar a estabilidade da emulsão é a DTG, uma vez que quanto menores e mais uniformes são as gotas, mais estável é a emulsão. Sendo assim, esperava-se que, medindo este valor após 24h de agitação e após 24h de repouso também seria possível ter uma avaliação da estabilidade. Entretanto, novamente desconfiou-se que a amostragem pudesse ter influenciado diretamente nos resultados, preferindo-se não os utilizar como parâmetro de estabilidade, uma vez que se acredita que os valores encontrados são inconsistentes. No Apêndice B pode-se visualizar alguns destes resultados.

Deve-se destacar que a amostragem tanto para o Karl Fischer quanto para o DTG foi realizada utilizando-se uma seringa, o que além causar o problema com a água livre, também poderia causar uma interferência no caráter da emulsão, uma vez que, ao puxar o êmbolo, a amostra é submetida a uma diferença de pressão. Para a amostragem das emulsões que seguiram para o teste de dispersão esta amostragem foi aprimorada, como mostrado na Figura 2.5 da seção 2.3.4.

3.2.2 Avaliação da cinética de emulsificação

Os testes de cinética tiveram como objetivo o acompanhamento da formação da emulsão e consequentemente a realização do cálculo do tempo de meia vida

para formação da emulsão. Estes ensaios foram conduzidos com uma metodologia semelhante ao teste de estabilidade, entretanto os tempos de parada para a verificação do volume de água separada foram em intervalos menores com vistas a avaliação do seu comportamento ao longo do tempo. Na Figura 3.3 é apresentada a condução do teste de cinética para o óleo A.

Figura 3.3 – Teste de cinética para o óleo A e seus resíduos de evaporação (continua)





Figura 3.3 – Teste de cinética para o óleo A e seus resíduos de evaporação (continuação)

Legenda: a) tempo 0, início do teste; b) tempo 5min; c) tempo 10min; d) tempo 15min; e) tempo 30 min; f) tempo 45min; g) tempo 60min; h) tempo 120min; i) 240min; j) 360min; k) tempo 1440min Fonte: A autora, 2024.

Este mesmo teste foi realizado para todos os cinco óleos. As tabelas que mostram detalhadamente as medições do volume de água separado (V_{AS}) para cada

óleo e os teores de água emulsionados (TA_E) calculados a partir deste volume, assim como realizado na seção 3.3.1, estão apresentadas no Apêndice C.

As Figuras 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 apresentam os gráficos com a cinética dos óleos A, B, C, D e E, respectivamente. Nelas se observa a equação que permite o cálculo do t_{1/2} para cada tipo de resíduo do óleo. A partir dos gráficos é possível observar o comportamento diferenciado dos óleos na formação de emulsão.

Uma questão que deve ser aprimorada no método de medição visual é o ponto de referência do volume de água separada, para que a curva tenha o melhor coeficiente de determinação, e o modelo de regressão se ajuste bem a ela. Entretanto nem sempre é possível, porque a emulsão no momento de sua formação nem sempre apresenta um menisco uniforme, e pode conter bolsões de água, dificultando a medição da interface por parte do avaliador, por isso se observam alguns outliers, como o quinto e o sétimo pontos da curva do resíduo de 200°C+ do óleo C (Figura 3.6), cujos valores podem ser avaliados detalhadamente na Tabela C.3 do Apêndice C.





Fonte: A autora, 2024.



Figura 3.5 - Cinética de emulsificação do óleo B

Fonte: A autora, 2024.



Figura 3.6 - Cinética de emulsificação do óleo C



Figura 3.7 - Cinética de emulsificação do óleo D

Fonte: A autora, 2024.



Figura 3.8 - Cinética de emulsificação do óleo E

Em algumas curvas, como as dos óleos A, C e E, não foram utilizados todos os pontos do gráfico para o cálculo, pois o ajuste da equação para descrição matemática da tendência apresentou melhor correlação com menos pontos. Esta consideração é razoável pois a emulsão ficou estável no ponto de corte, ou seja, antes das 24h de duração do ensaio. Isto ocorre, pois a emulsão, nestes casos, atingiu o máximo do volume de água incorporado, antes de completar as 24h do teste. Sendo assim, o modelo foi ajustado com pontos até o máximo do volume de água incorporado.

A curva de cinética ainda é um parâmetro muito utilizado no momento da avaliação da janela de oportunidade, porque ela ajuda a estimar uma possível eficiência de dispersão com base no tempo de formação da emulsão. Sendo assim, quando não se tem dados de ensaio de eficiência de dispersão dos óleos, ela ajudará na tomada de decisão para utilização ou não de dispersantes. A tendência é que quanto mais rápida uma emulsão é formada durante um derrame ambiental, maior é a probabilidade de que esta, embora termodinamicamente instável, seja cineticamente estável no horizonte de tempo de interesse das ações de contingência (Fingas, 2008) reduzindo assim a eficiência da dispersão química.

| Tipo de óleo | Resíduo | Coef. Angular | Coef. Linear | TA_{EMÁX} | TA _{EMÁX} /2 | t _{1/2} (min) |
|-----------------|---------|------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| | 150°C+ | 1,9529 | 83,302 | 86,36 | 43,18 | 0,00 |
| Óleo A | 200°C+ | 3,6334 | 78,746 | 85,00 | 42,50 | 0,00 |
| | 250°C+ | 10,108 | 70,051 | 82,35 | 41,18 | 3,45 |
| | 150°C+ | 9,6673 | 12,153 | 45,45 | 22,73 | 179,14 |
| Óleo B | 200°C+ | 9,8734 | 11,651 | 53,85 | 26,92 | 281,78 |
| | 250°C+ | 8,2975 | 10,33 | 40,00 | 20,00 | 192,43 |
| | 150°C+ | 22,293 | 61,317 | 85,71 | 42,86 | 26,21 |
| Óleo C | 200°C+ | 16,858 | 57,904 | 86,36 | 43,18 | 25,05 |
| | 250°C+ | 12,603 | 81,218 | 88,00 | 44,00 | 3,13 |
| | 150°C+ | 6,3731 | 68,051 | 87,07 | 43,54 | 1,28 |
| Óleo D | 200°C+ | 9,3285 | 56,925 | 82,35 | 41,18 | 11,09 |
| | 250°C+ | 13,364 | 48,38 | 79,31 | 39,66 | 31,23 |
| | 150°C+ | 15,208 | 94,377 | 90,77 | 45,38 | 2,39 |
| Óleo E | 200°C+ | 13,999 | 82,14 | 87,76 | 43,88 | 3,90 |
| | 250°C+ | 6,3449 | 80,153 | 80,00 | 40,00 | 0,11 |

Tabela 3.6 – Resumo das informações necessárias para o cálculo de t_{1/2} para os resíduos de evaporação de cada óleo

A Tabela 3.6 contém um compilado dos valores necessários para o cálculo do $t_{1/2}$ e os respectivos valores para a meia vida de cada resíduo de óleo. Os coeficientes angulares e lineares foram obtidos por meio da regressão, valores das equações apresentados nos gráficos anteriores. O valor máximo de água corresponde ao TA_E, que é calculado do V_{AS}; ambos os valores estão nas tabelas do Apêndice C. E o $t_{1/2}$ foi calculado a partir da Equação 6.

A Figura 3.9 resume os valores encontrados para a meia vida dos óleos. Nesta figura nota-se que os óleos A e E, apresentam um comportamento semelhante de rápida emulsificação, com um t_{1/2} máximo em torno de 4 minutos. Os óleos C e D, também tem valores semelhantes entre si com um valor máximo de t1/2 30 minutos. E o óleo B, novamente foge dos padrões dos outros óleos, uma vez que seu tempo de emulsificação é bem mais demorado, tendo uma média de t_{1/2} de 218 minutos, aproximadamente quatro horas. Ainda assim, pode-se afirmar, em geral, que os óleos analisados apresentaram rápida incorporação de água e consequente formação de emulsões. Também é importante destacar o óleo A dentre os outros, uma vez que com menos de 5 minutos os resíduos de 150°C+ e 200°C+ incorporam toda a água da emulsão que é formada em 24 horas de experimento. De acordo com Hokstad et al.. (1993), os testes na mesa rotatória, quando realizados a uma rotação de 30 rpm, equivalem a uma incorporação de água de 6 vezes mais rápida que a incorporação observada no campo, para uma velocidade do vento de 10m/s. Portanto, baseado nesta informação, para o óleo A, por exemplo, se considerarmos uma incorporação de 5 minutos, nessas condições de vento, o óleo incorporaria toda a água da emulsão, equivalente ao teste, em, aproximadamente, 30 minutos.

Desta forma, com base nos ensaios de evaporação e emulsificação discutidos anteriormente e frente aos dados constantes da literatura sobre o tema, as estimativas teóricas de eficiência de dispersão, são de que o óleo B seja o mais dispersível, enquanto o óleo A, o menos dispersível dentre os óleos estudados.

Figura 3.9 – Comparação entre os tempos de meia vida (t_{1/2)} dos resíduos de evaporação de cada óleo



Fonte: A autora, 2024.

3.3 Ensaios de eficiência de dispersão

Nesta seção serão apresentadas as eficiências de dispersão obtidas pelos ensaios de bancada IFP e MNS. Estes ensaios foram realizados em duplicatas e para todos os óleos e seus resíduos de evaporação. Nas Figuras 3.10 e 3.11 são apresentadas as eficiências médias de dispersão encontradas na realização dos testes IFP e MNS, respectivamente.

Analisando os gráficos de eficiência pode-se inferir que, como já era esperado, as eficiências de dispersão do método IFP são menores em relação ao MNS, e isto ocorre devido à situação de mar simulada. O IFP reproduz um cenário de mar calmo, com ondas quebradas, enquanto o MNS tem uma abordagem de mar agitado, com ondas vigorosas (Emsa, 2016; Brandvik *et al..*, 2019). Além disso, é possível notar que o aumento da energia de agitação acarreta um leve aumento do

desvio padrão em relação as réplicas dos ensaios. Cabe lembrar que todos os testes foram realizados com o mesmo dispersante comercial, Corexit EC 9500A.



Figura 3.10 – Eficiência média de dispersão obtida para os ensaios com o método IFP para os óleos brutos e seus resíduos de evaporação

Avaliando diretamente a Figura 3.10, tem-se que o comportamento do óleo D é um comportamento típico, no qual espera-se que quanto maior o grau de intemperismo, neste caso de evaporação, maior seria a viscosidade e, consequentemente, menor seria eficiência de dispersão do óleo. Entretanto, este comportamento típico é facilmente desviado, como pode ser constatado para os outros óleos analisados.

