

**VIRGÍNIA GONÇALVES DE LUNA**

**ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE SÓLIDOS DO ÓLEO PRODUZIDO NA  
RETORTAGEM CONJUNTA DE XISTO BETUMINOSO E BORRACHA DE PNEUS  
USADOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Processos Químicos, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Moacir Kaminski

**CURITIBA  
2005**

Dedico este trabalho aos meus filhos Guilherme e Juliana, estímulos de minha vida, esperanças de um grande amanhã.

Agradeço:

À Deus, que me mostra a melhor face da vida, não importando o caminho a ser percorrido.

À minha querida família, que me estimula a continuar.

Ao meu orientador prof. Moacir Kaminski.

À todos os professores, que me incentivaram o conhecimento.

À Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade e disponibilização dos laboratórios, e ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia-PIPE.

À Petrosix pelo envio das amostras.

A Agência Nacional do Petróleo -ANP- pela concessão da Bolsa de estudo.

Às minhas amigas, em as quais sempre pude contar com o apoio e que direta ou indiretamente, auxiliaram neste trabalho.

Muito Obrigado.

Recebi as minhas instruções com maior gosto do que se recebêsseis dinheiro;  
preferi a ciência ao ouro.  
Porque vale mais a sabedoria do que todas as riquezas do mais subido valor, e tudo  
quanto é apetecível não se pode comparar com ela.

(PROV, 8, 10-11)

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vi
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	viii
<b>RESUMO</b> .....	ix
<b>ABSTRACT</b> .....	x
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
<b>CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	16
3.1. A MATÉRIA-PRIMA .....	16
3.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE XISTO E PNEU.....	16
3.3. CURVA DE DESTILAÇÃO .....	21
3.4. SEPARAÇÃO DE ÁGUA.....	23
3.5. EXTRAÇÃO DE FRAÇÕES LEVES DO RESÍDUO DE VÁCUO.....	24
3.6. OPERAÇÃO DE FILTRAÇÃO .....	26
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
4.1. AS PROPRIEDADES DA MATÉRIA-PRIMA .....	30
4.2. SEPARAÇÃO DA ÁGUA.....	34
4.3. CURVA DE DESTILAÇÃO.....	36
4.4. EXTRAÇÃO DE ÓLEO A PARTIR DO RESÍDUO DE VÁCUO.....	43
4.5. FILTRAÇÃO DO RESÍDUO DE VÁCUO.....	47
4.6. UMA PROPOSTA.....	51
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO</b> .....	55
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	57

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE RETORTAGEM SIMULTÂNEA DE PNEUS E XISTO BETUMINOSO.....	2
FIGURA 2 - ESTRUTURA DE UMA MOLÉCULA DE ASFALTENO (HIPOTÉTICA)..	5
FIGURA 3 - ESQUEMA DE UMA MICELA HIPOTÉTICA.....	6
FIGURA 4 - RELAÇÃO DE EQUILÍBRIO ENTRE ASFALTENOS NA EMULSÃO.....	7
FIGURA 5 - ILUSTRAÇÃO DO ÂNGULO FORMADO DE UMA PARTÍCULA SÓLIDA COM A INTERFACE NUMA EMULSÃO.....	10
FIGURA 6 - DIÂMETRO MÉDIO DAS GOTAS COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE SÍLICAS HIDROFÓBICAS.....	13
FIGURA 7 - ESTABILIDADE DA EMULSÃO APÓS 2 HORAS.....	14
FIGURA 8 - ESTABILIDADE DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA.....	15
FIGURA 9 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS ASFALTENOS.....	18
FIGURA 10 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS.....	19
FIGURA 11 - VISTA ESQUEMÁTICA DO DESTILADOR DE ESTÁGIO ÚNICO EMPREGADO NA DETERMINAÇÃO DA CURVA DE PONTOS DE EBULIÇÃO.....	21
FIGURA 12 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO PARA A SEPARAÇÃO DE ÁGUA.....	23
FIGURA 13 - ESQUEMA DA ROTINA UTILIZADA NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO.....	25
FIGURA 14 - VISTA ESQUEMÁTICA DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA FILTRAÇÃO .....	28
FIGURA 15 - VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS A E B.....	32
FIGURA 16 - SEPARAÇÃO DA ÁGUA POR CENTRIFUGAÇÃO E ELEVAÇÃO DA TEMPERATURA.....	34
FIGURA 17 - CURVA DE EVAPORAÇÃO DA AMOSTRA A1.....	36