Perfis de eficiência, como os dos óleos B e C, cujo valor aumenta de maneira crescente do óleo cru para os resíduos de 150°C+ e 200°C+ e depois cai para o resíduo de 250°C, também são recorrentes e a explicação para isto se encontra no fato que a eficiência pode aumentar, inicialmente, à medida que os compostos mais leves vão sendo evaporados, uma vez que estes não são os compostos preferenciais de atuação da mistura de surfactantes dos produtos dispersantes químicos.

Embora este comportamento seja de complexa descrição e dependa fortemente, não apenas da composição química de cada petróleo, como também de suas propriedades físico-químicas, ele é observado nesta pesquisa, uma vez que as eficiências de dispersão para o óleo A, C, D e E são menores que as eficiências do

Fonte: A autora, 2024.

óleo B, que por sua vez é o mais pesado de todos, com °API igual a 20. O fato da eficiência não continuar aumentando e cair quando chega no resíduo de 250°C+ pode ser explicado pela mudança na proporção entre os constituintes originais do petróleo que se torna mais denso e viscoso, apresentando uma maior concentração de cadeias complexas como resinas e asfaltenos, e que podem vir a limitar a cinética de atuação do dispersante.

Com relação ao óleo A, pode-se dizer que a eficiência de dispersão é estável e não é consideravelmente afetada pela evaporação. Este comportamento é coerente aos resultados do ensaio de estabilidade de emulsão discutidos na seção 3.3.1.

Ainda com relação ao gráfico do IFP nota-se que as previsões realizadas pelos ensaios de estabilidade e cinética são confirmadas, uma vez que o óleo B, que possui a menor estabilidade e maior tempo de meia vida, também é o óleo que possui a maior eficiência de dispersão. Da mesma forma, o óleo A, possui menor tempo de meia vida e gera uma emulsão de maior estabilidade. Consequentemente, possui a menor eficiência de dispersão.

A Figura 3.11 apresenta os resultados do ensaio de dispersão MNS. Nota-se que este ensaio não permite uma visualização tão clara dos perfis do óleo quanto o IFP, exatamente pela agitação mais proeminente interferir significativamente nas eficiências de dispersão, resultando usualmente em valores maiores.



Figura 3.11 – Eficiência média de dispersão obtida para os ensaios com o método MNS para os óleos brutos e seus resíduos de evaporação

Fonte: A autora, 2024.

Pode-se dizer que o ensaio do IFP é mais conservador e criterioso com relação a eficiência de dispersão, portanto, permite uma avalição mais detalhada do óleo e por isso é o teste utilizado como parâmetro para a aprovação de dispersantes na França e em outros países. Já no Brasil, a Instrução Normativa Nº 7 de 06 de julho de 2001 determina os testes de eficiência de dispersão *Warren Spring Laboratory* (WSL) e o *Swirling Flask Test* (SFT) para o registro de dispersantes junto ao IBAMA.

Portanto, como é observado comparando as Figuras 3.10 e 3.11, com exceção do óleo B, os comportamentos observados no gráfico do IFP não se repetem para os óleos A, C, D e E no método MNS, apresentando variações. Com isto, uma hipótese, sobre a manutenção do perfil do óleo B, pode ser levantada. Estima-se que a agitação do MNS, constante ao longo do tempo, reproduz em algum grau o perfil de ensaio de emulsificação (realizado na mesa rotatória), facilitando a formação de emulsões durante o teste. Uma vez que o óleo B é o mais instável em termos de emulsificação, seus resultados de eficiência de dispersão também não seriam tão afetados pela agitação do ensaio MNS, como os outros óleos o são, mantendo-se assim o perfil de eficiência do IFP.

Recomenda-se que esta hipótese seja futuramente mais bem inspecionada a partir da comparação dos resultados entre os testes MNS e IFP com maior gama de óleos com distintas características de emulsificação.

3.4 Janela de oportunidade - óleo A

3.4.1 Caracterização e intemperização

Escolheu-se o óleo A para realizar um estudo mais completo da eficiência de dispersão, então, além dos testes realizados anteriormente para todos os óleos, também foram feitos outros ensaios complementares que permitiram uma análise mais profunda do uso de dispersantes para este óleo, bem como a elaboração de diretrizes operacionais para sua utilização em caso de derramamento.

A Tabela 3.7 apresenta a caracterização do óleo A e de seus resíduos de evaporação. Complementarmente, estão apresentados no Apêndice D, as Tabelas contendo informações de BTEX, n-Alcanos e seus cromatogramas, HPA e seus histogramas e ensaios de ecotoxicologia para este óleo e seus resíduos.

Ao analisar a Tabela 3.7, percebe-se que, conforme as frações leves vão sendo evaporadas, o °API dos óleos diminui, uma vez que ficam apenas as frações mais pesadas do óleo, consequentemente a densidade e a viscosidade aumentam. A Tensão interfacial também aumenta do óleo bruto para seus resíduos, assim como o teor de enxofre e ponto de fluidez. Fatos que já eram esperados como tendência em comparação do óleo bruto e seus resíduos.

| Propriedade | [] | Óleo Bruto | Resíduo 150°C+ | Resíduo 200°C+ | Resíduo 250°C+ |
|-------------------------------------------------|---------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Densidade | (°API) | 29,1 | 24,4 | 22,6 | 20,7 |
| Densidade relativa (a 20/4 °C) | | 0,8774 | 0,9038 | 0,9143 | 0,926 |
| Massa específica - 20°C | (g/cm3) | 0,8778 | 0,9016 | 0,9144 | 0,9242 |
| Viscosidade Dinâmica - 20ºC | (mPa.s) | 31,34 | 108,4 | 411,6 | 836,5 |
| Viscosidade Cinemática - 20 °C | (mm2/s) | 35,7 | 120,3 | 450,1 | 906,2 |
| Viscosidade Dinâmica @25°C @10s ⁻¹ | (mPa.s) | 29,47 | 163,60 | 257,1 | 686,60 |
| Viscosidade Dinâmica @25°C @1000s ⁻¹ | (mPa.s) | 28,33 | 152,40 | 206,50 | 560,60 |
| Tensão Superficial | (mN.m) | 27,65 | 29,07 | 29,93 | 29,44 |
| Tensão Interfacial - Água salina (35g/L) | (mN.m) | 20,73 | 23,41 | 24,94 | 25,82 |
| Tensão Interfacial - Água destilada | (mN.m) | 20,16 | 20,94 | 22,77 | 23,62 |
| Teor de enxofre | (%m/m) | 0,295 | 0,328 | 0,351 | 0,365 |
| Ponto de fluidez | (°C) | -9 | 0 | 12 | 9 |
| Pressão de Vapor Reid | (kPa) | 36,70 | 7,00 | 6,50 | 6,90 |
| Teor de Asfaltenos | (%m/m) | 0,49 | NA | NA | 0,80 |
| Teor de Ceras | (%m/m) | 3,98 | NA | NA | NA |
| Hg | (µg/kg) | < 2,0 | < 2,0 | < 2,0 | < 2,0 |
| As | (µg/kg) | 39 | 77 | 53 | 89 |

Tabela 3.7 - Caracterização do óleo A e seus resíduos de evaporação

Fonte: A autora, 2024.

Para complementar a análise do intemperismo foram realizados ensaios de emulsificação com os resíduos de evaporação do óleo. Neste ensaio foi preparado um tipo de emulsão por vez, em duplicata. A amostra retirada da mesa rotatória foi levada diretamente para os equipamentos IFP e MNS para a avaliação da eficiência de dispersão.

Na Figura 3.12 estão apresentadas as emulsões formadas, é possível observar que a textura das emulsões fica mais espessa e amarronzada, variando de um aspecto de calda para mousse de chocolate, conforme aumenta-se o teor de água. Entre os resíduos não existe uma grande variação aparente macroscopicamente, além do aumento da viscosidade, que já foi constatado na Tabela 3.7.

Figura 3.12 – Emulsões A/O formadas com os resíduos de evaporação do óleo A nas diferentes WOR



Fonte: A autora, 2024.

Já a Figura 3.13 nos permite visualizar o aspecto microscópico da emulsão, nela é possível perceber as gotículas de água emulsionadas no óleo. Nota-se que existe uma tendência de diminuição no tamanho das gotas da esquerda para a direita e de cima para baixo, ou seja, com o aumento da temperatura de evaporação e do WOR da emulsão. Com aumento da WOR já era esperado uma diminuição no tamanho e aumento da quantidade de gotas devido a maior quantidade de água na emulsão. Portanto, entende-se que, para o óleo A, quanto maior o grau de intemperismo, mais gotículas de água estarão dispersas na emulsão, e em menor tamanho, levando a emulsões mais estáveis.



Figura 3.13 - Microscopias das emulsões do óleo A (aumento de 400x)

Como mostrado na Tabela 3.7, com o aumento da temperatura do resíduo, também é aumentada a tensão interfacial entre o óleo e a água salina (solução utilizada para formação das emulsões). Isto, atrelado ao aumento da viscosidade, acarreta uma dificuldade ligeiramente maior na amostra de 250°C para formar as

Fonte: A autora, 2024.

emulsões em relação aos outros resíduos, este fato é comprovado, inclusive, no estudo de cinética do óleo A (Figura 3.4), onde o TA_E no início é menor em comparação com os outros resíduos, no entanto, após formadas, estas emulsões são extremamente estáveis, como comprovado no estudo de estabilidade (Figura 3.2). Ainda com relação a Figura 3.13 é perceptível a dificuldade de visualização das gotículas de água na emulsão, principalmente quando se aumenta o WOR, isto ocorre pela dificuldade de amostragem das emulsões, uma vez que quanto mais aspecto de mousse, mais difícil o espalhamento da emulsão na lâmina e de se obter uma camada fina para visualização no microscópio.

3.4.2 Eficiência de dispersão

Ensaios de eficiência de dispersão foram realizados para o óleo A e seus resíduos de evaporação, sem a utilização do dispersante.

Para o óleo bruto A, fez-se tanto ensaio no IFP quanto no MNS e a eficiência de dispersão obtida foi de 0% para ambos. As amostras evaporadas também tiveram uma eficiência igual a zero, para estas realizou-se apenas ensaios pelo método MNS, pois como este, naturalmente, apresenta resultados de eficiência de dispersão maiores que os do IFP, espera-se que, se o resultado do MNS for zero, consequentemente o IFP também o será, uma vez que esta foi a tendência do óleo bruto.

Na Figura 3.14 é possível visualizar a diferença entre os experimentos realizados sem e com dispersante. A observação visual já adianta o resultado de eficiência uma vez que não há a formação de emulsão O/A. Figura 3.14 - Amostras do método MNS antes da extração, sem dispersante (à esquerda) e com dispersante (meio). Após a extração com diclorometano, balão sem dispersante e balão com dispersante (à direita)



Fonte: A autora, 2024.