FIGURA 18 - CURVA DE EVAPORAÇÃO DA AMOSTRA A 2.....	37
FIGURA 19 - CURVA DE EVAPORAÇÃO DA AMOSTRA B 1.....	40
FIGURA 20 - CURVA DE EVAPORAÇÃO DA AMOSTRA B 2 .....	40
FIGURA 21 - CURVA DE EVAPORAÇÃO DA AMOSTRA B 3.....	41
FIGURA 22 - VALORES OBTIDOS PARA FILTRAÇÃO DO RESÍDUO DE VÁCUO PARADILUIÇÕES COM GASOLINA A 3:1 , 1:1 e 2:1 EM MASSA.....	49
FIGURA 23 - VOLUME DE FILTRADO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÓLEO DA AMOSTRA B SEM DILUIÇÃO, PARA DIFERENÇA DE PRESSÃO DE 300 mmHg NO FILTRO E A 60°C.....	49
FIGURA 24 - GRÁFICO COMPARATIVO DA FILTRAÇÃO DO ÓLEO COM DILUIÇÃO 1:1 E DO ÓLEO SEM DILUIÇÃO.....	52
FIGURA 25 - ESQUEMA DO PROCESSO PROPOSTO.....	53

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - RELAÇÃO ENTRE DIFERENTES TIPOS DE EMULSÕES E ÂNGULO DE CONTATO PARA DIFERENTES SÓLIDOS.....	12
TABELA 4.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DAS AMOSTRAS DE ÓLEO OBTIDO NA RETORTAGEM DE PNEU E XISTO (AMOSTRA A E B).....	29
TABELA 4.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS (AMOSTRAS A E B).....	29
TABELA 4.3 - TEOR DE CARBONO NOS SÓLIDOS TOTAIS.....	30
TABELA 4.4 - TEOR DE ASFALTENOS.....	31
TABELA 4.5 - PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE ANDRADE PARA A VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS DE ÓLEO .....	31
TABELA 4.6 - VALORES OBTIDOS PARA A VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS DE ÓLEO.....	32
TABELA 4.7 - VALORES DE ÁGUA OBTIDOS PELA CENTRIFUGAÇÃO DO ÓLEO.....	33
TABELA 4.8 - DADOS DA CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA A1.....	36
TABELA 4.9 - DADOS DA CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA A2.....	37
TABELA 4.10 - DADOS PARA CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA B1.....	39
TABELA 4.11 - DADOS DA CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA B2.....	39
TABELA 4.12 - DADOS DA CURVA DE EVAPORAÇÃO B 3.....	41
TABELA 4.13 - PORCENTAGEM DE SÓLIDOS PRESENTES NO EXTRATO E RAFINADO, PARA OPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM UMA RELAÇÃO 2:1 EM MASSA DE SOLVENTE – SOLVENTE: GASOLINA COMERCIAL.....	44
TABELA 4.14 - PORCENTAGEM DE SÓLIDOS PRESENTES NO EXTRATO E RAFINADO, PARA OPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM UMA RELAÇÃO 3:1 EM MASSA DE SOLVENTE – SOLVENTE: GASOLINA COMERCIAL.....	44
TABELA 4.15 - PORCENTAGEM DE SÓLIDOS PRESENTES NO EXTRATO E RAFINADO, PARA OPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM UMA RELAÇÃO 2:1 EM MASSA DE SOLVENTE – SOLVENTE: HEXANO COMERCIAL.....	45
TABELA 4.16 - VALORES OBTIDOS PARA FILTRAÇÃO DE RESÍDUO DE VÁCUO.....	48
TABELA 4.17 - VALORES OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS PARA A RESISTÊNCIA AO LEITO (B) E PARA A RESISTÊNCIA AO MEIO FILTRANTE(A).....	48
TABELA 4.18 – VALORES OBTIDOS DA FILTRAÇÃO DO ÓLEO DA AMOSTRA B COM ÁGUA E SEM ÁGUA.....	50

## RESUMO

A pirólise da borracha de pneus usados junto com o xisto betuminoso é uma interessante solução, proposta pela Petrobrás para a redução do passivo ambiental representado pelo contínuo descarte de pneus usados. O negro de fumo liberado da borracha é arrastado junto com os produtos da pirólise e altera de modo significativo a qualidade e o comportamento do produto final. Primeiro por representar uma fase sólida de difícil remoção e que irá incrustar-se nos equipamentos onde for processado, e em segundo lugar promove a estabilização de uma emulsão água em óleo, tornando a remoção da água difícil.