A figura 3.15 mostra o que acontece com o óleo durante o ensaio sem dispersante. É perceptível a não dispersão do óleo, ele fica concentrado na superfície, uma vez que o movimento das ondas por si só não é capaz de romper a barreira de tensão interfacial e promover a sua dispersão (O/A). Aparentemente o que acontece durante este ensaio é um processo de emulsificação com incorporação de água na camada superficial do óleo, originando uma emulsão tipo A/O, semelhante ao que ocorre na mesa rotatória, dificultando ainda mais a dispersão.

Figura 3.15 – Ensaios do óleo A sem dispersante no MNS



Legenda: a) início do teste; b) metade do teste; c) final do teste Fonte: A autora, 2024.

A Figura 3.16 apresenta as eficiências médias de dispersão obtidas nos ensaios de dispersão pelos métodos IFP e MNS para os resíduos evaporados do óleo A e suas respectivas emulsões. O gráfico da Figura 3.16 permite a visualização do comportamento do óleo de acordo com o aumento do grau de intemperismo e nota-se que as emulsões diminuem drasticamente a capacidade de dispersão do óleo, corroborando a teoria de que quanto maior a estabilidade da emulsão e menor o tempo de meia vida, menor a eficiência de dispersão do óleo.

Figura 3.16 – Eficiência média de dispersão obtida para os ensaios com o método IFP e MNS para o óleo A bruto e seus resíduos de evaporação puros e emulsionados



Fonte: A autora, 2024.

Embora a norma do ensaio IFP não estabeleça um valor limítrofe oficial para aprovação do dispersante em relação à sua eficiência, é possível se basear na Tabela 3.8, adaptada de Esteves (2021), que indica um limite mínimo de 5% de eficiência para um dispersante ser considerado aceitável pelo teste IFP. Indicando que apenas o óleo bruto e seus resíduos evaporados não emulsionados estariam dentro deste limite. Já as amostras emulsionadas estariam em um limite no qual não se indica a aplicação do dispersante.

| Faixa de aceitação para eficiência de dispersão química | Teste | Escala de cor |
|---------------------------------------------------------------|-------|------------------|
| Boa: E > 70% | IFP | |
| Boa: E > 50% | MNS | |
| Aceitável: E > 5% | IFP | |
| Aceitável: E > 20% | MNS | |
| Não aplicável: E < 5% | IFP | |
| Não aplicável: E < 20% | MNS | |

Tabela 3.8 - Faixa de aceitação para aeficiência de dispersão química

Fonte: Adaptado de Esteves, 2021.

Sendo assim, baseado na Tabela 3.8 e na análise da Figura 3.14, estima-se que este dispersante só poderia ser utilizado para derramamentos em situações extremas, como as de *blowout* (situações em que a pressão dentro de um poço de petróleo subterrâneo se torna tão grande que o óleo e o gás escapam incontrolavelmente), por exemplo, ou onde uma pequena eficiência pode ser operacionalmente interessante frente ao grande volume de óleo liberado para o mar. Uma outra situação em que o dispersante poderia ser utilizado para este óleo seria em condições de mar muito agitado, semelhante às condições simuladas pelo teste MNS. Mesmo assim, sua aplicação deveria ocorrer imediatamente após o derramamento, uma vez que, a partir do momento em que o óleo emulsiona, seu desempenho frente a eficiência de dispersão cai abaixo de 25%.

A janela de oportunidade é avaliada efetivamente pelo gráfico de eficiência de dispersão versus viscosidade. Diversas pesquisas investigaram o impacto da viscosidade na capacidade dos dispersantes de atuarem eficazmente sobre as propriedades do óleo. Esses estudos apontam para uma tendência de redução na eficácia dos dispersantes conforme a viscosidade do óleo aumenta (Stevens; Robert, 2003; Colcomb *et al..*, 2005; Holder, 2011).

Algumas análises sugerem um limite de viscosidade além do qual a dispersão química do óleo bruto se torna impraticável (Belore *et al..*,2008; Trudel *et al..*, 2010). Diretrizes internacionais também oferecem faixas de viscosidade para determinar a viabilidade da aplicação de dispersantes (ITOPF, 2011). No Brasil, até 2015, a Resolução CONAMA n° 269/2000 (CONAMA, 2000) regulava a aplicação de dispersantes, impedindo o uso para óleos com viscosidade dinâmica abaixo de 500 mPa.s ou acima de 2.000 mPa.s a 10°C, considerando a eficácia dos dispersantes

como baixa ou nula para óleos além desses parâmetros. Contudo, alguns estudos como o realizado por Fingas *et al.* (1991) apontam que outras propriedades físicas e a composição do óleo também desempenham papéis significativos na eficácia dos dispersantes, sendo a viscosidade apenas uma das variáveis a ser considerada. Atualmente, a resolução CONAMA nº472/2015 (CONAMA, 2015) revogou a resolução 269, e dispõe sobre o uso de dispersantes químicos em incidentes de poluição por óleo no mar, nesta nova resolução não há limite de viscosidade para aplicação.

Portanto, para a montagem de uma diretriz operacional que avalie a janela de oportunidade para o uso de dispersantes é importante considerar que, embora os processos de evaporação e emulsificação tenham inícios distintos, e, em escala laboratorial eles sejam realizados sequencialmente, em uma situação real os fenômenos irão se sobrepor ocorrendo simultaneamente, por isso a importância de considerar os efeitos em conjunto. Sendo assim, se faz necessário uma etapa de modelagem com utilização de softwares computacionais, que irão estimar o tempo de residência do óleo no mar com base na viscosidade da amostra.

3.4.3 Modelagem do derramamento

Foram simulados dois cenários de derramamentos instantâneos. No primeiro cenário foi considerado um volume de 8m³ e no segundo de 200m³ de óleo A derramado. Os volumes derramados escolhidos para a simulação foram baseados na resolução CONAMA 398/2008 (CONAMA, 2008) que dispões sobre o Plano de Emergência Individual e considera 8m³ uma descarga pequena e 200m³ uma descarga média. Em ambos os casos se considerou a água do mar com temperatura de 23°C e salinidade 32g/kg, com vento de velocidade 6,8m/s na direção de 45°, que são valores típicos da região da bacia em que se encontra o óleo A de acordo com Cerda; Castro (2014) e Petrobras (2022). Esta simulação foi realizada com o auxílio do WebGNOME, modelo de trajetória e destino do óleo que simula o movimento e o intemperismo ocasionado pelos ventos e correntes marítimas, desenvolvido pela Agência Oceânica Nacional e Administração Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration*).

A partir da simulação obteve-se a variação da viscosidade do óleo de acordo com o tempo de residência no mar, que pode ser observado pelo gráfico da Figura 3.17.



Figura 3.17 – Variação da viscosidade com o tempo para o óleo A, obtido por simulação no WebGNOME, considerando um derramamento de 8m³ e 200m³

Daling e Strom (1999) estabeleceram um critério de dispersabilidade química para um óleo testado em diferentes amostras intemperizadas, fundamentado nos testes IFP e MNS, apresentado na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Critério de dispersabilidade química para diferentes amostras intemperizadas de um óleo

| Classificação | Critério |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Quimicomente dispersível | Se a efetividade de dispersão é superior a 50% no teste IFP e |
| Quimicamente dispersiver | 70-80% no teste MNS |
| Dianaraahilidada raduzida | Quando o valor do teste IFP é menor que 50% até a viscosidade |
| Dispersabilidade reduzida | onde o MNS mostra menos que 5% de efetividade |
| Dispersabilidade insuficiente | Se o teste MNS mostra menor que 5% de efetividade |
| Fonte: Adaptado de Daling; Stro | om, 1999. |

Os valores de eficiência de dispersão e viscosidade obtidos experimentalmente nos testes IFP e MNS permitiram a elaboração do gráfico

Fonte: A autora, 2024.

apresentado na Figura 3.18, na qual estão destacados os limites de efetividade de dispersão estabelecidos pelo critério da Tabela 3.9. Mediante ao exposto, obtém-se que 6.800 cP é o limite de viscosidade no qual o óleo altera a classificação de dispersabilidade reduzida (faixa amarela) para dispersabilidade insuficiente (faixa vermelha). Com os dados obtidos no teste IFP e MNS para o óleo A, não se obteve a faixa considerada quimicamente dispersível para o Corexit.

Figura 3.18 – Relação entre viscosidade e eficiência de dispersão para o óleo A e classificação de dispersabilidade.



Legenda: A parte amarela do gráfico é considerada dispersabilidade reduzida e parte vermelha dispersabilidade insuficiente. Fonte: A autora, 2024.

Sabendo que o limite da viscosidade, classificatório da dispersabilidade, é 6.800, pode-se relacionar este valor com o tempo para se obter uma diretriz operacional para o uso do Corexit em caso de derramamento do óleo A. Essa relação pode ser obtida pelo gráfico da Figura 3.17 que é reapresentado na figura 3.19 de maneira ampliada para uma melhor definição dos valores de tempo.

Desta forma é possível elaborar a Tabela 3.10 e a Tabela 3.11 que contém a diretriz operacional para o óleo A em uma situação de derramamento com os volumes de 8m³ e 200m³ respectivamente.

Figura 3.19 – Ampliação da variação da viscosidade com o tempo para o óleo A, obtido por simulação no WebGNOME, considerando um derramamento de 8m³ e 200m³ e a relação entre a viscosidade limite de 6.800 cP com o tempo.