Estudou-se neste trabalho o efeito da diluição do óleo pesado com nafta leve, para facilitar a remoção dos sólidos em suspensão e coalescência da água. As operações estudadas foram de filtração, extração líquido-líquido e decantação. Foram determinadas as propriedades do óleo pesado resultante da pirólise.

## **Abstract**

The pyrolysis of the tires rubber, combined with the oils shales is an interesting solution proposed by Petrobras, aiming the reduction of the environmental passive represented by the continuers discard of used tires. The carbon black liberated from the rubbers is dragged with the pyrolysis products and changes, in a significative way, the quality and the behavior of the final products. Firstly, by representing a solid phase of hard removal that incrusts on the equipments where it is being processed. In second place, it promoter the stabilization of an emulsion of water in oil, making the water removal harder.

In this work it was studied the effect of the dissolution of heavy oils in light naphta, to facilitate the removal of the solids in suspension and coalescence of the water. The operations that were studied were: filtration, liquid-liquid extraction and decantation. The properties of the heavy oils, resultant from the pyrolysis, were determined.

## CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

Em tempos como o atual nos quais a economia planetária, fortemente dependente da matriz energética do petróleo, confronta-se com o espectro da escassez gerada pelo natural aumento do consumo pela forte entrada de países emergentes no mercado, é natural pensarmos no aproveitamento de outras fontes energéticas, como carvão e o xisto betuminoso. Não esqueçamos que o carvão já foi a principal fonte de energia da sociedade industrializada. Cogita-se fortemente em sua volta em ciclos de gaseificação integrados a refinarias como forma de obtenção de combustíveis de alta qualidade (WRIGHT, 2005). Compreende-se aqui como alta qualidade os combustíveis com muito baixos teores de enxofre, sólidos particulados e outros tipos de emissões progressivamente controlados como forma de protegermos a estabilidade biológica planetária.

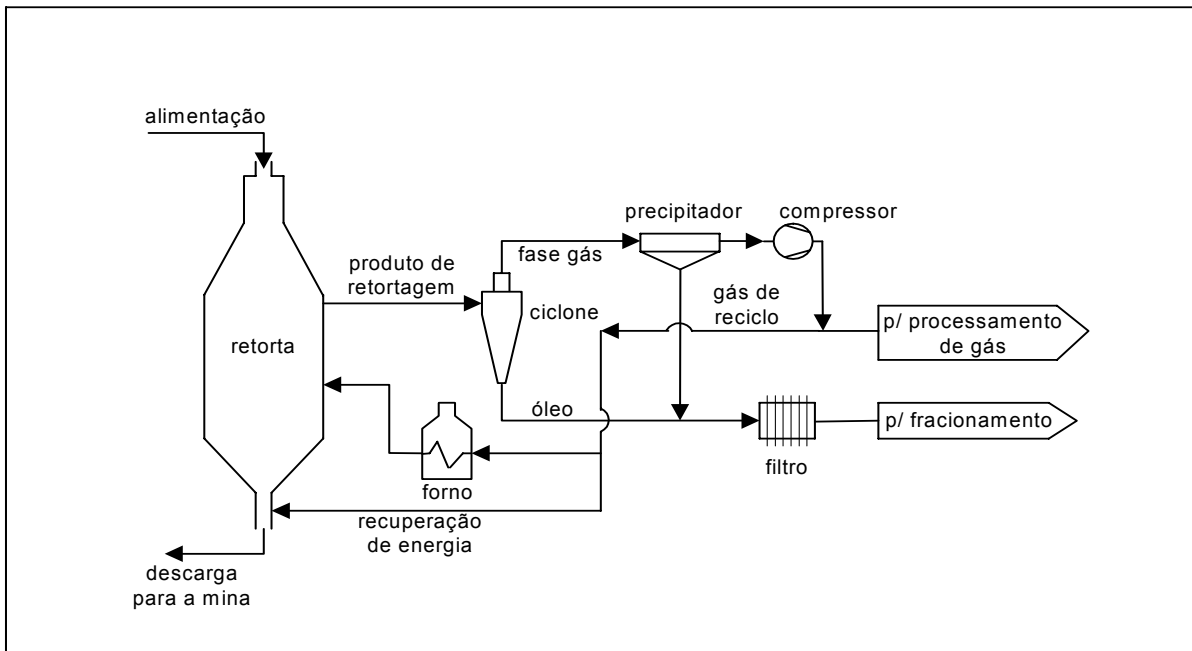
Do mesmo modo que o carvão, o emprego do xisto betuminoso embora represente uma matéria-prima de mais difícil abordagem que o carvão, tem uma história que mesmo no Brasil remonta a 1884, com trabalhos de extração realizados na Bahia, e 1935 em São Mateus do Sul-PR, com a operação de uma pequena unidade de produção do óleo, operada por Roberto Angewitz - mais conhecido como o “Perna-de-Pau” - chegou a produzir 318 litros de óleo de xisto por dia. O empreendimento não prosperou em função do advento da 2ª Guerra e da descendência alemã de Roberto. Em 1949 o governo Federal decidiu criar uma comissão para o estudo científico e econômico das potencialidades energéticas do xisto betuminoso brasileiro. Com o advento da Petrobrás essa incumbência ficou a seu encargo, e foi levada a cabo de modo brilhante: resultou no processo considerado na atualidade como tecnicamente o mais avançado.

A Petrobrás opera uma unidade em São Mateus do Sul-PR, com capacidade em 1988 para produzir 835 barris/dia de óleo, como descrito na página da Petrobrás ([www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br), em 25/08/2005 ).

No processo atual, (portal da Petrobrás: [www2.petrobras.com.br/refinarias/](http://www2.petrobras.com.br/refinarias/) tirando o óleo de pedra, em 25/08/2005) o xisto é extraído da mina e inicialmente passa por uma unidade de moagem e classificação granulométrica. A rocha, com

granulometria adequada, é alimentada ao topo de uma retorta, como mostra a Figura 1 .

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE RETORTAGEM SIMULTÂNEA DE PNEUS E XISTO BETUMINOSO



A retorta é na realidade um reator para a pirólise de uma complexa matriz orgânica entremeada em rocha sedimentar. O leito sólido é descendente, descarregando continuamente o material processado pelo fundo da retorta, enquanto recebe material novo pelo topo. O fluido térmico, constituído por uma mistura de gases reciclada do produto da retortagem, é alimentado em uma posição intermediária do leito, entre o topo e o fundo, a uma temperatura acima de 500 °C, e percorre o leito em contra corrente aquecendo a rocha por convecção, a um nível de temperatura no qual a pirólise ocorre ( acima 380°C).

Na proporção em que o gás ascende pelo leito, sua temperatura progressivamente se reduz em função da troca de energia com o minério frio, atingindo uma temperatura na qual as frações pesadas dos produtos da retortagem

condensam formando uma neblina. Em um ponto próximo do topo da retorta os gases são retirados e alimentados a um ciclone que separa o óleo pesado condensado e na forma de neblina, parte da água oriunda da secagem da rocha no interior da retorta e partículas sólidas arrastadas. A corrente obtida no fundo do ciclone é denominada “óleo pesado”. Em condições normais de processamento a água é separada por decantação.

Em 1999, a Petrobrás iniciou o co-processamento de pneus usados na retorta, juntamente com o xisto. O processo desenvolvido pela Petrobrás/SIX comporta uma alimentação contendo em torno de 5% em massa em pneus picados. O objetivo do processo é criar uma alternativa para o correto descarte de pneus usados, que representam um sério passivo ambiental. A retorta empregada permite processar 140.000 ton/ano em raspas de pneu.