Fonte: A autora, 2024.

| Γabela 3.10 – Diretriz α | peracional | para o óleo <i>l</i> | A em um | derramamento | de 8m ³ |
|--------------------------|------------|----------------------|---------|--------------|--------------------|
|--------------------------|------------|----------------------|---------|--------------|--------------------|

| Óleo A (8m³) | | 0h | 1h | 3h | 6h | 9h | 12h | 18h | 24h | 48h | 72h |
|------------------------------|----------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Monitoramento e avaliação | Óleo remanescente na | 100,0 | 78,8 | 74,0 | 71,4 | 70,2 | 69,6 | 68,9 | 68,5 | 67,7 | 67,2 |
| | evaporação/ óleo derramado | | | | | | | | | | |
| | na fonte (%) | | | | | | | | | | |
| | Volume emulsionado/ | 1,00 | 1,25 | 1,92 | 2,91 | 3,90 | 4,87 | 6,78 | 8,65 | 10,00 | 10,00 |
| | volume inicial de óleo | | | | | | | | | | |
| Dispersabilidade | Eficiência esperada no | | | | | | | | | | |
| química | tratamento | | | | | | | | | | |

Fonte: A autora, 2024.

| Tabela 3.11 – Diretriz ope | racional para | o óleo A em u | um derramamento | de 200m ³ |
|----------------------------|---------------|---------------|-----------------|----------------------|
|----------------------------|---------------|---------------|-----------------|----------------------|

| Óleo A (200m³) | | 0h | 1h | 3h | 6h | 9h | 12h | 18h | 24h | 48h | 72h |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Monitoramento e avaliação | Óleo remanescente na superfície marítima após evaporação/ óleo derramado na fonte (%) | 100,0 | 81,4 | 79,7 | 78,6 | 78,0 | 77,6 | 77,0 | 76,5 | 75,1 | 73,6 |
| | Volume emulsionado/ volume inicial de óleo | 1,00 | 1,25 | 1,92 | 2,91 | 3,90 | 4,87 | 6,78 | 8,65 | 10,00 | 10,00 |
| Dispersabilidade | Eficiência esperada no | | | | | | | | | | |
| química | tratamento | | | | | | | | | | |

Estas tabelas auxiliam no monitoramento e avaliação da operação de contingência, elas explicitam o percentual de óleo remanescente na superfície marítima após a evaporação em relação a quantidade de óleo derramado na fonte, ou seja, quanto de óleo ainda tem na superfície do mar no decorrer do tempo. Para estes valores percebe-se uma pequena diferença entre um derramamento de 8m³ e de 200m³, sendo o de menor volume evaporado mais rapidamente. Além disso também é possível observar o volume emulsionado em relação ao volume inicial de óleo, ou seja, o teor de água emulsionado com o tempo, esta informação fornece uma dimensão do aumento do volume do óleo em relação ao seu volume inicial. A simulação não apresentou diferenças significativas entre os tipos de derramamento (8m³ e 200m³), neste caso, é perceptível a rapidez com que este óleo emulsiona, o que já havia sido observado nos experimentos de bancada. Consequentemente também é observado seu rápido aumento de volume, uma vez que com 3h de derramamento ele praticamente duplica de valor. Por fim, ainda analisando as Tabelas 3.10 e 3.11, tem-se o resumo da dispersabilidade química, na qual observase a transição entre o limite de reduzido para insuficiente. Na Figura 3.20 é apresentada a sutil diferença de tempo entre os volumes derramados, de aproximadamente 96 min, entre as faixas de dispersabilidade química reduzida e insuficiente. É importante destacar que as informações de monitoramento e avaliação foram calculadas a partir dos valores de percentuais de água na emulsão e de volume flutuante obtidos por meio da simulação no WebGNOME.

Diante do apresentado ao longo da seção, tem-se a impressão de que baixas eficiências como os resultados encontrados para as diversas amostras do óleo A, comprometem a utilização do dispersante como medida de remediação para óleos com este mesmo perfil. Entretanto é válido ressaltar que em emergências, como um *blowout*, uma eficiência de dispersão de 15% é sim significativa.

CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, foi possível discutir e avaliar a implementação de dois protocolos de avaliação da eficiência de dispersão no Brasil, comparando o desempenho de cinco óleos com diferentes características e correlacionar com sucesso as propriedades físico-químicas com a dispersão.

A partir dos resultados experimentais comprova-se que a evaporação e a emulsificação são processos muito influentes na eficiência de dispersão de óleo no mar, diminuindo significativamente a janela de oportunidade para uso do dispersante. Além disso, para óleos crus, que acabaram de ser derramados e não sofreram ainda as ações do intemperismo, é perceptível a diferença das eficiências de dispersão de acordo com o tipo de óleo, em função da composição. Sendo assim, dentre os cinco óleos avaliados, alguns tiveram uma boa dispersão e outros não, quando utilizado o mesmo dispersante (Corexit EC9500A). Ficou evidente, neste estudo, a relação entre estabilidade da emulsão, cinética de formação e eficiência de dispersão: quanto maior a estabilidade da emulsão A/O formada e mais rápida a cinética de formação, menor é a eficiência de dispersão do óleo na água. Desta forma, a presente pesquisa sugere que é possível utilizar ensaios de caracterização para estimação da eficiência de dispersão química.

A viscosidade é uma propriedade estratégica e apresenta-se como um razoável estimador para a janela de oportunidade e para eficiência de dispersão química. Embora o ideal seja que se tenha o estudo completo do petróleo, como foi feito para o óleo A, na falta de uma análise detalhada do óleo, alguns outros fatores podem ajudar na tomada de decisão para uso dos dispersantes, como o estudo do processo de evaporação, da estabilidade e cinética de formação das emulsões.

Para o óleo A, obteve-se a partir dos resíduos de evaporação, que o Corexit EC9500A não é tão eficaz na sua dispersão, entretanto poderia ser utilizado em situações extremas, já que também foi comprovado que sem dispersante este óleo continuaria na superfície.

É crucial ressaltar a importância de evitar generalizações ao lidar com óleos reais, pois a composição de cada óleo é única, e até mesmo pequenas variações na amostragem podem afetar significativamente os resultados dos ensaios. Além disso, é fundamental destacar a necessidade de análise específica com óleos reais em comparação com soluções modelo, já que o comportamento dos óleos pode variar consideravelmente de acordo com sua composição, apresentando uma ampla gama de variações.

Portanto, para aprimorar a eficiência de dispersão do óleo A pode ser necessário um estudo mais detalhado da composição química do dispersante e da estabilidade da dispersão formada entre ele, o óleo e a água do mar, para a obtenção de um bom resultado. Neste sentido, uma possível linha futura de pesquisa consistiria em desenvolver um dispersante químico com composição mais ajustada ao perfil químico de cada óleo, de forma a otimizar a dispersão química como uma alternativa eficaz para remediação de derramamentos deste petróleo. Ressalta-se, contudo, que tal abordagem deverá observar critérios de economicidade e operacionalidade praticados pela indústria.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros podem realizar uma avaliação mais aprofundada do DTG, Karl Fischer, HPA e n-alcanos em comparação com a eficiência de dispersão dos óleos. Aproveitando para explorar as outras propriedades, além da viscosidade, reportadas pela literatura que também influenciam na eficiência de dispersão.

Estudar mais a fundo as relações interfaciais do óleo e do dispersante com o objetivo de otimizar a utilização ou de formular um dispersante mais adequado para óleos brasileiros.

Fazer o estudo de janela de oportunidade para o óleo B, que é significativamente diferente do A, e comparar as semelhanças e diferenças.

Realizar um trabalho mais abrangente, integrando ensaios de bancada, mesoescala e modelagem computacional para otimização da eficiência de dispersão.

REFERÊNCIAS

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALIZATION (AFNOR). *NF T 90-345:* Essais des eaux produits dispersants: Évaluation en milieu marin de l'efficacité vis-à-vis de la dispersion du pétrole. França, 1990.

AMARAL, A. S. *Estudo bibliométrico sobre intemperismo de petróleo*. 2022. 92 f. Monografia (Bacharel em Química) - Universidade Federal Do Espírito Santo, Vitória, 2022.

ANP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. v. 138, p. 1-40. fev, 2022.

ANP. *Petróleo e Derivados.* Disponível em: https://www.gov.br/anp/ptbr/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gasnatural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gasnatural/petroleo-e-derivados. Acesso em: 9 jan. 2024.

ATLAS, R. M. *et al.* Oil biodegradation and oil-degrading microbial populations in marsh sediments impacted by oil from the deepwater horizon well blowout. *Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 14, p. 8356–8366, 21 jul. 2015.

BELORE, R.; *et al.* A large-scale cold water dispersant effectiveness experiments with alaskan crude oils and corexit 9500 and 9527 dispersants. *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, p. 118-128, 2009.

BRAKSTAD, O. G. *et al.* Biodegradation of dispersed oil in seawater is not inhibited by a commercial oil spill dispersant. *Marine Pollution Bulletin*, v. 129, n. 2, p. 555–561, 1 abr. 2018.

BRANDVIK, P. J. *et al.*. A proposed new laboratory protocol for dispersant effectiveness testing adapted for subsea dispersant injection. *Journal of Environmental Protection*, v. 10, n. 05, p. 694–709, 2019.

CONAMA (Brasil). Resolução nº 269, de 14 de setembro de 2000. Dispõe sobre o uso de dispersantes químicos em derrames de óleo no mar. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF. Seção 1, p. 58-61, 12 jan. 2001

CONAMA (Brasil). Resolução nº 398, de 11 de junho de 2008. Dispõe sobre o conteúdo mínimo do Plano de Emergência Individual para incidentes de poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, n. 111, p. 101-104, 12 jun. 2008.

CONAMA (Brasil). Resolução nº 472, de 27 de novembro de 2015. Dispõe sobre o uso de dispersantes químicos em incidentes de poluição por óleo no mar. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, n. 235, p. 117-119, 09 dez. 2015.

BROCHU, C. et al. Dispersion of crude oil in seawater: the role of synthetic surfactants. *Oil & Chemical Pollution*, v. 3, p. 257–279, 1986.

CERDA, C.; CASTRO, B. M. Hydrographic climatology of South Brazil Bight shelf waters between Sao Sebastiao (24°S) and Cabo Sao Tome (22°S). *Continental Shelf Research*, v. 89, p. 5–14, out. 2014.

COLCOMB, K.; *et al.* Determination of the Limiting Oil Viscosity for Chemical Dispersion at Sea. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 19., 2005, Miami Beach, FL. *Anais…* Washington, DC: American Petroleum Institute, 2005, p. 53-58.

DALING, P. S. et al. Characterization of crude oils for environmental purposes. *Oil & Chemical Pollution*, v. 7, p. 199–224, 1990.

DALING, P. S. et al. Surface weathering and dispersibility of MC252 crude oil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 87, n. 1, p. 300–310, 15 out. 2014.

DALING, P. S.; STROM, T. Weathering of oils at sea: model/field data comparisons. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 5, n. 1, p. 63–74, 1999.

EMSA – EUROPEAN MARITIME SAFETY AGENCY. *Overview of national dispersant testing and approval policies in the EU:* information paper developed by the technical correspondence group on dispersants, under the consultative technical group for marine pollution preparedness and response. 3 ed. Lisboa: EMSA, 2016.

ESTEVES, R. C. *Estudo das interações e propriedades interfaciais para aplicação da técnica de dispersão química no combate a vazamentos de óleo no mar*. 2021. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

ESTEVES, R. C.; FERRAZ, H. C. Evaluation of interfacial properties due to the effect of dispersing agents on brazilian medium crude oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 626, out. 2021.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FARIAS, A. C.; PEREIRA, G. S. B. *Estabilidade de Emulsões de Petróleo e Emulsões Modelo Contendo Ácidos Naftênicos*. 2016. 89 f. Projeto Final de Curso (Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

FINGAS, M. *Handbook of Oil Spill Science and Technology*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

FINGAS, M. Oil Spill Dispersants: A Technical Summary. *Oil Spill Science and Technology*. Elsevier Inc., 2011. p. 435–582.