Com a introdução da borracha vulcanizada no processo de retortagem, um novo ator entra em cena: partículas de carbono de fina granulometria, acrescentadas na forma de negro de fumo à borracha, são arrastadas juntamente com o gás que deixa a retorta para o ciclone, e aderindo à fase líquida ali separada passa a fazer parte do óleo pesado que deixa o ciclone. Ocorre que a afinidade destas partículas pelo óleo e pela água promove a estabilização de uma emulsão tipo água-sólido-óleo, impedindo a separação da água por decantação nas etapas seguintes do processo. Além disso, a presença de um teor elevado de partículas de carbono no óleo, eleva os custos de manutenção dos equipamentos que constituem a unidade de refino, devido à maior incrustação de sólidos.

A separação por decantação da água presente no óleo torna-se possível desde que o equilíbrio da emulsão seja rompido. Dentre os processos possíveis para isto destacam-se:

- Separação dos sólidos por filtração. Este procedimento somente é eficaz com emprego de um auxiliar de filtração adequado, que permita a retenção das partículas de carbono face à sua granulometria ( $0,08\mu$ );
- Centrifugação da emulsão para separação da fase sólida;
- Adição de tensoativo químico ou agente modificador de cargas iônicas (desemulsificantes);

- Ação de cargas elétricas, do mesmo modo que operam as desalgadoras;
- Diluição da emulsão, com adição de solvente, de modo a reduzir de forma sensível a viscosidade e modificando a relação de equilíbrio entre os compostos pesados que compõem o óleo, as partículas sólidas e a água. Este procedimento pode favorecer inclusive a decantação do sólido. No entanto deve-se recuperar o solvente na seqüência e dependendo da quantidade necessária, a energia gasta na operação pode inviabilizar o procedimento;
- Aumento da temperatura da emulsão como meio para redução da viscosidade;
- Retirada da água por evaporação.

Dentre os processos acima citados, aquele que atualmente está sendo empregado na unidade da Petrobrás é o da filtração. O óleo é filtrado em filtro prensa, empregando-se terra diatomácea como auxiliar de filtração. A torta é lavada com solvente para que possa então ser descartada na mina sem constituir um risco ambiental. O procedimento apresenta bom desempenho técnico: com a retenção das partículas sólidas no filtro, a água emulsionada coalesce e separa-se com facilidade. No entanto, devido à baixa permeabilidade da torta, a pressão no filtro eleva-se rapidamente mesmo com adição de auxiliar de filtração, tornando o ciclo de filtração curto e caro. Esse efeito é provavelmente provocado pela adsorção de asfaltenos ao sólido e sua conseqüente retenção na torta, como observaram Mitchell e Speight (1973) em trabalho no qual confirmam a tendência para co-precipitação de asfaltenos com sólidos, a partir de suspensões em óleo.

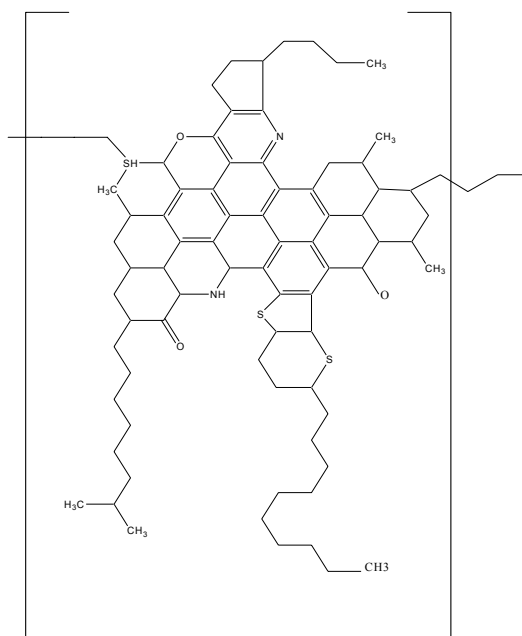
Antes da opção pela filtração foi testada a operação de centrifugação, que embora tenha apresentado respostas positivas, os altos custos de manutenção inviabilizaram o procedimento.

O objetivo do presente trabalho repousa no estudo das alternativas de floculação, decantação, extração e filtração, que facilitem a separação das partículas sólidas e água do óleo oriundo da pirólise de raspas de pneu misturadas ao xisto betuminoso.

## CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A estabilidade de emulsões de água em óleo é com frequência atribuída a formação de um filme rígido de compostos orgânicos denominados de asfaltenos em torno das gotículas de água dispersa, e que impedem sua coalescência (SIFERT *et al.*, 1984; NORDLI *et al.*, 1991; SHEU *et al.*, 1992; YARRANTON *et al.*, 2000). Asfaltenos são compostos formados por hidrocarbonetos poliaromáticos ou com anéis aromáticos altamente condensados, com massa molecular variando de 1000 a 10.000 g/mol (Figura 2). Podem conter ainda grupos funcionais, incluindo radicais ácidos e bases, com características hidrofílicas, enquanto a estrutura molecular com cadeias de hidrocarbonetos apresenta característica lipofílica (SPEIGHT, 1994). Com esta configuração o asfalteno pode funcionar como agente surfactante, estabilizando gotículas de água dispersas na fase óleo.

FIGURA 2 - ESTRUTURA DE UMA MOLÉCULA DE ASFALTENO (HIPOTÉTICA) MODIFICADA SPEIGHT E MOSCHOPEDIS

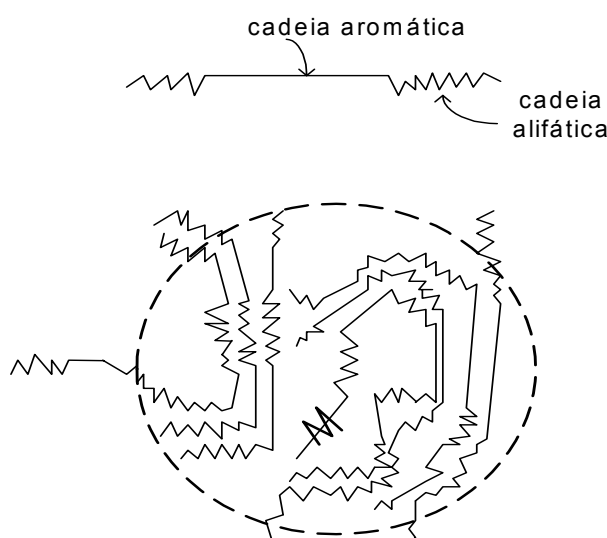


FONTE: (LEE, 1999).

Uma emulsão estável de água em óleo é caracterizada por gotículas com diâmetro entre 1  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , enquanto gotículas de maior diâmetro coalescem facilmente, como mostram imagens obtidas com microscopia eletrônica (MIKULA, 1992).

Moléculas de asfaltenos podem ligar-se entre si (via interação  $\pi$ ) constituindo micelas estabilizadas na fase óleo pela ligação com moléculas de menor massa molecular, mas idêntica complexidade estrutural e que formam em torno da micela uma estrutura com forte interação lipofílica, Figura 3. A formação ou não de tais micelas depende da relação de hidrocarbonetos alifáticos/aromáticos na composição do óleo. Quanto maior a porcentagem de aromáticos presente no óleo mais alta será a dispersão de asfaltenos na forma coloidal (LEONTARITIS e MANSOORI, 1987). Os termos “coloidal” e “micela” apresentam alguma controvérsia na literatura, mas YARRANTON (2000) propõe a definição “colóide” para partículas da ordem de 4,0 nm, embasado nas observações com raio X desenvolvidas por SIROTA (1998).

FIGURA 3 - ESQUEMA DE UMA MICELA HIPOTÉTICA

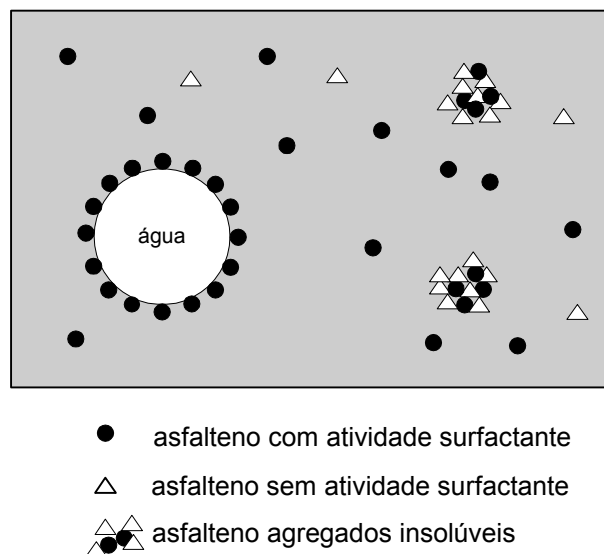


Ambas estruturas, coloidais e micelas, têm a capacidade de estabilizar emulsões de água em óleo desde que suas estruturas lhes permitam adsorverem na superfície da gotícula de água. As moléculas que compreendem aquilo que se