FINGAS, M. Oil spill dispersion stability and oil re-surfacing. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 20., 2008, Savannah. *Anais…* Washington, DC: American Petroleum Institute, 2008 p. 661–666.

FINGAS, M. *et al.* Studies on the physical and chemical behaviour of oil and dispersant mixtures. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 12.,1991 San Diego, CA. *Anais…* Washington, DC: American Petroleum Institute, 1991, p. 419-426.

FINGAS, M. et al. Chemical characteristics of an oil and the relationship to dispersant effectiveness. *Environment Canada*, 2003.

FINGAS, M. *et al.* The effect of energy, settling time and shaking time on the swirling flask dispersant apparatus. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM TECHNICAL SEMINAR, 20., 1997, Ottawa. *Anais*... Ottawa: Environment Canada, 1997, p. 541-550.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Water-in-oil emulsions: formation and prediction. *Journal of Petroleum Science Research*, p. 1–12, jan. 2014.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B.; MULLIN, J. Studies of water-in-oil emulsions and techniques to measure emulsion treating agents. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM TECHNICAL SEMINAR, 17., 1994, Ottawa. *Anais*... Ottawa: Environment Canada, 1994, p. 213-244.

FIOCCO, R. J.; LEWIS, A. Oil spill dispersants. *Pure Appl. Chem*, v. 71, n. 1, p. 27–42, 1999.

GIWA, A. et al. Green dispersants for oil spill response: A comprehensive review of recent advances. *Marine Pollution Bulletin*, v. 193, 1 ago. 2023.

GRAHAM, B. e*t al. Deep Water:* the gulf oil disaster and the future of offshore drilling. National Commission on the BP Deepwater Horizon: Oil Spill and Offshore Drilling, 2011. 398 p. Relatório técnico.

GUYOMARCH, J.; KERFOURN, O.; MERLIN, F.-X. Dispersants and Demulsifiers: Studies in The Laboratory, Harbor, and Polludrome. In: INTERNATIONAL OIL SPIIL CONFERENCE,16., 1999, Seattle. *Anais…* Washington, DC: American Petroleum Institute, 1999. p.195–202.

HAYWORTH, J. S.; PRABAKHAR CLEMENT, T. Provenance of corexit-related chemical constituents found in nearshore and inland gulf coast waters. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 10, p. 2005–2014, out. 2012.

HOKSTAD, J. N. *et al.* Methodology for testing water-in-oll emulsions and demulsifiers: description of laboratory procedures. *Marine Spill Response Corporation*, p. 239–254, jun. 1993.

HOLDER, E. L. Use of the Baffled Flask Test to Evaluate Eight Oil Dispersant Products and to Compare Dispersibility of Twenty-Three Crude Oils. 2011. 108 f. Master (Science) Department of Civil and Environmental Engineering of the College of Engineering at the University of Cincinnati, Cincinnati, 2011.
IBAMA. *Lista de dispersantes químicos registrados*. Disponível em: https://www.ibama.gov.br/component/phocadownload/file/6741-lista-de-dispersantesquimicos-registrados-2019. Acesso em: 25 mar. 2024.

IPIECA-IOGP (International Asociation of Oil & Gas Producers). *Dispersants:* surface application Good practice guidelines for incident management and emergency response personnel Report 532. London: [s.n.], 2015a. Disponível em: www.ipieca.org. Acesso em: 08 jan. 2024

IPIECA-IOGP (International Asociation of Oil & Gas Producers). *Dispersants: subsea application. Good practice guidelines for incident management and emergency response personnel - Report 533.* London: [s.n.], 2015b. Disponível em: www.ipieca.org. Acesso em: 09 jan. 2024

ITOPF (The International Tanker Owners Pollution Federation Limited). *Use of dispersants to treat oil spills. Technical information paper 4.* London, UK: ITOPF, 2011. 12 p.

JITF - JOINT INDUSTRYOIL SPILL PREPAREDNESS AND RESPONSE TASK FORCE. Draft industry recommendations to improve oil spill preparedness and response, JOINT INDUSTRY OIL SPILL PREPAREDNESS AND RESPONSE TASK FORCE, 2010.

KOVER, S. C.; ROSARIO-ORTIZ, F. L.; LINDEN, K. G. Photochemical fate of solvent constituents of Corexit oil dispersants. *Water Research*, v. 52, p. 101–111, 1 abr. 2014.

LEE, K. *et al.* High-priority research needs for oil spills in canada: summary of a royal society expert panel report on the behaviour and environmental impacts of crude oil released into aqueous enviroments. In: AMOP TECHNICAL SEMINAR, 39., 2016, Ottawa. *Anais... Ottawa:* Environment And Climate Change Canada, 2016 p. 966-991.

MACKAY, D.; HOSSAIN, K. *Studies of Water-in-oil Emulsions.* Toronto: University of Toronto, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, 1982. 99 p. Relatório técnico.

MACKAY, D.; MCAULIFFE, C. D. Fate of Hydrocarbons Discharged at Sea. *Oil & Chemical Pollution*, 1988.

MACKAY, D.; SZETO, F. The Laboratory Determination of Dispersant Effectiveness: Method Development and Results. p. 1–8, 1980.

NAS (National Academy of Sciences). *Oil in the sea III:* inputs, fates, and effects. [S.I.]: National Academies Press, 2003.

NAZIR, M.e*t al.* Multimedia fate of oil spills in a marine environment-An integrated modelling approach. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 86, n. 2 B, p. 141–148, mar. 2008.

NRC (National Research Council). *Oil Spill Dispersants:* Efficacy and Effects. Washington, D.C: National Academy of Science, 2005.

NOAA – NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. GNOME – General NOAA Operational Modeling Environment. NOAA, 2024. Disponível em: https://gnome.orr.noaa.gov/. Acesso em: 11 jul. 2024.

OVERTON, E. B. et al. Chemical composition of macondo and other crude oils and compositional alterations during oil spills. *Oceanography*, v. 29, n. 3, p. 50–63, 1 set. 2016.

PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. *Meteorologia e Oceanografia Física da Bacia de Santos*. [Relatório Técnico]. Rio de Janeiro, dez. 2022.

RIEHM, D. A.; MCCORMICK, A. V. The role of dispersants' dynamic interfacial tension in effective crude oil spill dispersion. *Marine Pollution Bulletin*, v. 84, n. 1–2, p. 155–163, 15 jul. 2014.

ROSEN, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Third ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

SALEH, M. *et al.* Remediation of crude oil-contaminated saline water using novel dispersants from fish and lobster wastes. *Results in Engineering*, v. 10, 1 jun. 2021.

SCHRAMM, L. L. *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. Wiley VCH, 2005.

SEBASTIAO, P.; SOARES, C. G. Modeling the Fate of Oil Spills at Sea. *Spill Science* & *Technology Berlin*, v. 2, n. 213, p. 121–131, 1995.

SHAW, D. J. *Introdução à Química dos Coloides e de Superfícies*. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

SPEIGHT, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. 3 ed. Nova lorque: Marcel Dekker, 1999.

SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.

STEVENS, L.; ROBERTS, J. *Dispersant Effectiveness on Heavy Fuel Oil and Crude Oil in New Zealand*. International Oil Spill Conference, 2003, Vancouver, British Columbia, Canada. Anais... Washington, DC: American Petroleum Institute, 2003, p. 509-513.

STIVER, W.; MACKAY, D. Evaporation Rate of Spills of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, v. 18, p. 834–840, 1984.

SwRI (Southwest Research Institute). *Dispersant effectiveness literature synthesis.* Washington, D.C. Southwest Research Institute, 2014.

THOMAS, J. E. e*t al. Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2001.

TRUDEL, K. *et al.* Oil Viscosity Limitation on Dispersibility of Crude Oil Under Simulated At-Sea Conditions in a Large Wave Tank. *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, p. 1606–1614, 2010.

YONGUEP, E. et al. Formation, stabilization and chemical demulsification of crude oil-in-water emulsions: A review. *Petroleum Research*, KeAi Publishing Communications Ltd., 2022.

APÊNDICE A – Detalhes experimentais

Extração:

• Deve-se determinar o teor de água do óleo antes de iniciar o procedimento, o ideal é requisitado um resultado menor que 1% de água, caso contrário é necessário retirar a água do óleo, já que ao atingir 100°C a água irá mudar de fase e isto ocasionará um acidente durante o ensaio;

• Anotar a temperatura do fundo e do topo no tempo zero (início do procedimento) e depois a cada 10 minutos;

• Deve-se subir a temperatura de 1 a 2°C por minuto;

 É necessário manter uma diferença de temperatura (ΔT) de 50°C entre o fundo e o topo do balão, controlado pelos termopares;

• Inicialmente mexe-se apenas no controlador de temperatura do fundo;

 O final do experimento ocorre quando a temperatura do topo atinge 150°C, com isso o sistema de aquecimento é desligado; após resfriar totalmente, retira-se o resíduo e é realizada a pesagem e medição da densidade para os cálculos das frações.

IFP:

• Tem-se como procedimento padrão agitar a amostra de petróleo durante 10 minutos em uma mesa agitadora, à 250 rpm, antes da pesagem do óleo;

• A bomba peristáltica deve estar a uma vazão de 2,5L/h;

• Deve-se checar os ciclos do movimento vertical do anel de ondulação, padroniza-se 15 ciclos por minuto para realização do teste;

• A razão óleo dispersante (DOR, *dispersant oil ratio*, em inglês) neste experimento é de 1:20. Sendo utilizado cerca de 200mg de dispersante e 4g de óleo.

• Tanto o óleo quanto o dispersante são pesados diretamente em seringas previamente enxaguadas com seus respectivos conteúdos. É importante ressaltar que nos procedimentos com óleo previamente emulsificado a rinçagem não é realizada.

 O óleo deve ser adicionado primeiro no anel e este deve repousar por 3 minutos. Após este tempo, deve-se aplicar o dispersante sobre a mancha de óleo da forma mais uniforme possível e a deposição deve ser concluída em aproximadamente 30 segundos; • Um minuto após a adição do dispersante, o anel de contenção deve ser levantado e removido do tanque. É importante conservar este anel em um becker, pois se algum óleo permanecer ligado a ele, este deve ser recuperado (extraído com diclorometano) para determinar com precisão a massa de óleo introduzida e dispersa;

• Logo em seguida a retirada do anel, deve-se iniciar o movimento vertical do anel de ondulação;

• A amostra (água que contém o óleo disperso) é recolhida em um becker por 60 minutos; O volume recolhido deve ser de aproximadamente 2,5L;

 Ao final do experimento deve-se parar a bomba e desligar a fonte de alimentação do eletroímã; pesa-se a amostra de água + óleo disperso recolhida no becker e em seguida será realizada a extração do óleo da amostra para na sequência fazer-se a leitura no espectrofotômetro.

MNS:

• O manômetro deve estar medindo 25mm H₂0;

• Antes de iniciar o teste deve-se deixar o equipamento estabilizar por 10 minutos até obter uma onda de amplitude constante;

• A DOR também é 1:20. Sendo pesados cerca de 10 g de óleo e 500 mg de dispersante em uma seringa previamente rinçada.

 Assim que a onda estiver estabilizada, o óleo é adicionado no anel de contenção, logo em seguida o dispersante é depositado sobre o óleo a uma distância de 1 cm. O tempo de deposição do dispersante está entre 10 e 30 segundos.

• 1,5 minutos após a adição do dispersante, o anel é levantado e pendurado na parte superior do tanque.

 30 segundos depois, ou seja, 2 minutos após a adição do dispersante, o anel é mergulhado na água em movimentos circulares, de forma a tentar limpar algum resíduo de óleo que tenha ficado.

• Após 10 minutos de agitação (tempo total de 12 min), será retirado o volume da amostra. É importante ressaltar que um volume morto da amostra, aproximadamente 100mL é bombeado antes e descartado. Logo em seguida

continua-se o bombeamento e retira-se 500 ml do óleo disperso em no máximo 1,5 minutos, ainda com o soprador ligado.

• Após a coleta da amostra o equipamento é desligado e a amostra é pesada e segue para a extração e posterior leitura no espectrofotômetro.

Extração:

• Ao iniciar o procedimento transfere-se cerca de 100mL de diclorometano para o béquer contendo a amostra, sempre enxaguando as paredes do becker para retirar qualquer resquício de óleo;

• As amostras são transferidas diretamente para o funil de separação;

• A extração da amostra de óleo disperso é realizada por agitação manual vigorosa por cerca de 2 minutos no funil de separação;

• Aguarda-se cerca de 2 a 5 minutos para as fases se separarem antes de transferir a fase orgânica para um balão volumétrico de 250mL, passando sobre o sulfato de sódio anidro

• Este procedimento se repete, sempre enxaguando o becker da amostra com cerca de 20mL de solvente até que a fase orgânica não apresente mais coloração aparente;

• Ao final ajusta-se o volume do balão com a amostra até 250mL e em seguida deve-se homogeneizar a solução.

• Para o IFP deve-se realizar o procedimento adicional de extração do conteúdo do anel. Sendo assim, deve-se enxaguar com diclorometano o anel de contenção até remover todo resíduo de óleo e recolher em um balão volumétrico de 50mL, passando sobre o sulfato de sódio anidro. Ao final ajusta-se o volume até 50mL e homogeneíza-se a solução.

APÊNDICE B – Estabilidade via Karl Fischer

| | TEOR DE ÁGUA - KF (%m/m) | | | | | | | | |
|---------|--------------------------|----------|----------|------------|---------|---------|--|--|--|
| AMOSTRA | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | | | |
| | Após 24h | Após | Após | Após 24h | Após | Após | | | |
| | | 24h | 24h | | 24h | 24h | | | |
| | Agitação | Agitação | Agitação | Repouso | Repouso | Repouso | | | |
| A 150°C | 84,06 | 74,38 | 54,04 | 85,87 | 68,4 | 52,36 | | | |
| A 200°C | 74,59 | 74,57 | 49,97 | 78,12 | 74,42 | 47,92 | | | |
| A 250°C | 78,66 | 74,45 | 51,36 | 78,46 | 74,54 | 50 | | | |
| B 150°C | 60,98 | 29,09 | 25,91 | 16,91 | 6,42 | 3,06 | | | |
| B 200°C | 69,37 | 58,97 | 41,30 | 46,22 | 57,72 | 4,61 | | | |
| B 250°C | 65,34 | 68,41 | 41,41 | 63,48 | 67,06 | 6,92 | | | |
| C 150°C | 83,54 | 50,83 | 73,92 | 89,61 | 79,39 | 0,728 | | | |
| C 200°C | 92,03 | 75,78 | 54,04 | 87,74 | 76,87 | 24,15 | | | |
| C 250°C | 77,11 | 57,68 | 46,01 | 85,6 | 66,2 | 45,4 | | | |
| D 150°C | 80,34 | 68,16 | 0,267 | 85,84 | 18,52 | 2,31 | | | |
| D 200°C | 80,23 | 74,06 | 23,13 | 80,04 | 52,64 | 0,25 | | | |
| D 250°C | 79,57 | 16,47 | 46,71 | 76,99 | 64,39 | 26,59 | | | |
| E 150°C | 85,5 | 75,1 | 49,8 | 87,2 | 68,2 | 49,9 | | | |
| E 200°C | 89,5 | 75,2 | 47,6 | 86,75 | 75,3 | 52,7 | | | |
| E 250°C | 53,05 | 75,28 | 53,05 | 82,87 | 75,68 | 40,64 | | | |

Tabela B.1 - Teor de água medido via Karl Fischer

Tabela B.2 - Volume de água na emulsão calculado baseado no KF

| | | VOLU | ME DE ÁGU | JA NA EMU | LSÃO | |
|---------|------------|-------|-----------|------------|-------|-------|
| AMOSTRA | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 |

| | Após 24h | Após 24h | Após 24h | Após 24h | Após 24h | Após 24h |
|---------|----------|-------------|-------------|----------|-------------|-------------|
| | Agitação | Agitação | Agitação | Repouso | Repouso | Repouso |
| A 150°C | 158,21 | 217,74 | 176,37 | 182,31 | 162,34 | 164,86 |
| A 200°C | 88,06 | 219,93 | 149,82 | 107,11 | 218,20 | 138,02 |
| A 250°C | 110,58 | 218,54 | 158,39 | 109,28 | 219,58 | 150,00 |
| B 150°C | 46,88 | 30,77 | 52,46 | 6,11 | 5,15 | 4,73 |
| B 200°C | 67,94 | 107,79 | 105,54 | 25,78 | 102,39 | 7,25 |
| B 250°C | 56,56 | 162,42 | 106,02 | 52,15 | 152,66 | 11,15 |
| C 150°C | 152,26 | 77,53 | 425,15 | 258,74 | 288,90 | 1,10 |
| C 200°C | 346,41 | 234,66 | 176,37 | 214,70 | 249,25 | 47,76 |
| C 250°C | 101,06 | 102,22 | 127,83 | 178,33 | 146,89 | 124,73 |
| D 150°C | 122,59 | 160,55 | 0,40 | 181,86 | 17,05 | 3,55 |
| D 200°C | 121,75 | 214,13 | 45,13 | 120,30 | 83,36 | 0,38 |
| D 250°C | 116,84 | 14,79 | 131,48 | 100,38 | 135,61 | 54,33 |
| E 150°C | 176,90 | 226,20 | 148,80 | 204,38 | 160,85 | 149,40 |
| E 200°C | 255,71 | 227,42 | 136,26 | 196,42 | 228,64 | 167,12 |
| E 250°C | 33,90 | 228,40 | 169,49 | 145,13 | 233,39 | 102,70 |

Tabela B.3 – Estabilidade medida via KF

| Amostra | Est | abilidade | |
|---------|---------|-----------|-------|
| Amostra | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 |
| A 150°C | 1,15 | 0,75 | 0,93 |
| A 200°C | 1,22 | 0,99 | 0,92 |
| A 250°C | 0,99 | 1,00 | 0,95 |
| B 150°C | 0,13 | 0,17 | 0,09 |
| B 200°C | 0,38 | 0,95 | 0,07 |
| B 250°C | 0,92 | 0,94 | 0,11 |
| C 150°C | 1,70 | 3,73 | 0,00 |
| C 200°C | 0,62 | 1,06 | 0,27 |
| C 250°C | 1,76 | 1,44 | 0,98 |
| D 150°C | 1,48 | 0,11 | 8,83 |
| D 200°C | 0,99 | 0,39 | 0,01 |
| D 250°C | 0,86 | 9,17 | 0,41 |
| E 150°C | 1,16 | 0,71 | 1,00 |
| E 200°C | 0,77 | 1,01 | 1,23 |
| E 250°C | 4,28 | 1,02 | 0,61 |

| | DTG D10(μm) | | | | | | |
|---------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| AMOSTRA | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | |
| | Após 24h | Após 24h | Após 24h | Após 24h | Após 24h | Após 24h | |
| | Agitação | Agitação | Agitação | Repouso | Repouso | Repouso | |
| A 150°C | 5,067 | 15,178 | 10,021 | 4,436 | 11,476 | 7,946 | |
| A 200°C | 2,885 | 26,303 | 14,008 | 3,556 | 23,635 | 13,097 | |
| A 250°C | 2,121 | 15,376 | 11,194 | 1,9064 | 17,401 | 15,98 | |
| B 150°C | 15,23 | 10,75 | 15,37 | 4,70 | 3,27 | 17,78 | |
| B 200°C | 3,21 | 13,03 | 18,34 | 3,90 | 15,48 | 5,90 | |
| B 250°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA | |
| C 150°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA | |
| C 200°C | 3,725 | 13,034 | 18,343 | 4,621 | 15,478 | 5,903 | |
| C 250°C | 2,847 | 10,061 | 14,726 | 2,931 | 10,964 | 17,379 | |
| D 150°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA | |
| D 200°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA | |
| D 250°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA | |
| E 150°C | 7,736 | 13,124 | 13,131 | 9,405 | 17,44 | 12,653 | |
| E 200°C | 5,154 | 7,697 | 18,663 | 3,285 | 9,577 | 11,056 | |
| E 250°C | 6,091 | 9,915 | 10,015 | 23,662 | 8,418 | 11,908 | |

Tabela C.1 – Tamanho de gota de 10% da amostra em μ m

Tabela C.2 – Tamanho de gota de 50% da amostra em μm

| AMOSTRA - | | DTG - D50(μm) | | | | | | |
|-----------|---------|---------------|-------|---------|-------|-------|--|--|
| | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | | |

| | Após 24h | Após 24h | Após 24h | Após 24h | Após 24h | Após 24h |
|---------|----------|-------------|----------|----------|-------------|----------|
| | Agitação | Agitação | Agitação | Repouso | Repouso | Repouso |
| A 150°C | 29,951 | 37,263 | 30,746 | 25,41 | 38,36 | 28,645 |
| A 200°C | 6,755 | 58,199 | 46,444 | 27,02 | 59,679 | 41,999 |
| A 250°C | 6,265 | 33,426 | 29,331 | 5,064 | 36,235 | 33,475 |
| B 150°C | 62,95 | 37,90 | 34,96 | 15,78 | 58,28 | 34,59 |
| B 200°C | 8,54 | 42,72 | 41,09 | 17,00 | 40,18 | 40,13 |
| B 250°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| C 150°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| C 200°C | 13,667 | 42,718 | 41,091 | 29,342 | 40,183 | 40,127 |
| C 250°C | 7,494 | 20,783 | 28,928 | 8,392 | 30,183 | 33,993 |
| D 150°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| D 200°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| D 250°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| E 150°C | 40,235 | 40,54 | 42,524 | 36,986 | 46,759 | 44,522 |
| E 200°C | 24,42 | 28,977 | 38,711 | 19,544 | 25,506 | 30,104 |
| E 250°C | 23,81 | 35,108 | 37,545 | 53,697 | 32,877 | 46,183 |

Tabela C.3 – Tamanho de gota de 90% da amostra em μm

| AMOSTRA | | DTG D90(μm) | | | | | | |
|---------|---------|-------------|-------|---------|-------|-------|--|--|
| | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | | |

| | Após 24h |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Agitação | Agitação | Agitação | Repouso | Repouso | Repouso |
| A 150°C | 67,955 | 76,133 | 60,699 | 54,891 | 77,49 | 65,195 |
| A 200°C | 15,13 | 112,524 | 96,304 | 101,192 | 122,001 | 86,911 |
| A 250°C | 15,913 | 64,29 | 56,098 | 10,25 | 68,81 | 59,999 |
| B 150°C | 190,57 | 90,44 | 68,51 | 32,45 | 134,31 | 66,26 |
| B 200°C | 16,67 | 98,15 | 76,94 | 44,89 | 81,72 | 102,75 |
| B 250°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| C 150°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| C 200°C | 147,333 | 98,147 | 76,938 | 273,244 | 81,716 | 102,748 |
| C 250°C | 15,973 | 37,321 | 50,834 | 19,745 | 83,418 | 60,434 |
| D 150°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| D 200°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| D 250°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| E 150°C | 100,68 | 89,472 | 98,285 | 86,361 | 94,849 | 102,398 |
| E 200°C | 49,831 | 59,734 | 68,062 | 38,153 | 47,855 | 55,585 |
| E 250°C | 61,544 | 80,873 | 85,448 | 28,699 | 79,453 | 105,434 |

Tabela C.4 – Tamanho de gota de 3,4% da amostra em μm

| AMOSTRA | | | DTG D | 4,3(µm) | | |
|---------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|
| | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 | WOR MÁX | WOR 3 | WOR 1 |

| | Após 24h |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Agitação | Agitação | Agitação | Repouso | Repouso | Repouso |
| A 150°C | 33,803 | 45,457 | 35,188 | 29,718 | 44,027 | 34,866 |
| A 200°C | 8,471 | 66,919 | 53,862 | 43,656 | 69,751 | 48,849 |
| A 250°C | 8,346 | 38,621 | 33,383 | 6,003 | 41,782 | 37,489 |
| B 150°C | 18,41 | 47,20 | 40,58 | 18,41 | 62,94 | 40,49 |
| B 200°C | 9,84 | 52,30 | 46,76 | 22,26 | 47,03 | 50,15 |
| B 250°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| C 150°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| C 200°C | 47,192 | 52,297 | 46,755 | 97,61 | 47,027 | 50,149 |
| C 250°C | 9,042 | 23,404 | 32,486 | 10,559 | 44,455 | 38,315 |
| D 150°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| D 200°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| D 250°C | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| E 150°C | 50,398 | 48,843 | 52,229 | 45,383 | 54,388 | 54,289 |
| E 200°C | 28,066 | 35,505 | 43,077 | 21,77 | 28,758 | 33,599 |
| E 250°C | 32,214 | 42,006 | 45,431 | 25,83 | 41,148 | 55,834 |

APÊNDICE D – Detalhamento de VAS e TAE do teste de cinética

| Tempo | Volume de | Volume de água separado (mL) | | | Teor de água emulsionado (%) | | |
|-------|-----------|------------------------------|--------|--------|------------------------------|--------|--|
| (min) | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ | |
| 0 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| 5 | 200,00 | 240,00 | 280,00 | 76,92 | 66,67 | 40,00 | |
| 10 | 180,00 | 215,00 | 270,00 | 80,00 | 73,91 | 50,00 | |
| 15 | 175,00 | 210,00 | 255,00 | 80,65 | 75,00 | 60,00 | |
| 30 | 150,00 | 205,00 | 255,00 | 83,33 | 76,00 | 60,00 | |
| 45 | 145,00 | 200,00 | 220,00 | 83,78 | 76,92 | 72,73 | |
| 60 | 140,00 | 165,00 | 210,00 | 84,21 | 81,82 | 75,00 | |
| 120 | 150,00 | 170,00 | 180,00 | 83,33 | 81,25 | 80,00 | |
| 240 | 120,00 | 155,00 | 160,00 | 85,71 | 82,86 | 82,35 | |
| 360 | 110,00 | 140,00 | 160,00 | 86,36 | 84,21 | 82,35 | |
| 1440 | 110,00 | 130,00 | 160,00 | 86,36 | 85,00 | 82,35 | |

Tabela D.1: VAS e TAE no estudo de cinética do óleo A

Tabela D.2: VAS e TAE no estudo de cinética do óleo B

| Tempo | Volume de água separado (mL) | | | Teor de água emulsionado (%) | | |
|-------|------------------------------|--------|--------|------------------------------|--------|--------|
| (min) | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ |
| 0 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 10 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 15 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 30 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 45 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 60 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 120 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 240 | 280,00 | 285,00 | 285,00 | 40,00 | 33,33 | 33,33 |
| 360 | 280,00 | 285,00 | 285,00 | 40,00 | 33,33 | 33,33 |
| 1440 | 275,00 | 265,00 | 280,00 | 45,45 | 53,85 | 40,00 |

Fonte: A autora, 2024.

Tabela D.3: VAS e TAE no estudo de cinética do óleo C

 Tempo
 Volume de água separado (mL)
 Teor de água emulsionado (%)

| (min) | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 300,00 | 300,00 | 290,00 | 0,00 | 0,00 | 25,00 |
| 10 | 290,00 | 290,00 | 230,00 | 25,00 | 25,00 | 70,00 |
| 15 | 285,00 | 270,00 | 215,00 | 33,33 | 50,00 | 73,91 |
| 30 | 275,00 | 270,00 | 175,00 | 45,45 | 50,00 | 80,65 |
| 45 | 260,00 | 195,00 | 135,00 | 57,14 | 77,78 | 84,62 |
| 60 | 260,00 | 260,00 | 100,00 | 57,14 | 57,14 | 86,96 |
| 120 | 120,00 | 280,00 | 150,00 | 85,71 | 40,00 | 83,33 |
| 240 | 130,00 | 110,00 | 85,00 | 85,00 | 86,36 | 87,76 |
| 360 | 130,00 | 110,00 | 80,00 | 85,00 | 86,36 | 88,00 |
| 1440 | 130,00 | 110,00 | 135,00 | 85,00 | 86,36 | 84,62 |

Tabela D.4: VAS e TAE no estudo de cinética do óleo D

| Tempo | Volume de água separado (mL) | | | Teor de água emulsionado (%) | | | |
|-------|------------------------------|--------|--------|------------------------------|--------|--------|--|
| (min) | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ | |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| 5 | 265,00 | 290,00 | 295,00 | 53,85 | 25,00 | 14,29 | |
| 10 | 252,50 | 280,00 | 295,00 | 61,29 | 40,00 | 14,29 | |
| 15 | 240,00 | 265,00 | 295,00 | 66,67 | 53,85 | 14,29 | |
| 30 | 197,50 | 197,50 | 235,00 | 77,36 | 77,36 | 68,42 | |
| 45 | - | - | - | - | - | - | |
| 60 | 135,00 | 165,00 | 185,00 | 84,62 | 81,82 | 79,31 | |
| 120 | 98,00 | 240,00 | 185,00 | 87,07 | 66,67 | 79,31 | |
| 240 | 110,00 | 240,00 | 230,00 | 86,36 | 66,67 | 70,00 | |
| 360 | 160,00 | 185,00 | 185,00 | 82,35 | 79,31 | 79,31 | |
| 1440 | 148,00 | 160,00 | 230,00 | 83,52 | 82,35 | 70,00 | |

| Tempo | Volume d | e água sepa | rado (mL) | Teor de água emulsionado (%) | | | |
|-------|----------|-------------|-----------|------------------------------|--------|--------|--|
| (min) | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ | |
| 0 | 300,00 | 300,00 | 300,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| 5 | 260,00 | 270,00 | 250,00 | 57,14 | 50,00 | 62,50 | |
| 10 | 255,00 | 260,00 | 245,00 | 60,00 | 57,14 | 64,71 | |
| 15 | 180,00 | 255,00 | 180,00 | 80,00 | 60,00 | 80,00 | |
| 30 | 107,00 | 240,00 | 205,00 | 86,55 | 66,67 | 76,00 | |
| 45 | 5,00 | 165,00 | 195,00 | 90,77 | 81,82 | 77,78 | |
| 60 | 5,00 | 140,00 | 195,00 | 90,77 | 84,21 | 77,78 | |
| 120 | 5,00 | 140,00 | 230,00 | 90,77 | 84,21 | 70,00 | |
| 240 | 5,00 | 107,00 | 180,00 | 90,77 | 86,55 | 80,00 | |
| 360 | 5,00 | 100,00 | 180,00 | 90,77 | 86,96 | 80,00 | |
| 1440 | 5,00 | 85,00 | 195,00 | 90,77 | 87,76 | 77,78 | |

| Composto | | Óleo | Resíduo | Resíduo | Resíduo |
|------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| Composio | [] | Bruto | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ |
| Benzeno | (%m/m) | 0,0689 | 0,0162 | < 0,01 | < 0,01 |
| Tolueno | (%m/m) | 0,2300 | 0,1051 | < 0,02 | < 0,01 |
| Etilbenzeno | (%m/m) | 0,0946 | 0,0609 | < 0,01 | < 0,01 |
| Xileno (o, m, p) | (%m/m) | 0,3824 | 0,2603 | < 0,01 | < 0,01 |
| o-xileno | (%m/m) | 0,1085 | 0,0783 | < 0,01 | < 0,01 |
| m-xileno | (%m/m) | 0,2081 | 0,1397 | < 0,01 | < 0,01 |
| p-xileno | (%m/m) | 0,0658 | 0,0422 | < 0,01 | < 0,01 |

Tabela E.1 – Concentrações de BTEX no óleo A

Tabela E.2 - Resultados dos ensaios de ecotoxicologia para o óleo A

| Ensaio | [] | Óleo Bruto | Resíduo 150°C+ | Resíduo 200°C+ | Resíduo 250°C+ |
|----------------------------------------------|---------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| MJA - FSA - CL(I)50;96h | (% da FSA) | 61,5572 | 53,3867 | 8,6063 | 73,8413 |
| MJA - FSA - Intervalo de confiança - Mín. | (% da FSA) | 55,4383 | 45,8893 | 8,0029 | 62,1964 |
| MJA - FSA - Intervalo de confiança - Máx. | (% da FSA) | 68,3515 | 62,1089 | 9,2551 | 87,6664 |
| MJA - FDA - CL(I)50;96h | (ppm de óleo) | 307,7861 | 523,6471 | 455,8612 | 707,1068 |
| MJA - FDA - Intervalo de confiança - Mín. | (ppm de óleo) | 259,9972 | 461,9225 | 403,5177 | 540,6256 |
| MJA - FDA - Intervalo de confiança - Máx. | (ppm de óleo) | 364,36 | 593,62 | 514,9947 | 924,8545 |
| ART - FSA - CL(I)50;48h | (% da FSA) | ND | ND | ND | ND |
| ART - FSA - Intervalo de confiança - Mín. | (% da FSA) | ND | ND | ND | ND |
| de confiança - Máx. | (% da FSA) | ND | ND | ND | ND |
| ART - FDA - CL(I)50;48h | (ppm de óleo) | ND (> 1.000) | ND (> 1.000) | ND (> 1.000) | ND (> 1.000) |
| de confiança - Mín. | (ppm de óleo) | ND | ND | ND | ND |
| de confiança - Máx. | (ppm de óleo) | ND | ND | ND | ND |

| Composto | [] | Óleo Bruto | Resíduo 150°C+ | Resíduo 200°C+ | Resíduo 250°C+ |
|----------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|
| nC10 | (mg/kg) | 645,5377 | 544,5449 | 274,4282 | <lq< th=""></lq<> |
| nC11 | (mg/kg) | 632,5209 | 593,1174 | 399,8318 | 95,35425 |
| nC12 | (mg/kg) | 617,5847 | 619,0037 | 508,14 | 222,0641 |
| nC13 | (mg/kg) | 590,1628 | 611,5303 | 560,8971 | 341,0064 |
| nC14 | (mg/kg) | 672,4755 | 711,3436 | 698,3621 | 539,4467 |
| nC15 | (mg/kg) | 541,0645 | 584,3813 | 591,2405 | 513,1406 |
| nC16 | (mg/kg) | 429,4011 | 466,0338 | 479,0786 | 454,1532 |
| nC17 | (mg/kg) | 401,8596 | 434,9133 | 459,5908 | 453,5816 |
| Pristano | (mg/kg) | 267,2558 | 304,7262 | 336,4525 | 324,979 |
| nC18 | (mg/kg) | 298,3227 | 333,389 | 343,7137 | 357,5564 |
| Fitano | (mg/kg) | 125,8544 | 148,661 | 168,9855 | 175,5878 |
| nC19 | (mg/kg) | 211,5382 | 238,0312 | 263,4025 | 278,5805 |
| nC20 | (mg/kg) | 189,7973 | 244,2634 | 267,5534 | 289,3822 |
| nC21 | (mg/kg) | 185,757 | 201,4766 | 227,4316 | 248,5126 |
| nC22 | (mg/kg) | 202,3709 | 218,9713 | 243,5883 | 264,3495 |
| nC23 | (mg/kg) | 207,589 | 227,4379 | 248,3254 | 269,4162 |
| nC24 | (mg/kg) | 209,0976 | 238,4799 | 262,9813 | 284,3594 |
| nC25 | (mg/kg) | 208,0072 | 219,5644 | 239,3256 | 274,1415 |
| nC26 | (mg/kg) | 193,5111 | 214,1509 | 233,818 | 269,8242 |
| nC27 | (mg/kg) | 178,1469 | 199,5458 | 219,1251 | 241,2854 |
| nC28 | (mg/kg) | 174,3108 | 198,4213 | 219,1881 | 238,7605 |
| nC29 | (mg/kg) | 137,1544 | 159,8891 | 174,829 | 197,2023 |
| nC30 | (mg/kg) | 105,2557 | 120,4064 | 135,6431 | 147,7167 |
| nC31 | (mg/kg) | 59,39753 | 79,60247 | 85,56827 | 93,57518 |
| nC32 | (mg/kg) | 53,55007 | 60,76544 | 58,12406 | 75,41684 |
| nC33 | (mg/kg) | <lq< th=""><th><lq< th=""><th>55,04886</th><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<> | <lq< th=""><th>55,04886</th><th><lq< th=""></lq<></th></lq<> | 55,04886 | <lq< th=""></lq<> |
| nC34 | (mg/kg) | <lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<> | <lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<> | <lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<> | <lq< th=""></lq<> |
| nC35 | (mg/kg) | ND | <lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<> | <lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<> | <lq< th=""></lq<> |
| nC36 | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| nC37 | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| nC38 | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| nC39 | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| nC40 | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| i otal N- alcanos | (mg/kg) | 7144,413 | 7519,264 | 7249,235 | 6148,826 |
| HRP | (mg/kg) | 14514,79 | 14932,68 | 14178,37 | 11641,62 |
| MCNR | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| THP | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| LD | (mg/kg) | 9,756098 | 10 | 9,52381 | 9,569378 |
| LQ | (mg/kg) | 48,78049 | 50 | 47,61905 | 47,84689 |



Fonte: A autora, 2024.





Fonte: A autora, 2024.



Fonte: A autora, 2024.





Figura E.5 – Cromatograma do QC 10 ppm



Fonte: A autora, 2024.

Tabela E.4 – Concentrações de HPA do óleo A

| . . | | Óleo | Resíduo | Resíduo | Resíduo |
|-------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| Composto | [] | Bruto | 150°C+ | 200°C+ | 250°C+ |
| Naftaleno | (mg/kg) | 37,58862 | 35,7387 | 33,36389 | 20,12151 |
| C1-Naftalenos | (mg/kg) | 122,5118 | 116,1644 | 125,3194 | 92,84304 |
| C2-Naftalenos | (mg/kg) | 187,6157 | 190,0085 | 208,5028 | 183,6212 |
| C3-Naftalenos | (mg/kg) | 139,7929 | 143,7568 | 167,732 | 158,5991 |
| C4-Naftalenos | (mg/kg) | 57,6053 | 58,04272 | 67,15032 | 69,94926 |
| Acenaftileno | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| Acenafteno | (mg/kg) | 2,385176 | 2,255655 | 2,654681 | 2,534962 |
| Fluoreno | (mg/kg) | 7,009951 | 7,07005 | 8,296133 | 8,601502 |
| C1-Fluorenos | (mg/kg) | 16,83324 | 17,04716 | 19,73823 | 20,94143 |
| C2-Fluorenos | (mg/kg) | 27,28266 | 28,96359 | 33,17235 | 36,15433 |
| C3-Fluorenos | (mg/kg) | 26,00484 | 26,26369 | 31,59953 | 34,9797 |
| Dibenzotiofeno | (mg/kg) | 2,860829 | 2,81685 | 3,251076 | 3,460943 |
| C1-Dibenzotiofenos | (mg/kg) | 6,554137 | 6,78261 | 7,870595 | 8,577957 |
| C2-Dibenzotiofenos | (mg/kg) | 8,651912 | 8,59623 | 10,06955 | 11,11539 |
| C3-Dibenzotiofenos | (mg/kg) | 6,19242 | 6,277535 | 7,440029 | 8,1849 |
| Fenantreno | (mg/kg) | 27,47036 | 27,42485 | 32,3919 | 35,87447 |
| C1-Fenantrenos-Antracenos | (mg/kg) | 50,94984 | 51,96763 | 61,17791 | 69,09531 |
| C2-Fenantrenos-Antracenos | (mg/kg) | 57,89537 | 59,26068 | 70,3859 | 96,00614 |
| C3-Fenantrenos-Antracenos | (mg/kg) | 46,16052 | 46,89541 | 55,7641 | 63,98912 |
| C4-Fenantrenos-Antracenos | (mg/kg) | 21,341 | 21,88224 | 25,80687 | 29,84606 |
| Antraceno | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| Fluoranteno | (mg/kg) | 0,357956 | 0,371185 | 0,42101 | 0,472211 |
| Pireno | (mg/kg) | 2,643659 | 2,747085 | 3,219505 | 3,605196 |
| C1-Pirenos-Fluorantenos | (mg/kg) | 7,51641 | 7,66595 | 9,090443 | 10,28139 |
| C2-Pirenos-Fluorantenos | (mg/kg) | 10,98574 | 11,19971 | 13,41289 | 15,39542 |
| Benzo[a]antraceno | (mg/kg) | 0,972473 | 0,74107 | 1,139181 | 1,301 |
| Criseno | (mg/kg) | 5,988922 | 6,22176 | 7,323952 | 8,374368 |
| C1-Criseno | (mg/kg) | 7,553654 | 10,62181 | 9,336886 | 10,50199 |
| C2-Crisenos | (mg/kg) | 13,79611 | 14,28314 | 17,28977 | 19,64112 |
| Benzo[b]fluoranteno | (mg/kg) | 0,978268 | 0,970275 | 1,13169 | 1,247043 |
| Benzo[k]fluoranteno | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| Benzo[e]pireno | (mg/kg) | 2,217024 | 2,234045 | 2,445767 | 2,727469 |
| Benzo[a]pireno | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| Perileno | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| Indeno[1,2,3-c,d]pireno | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| Dibenzo[a,h]antraceno | (mg/kg) | ND | ND | ND | ND |
| Benzo[ghi]perileno | (mg/kg) | 0,688727 | 0,70247 | 0,767695 | 0,850239 |
| Somatório 16 HPA Prioritários | (mg/kg) | 86,08411 | 84,2431 | 90,70964 | 82,9825 |
| Somatório Total | (mg/kg) | 906,4056 | 914,9738 | 1037,266 | 1028,894 |
| LQ | (mg/kg) | 250 | 250 | 250 | 250 |



Fonte: A autora, 2024.



Figura E.7 – Histograma com as concentrações de HPA para o óleo A 150°C+

Fonte: A autora, 2024.





Figura E.9 – Histograma com as concentrações de HPA para o óleo A 250°C+



Fonte: A autora, 2024.