denomina asfaltenos apresentam variações muito grandes em um mesmo óleo, podem ser encontradas ali estruturas que adsorvem na interface água-óleo, e que contém portanto porções hidrofílicas, e outras que não adsorvem, ditas sem atividade surfactante, figura 4. As estruturas que adsorvem na gotícula de água apresentam uma atividade que se assemelha a um surfactante (NORDLI *et al* 1991).

ELEY *et al* (1988) observou que o potencial, para estabilizar emulsão de água em óleo, de uma determinada estrutura de asfalteno torna-se mais intenso na proporção em que as condições da fase óleo se aproximam daquelas que corresponde ao ponto de precipitação do asfalteno. Isto indica uma maior força de adsorção com interface água provocada pelo desequilíbrio do campo de forças moleculares que as mantinha dispersas na fase óleo.

FIGURA 4 - RELAÇÃO DE EQUILÍBRIO ENTRE ASFALTENOS NA EMULSÃO



Outra conclusão interessante (YARRANTON *et al.*, 2000) mostra que, se houver água suficiente na emulsão, praticamente todas as estruturas de asfaltenos ativas como surfactante adsorvem na interface água-óleo, desenvolvendo monocamadas moleculares, que inclusive podem ser descritas segundo uma isoterma de adsorção de Langmuir.

LEE (1999) mostra que não apenas asfaltenos, em concentrações acima de 0,03 g/ml, levam a emulsões água/óleo como também a presença de resinas e graxas. A classificação entre resinas e asfaltenos reside em suas solubilidades: resinas são frações de óleo solúveis em pentano e insolúveis em metanol, enquanto asfaltenos são precipitados por hidrocarbonetos leves como heptano, hexano e pentano. Asfaltenos além de apresentarem maior massa molecular que as resinas são mais polares (FILBY, 1975). Observe-se que a distinção entre ambos é apenas operacional. As graxas e resinas isoladamente não produzem emulsões estáveis: não têm a característica surfactante dos asfaltenos. Porém, em combinação com os asfaltenos atuam como coadjuvantes, estabilizando emulsões em óleos com uma concentração a nível de 0,01 g/ml de asfaltenos. BOBRA *et al.* (1992), sugerem que os asfaltenos, resinas e graxas devem estar na forma de partículas com tamanho submicrômetro para que possam atuar como agentes emulsificantes.

Partículas sólidas têm sido reconhecidas como agentes estabilizadores de emulsões desde muito tempo, com uma faixa muito ampla de aplicação, que passa dos produtos farmacêuticos e agroquímica até a formação de tintas. RAMSDEN (1903) já em 1903, descreveu a presença de membranas constituídas por partículas sólidas envolvendo bolhas de ar como agentes na estabilização de espumas. Em 1907, PICKERING (1907) publicou um trabalho considerado hoje clássico no qual apontava a presença de partículas sólidas com alta molhabilidade pela água como sendo as principais promotoras da alta estabilidade de algumas emulsões de óleo em água então estudadas. Em que pese o pioneirismo de Ramsden, tais emulsões ficaram conhecidas como “Emulsões de Pickering”.

Partículas sólidas dispersas na fase óleo podem portanto potencializar a estabilização de uma emulsão água em óleo, através de sua adsorção direta na interface das gotas de água ou pela adsorção sobre um filme de compostos orgânicos formado na interface e com ação surfactante. Os sólidos assim adsorvidos criam uma barreira fina entre gotículas adjacentes impedindo a coalescência. O conjunto de partículas pode inclusive estruturar-se entre si criando, juntamente com as gotículas de água dispersas, um agregado capaz de alterar de forma significativa

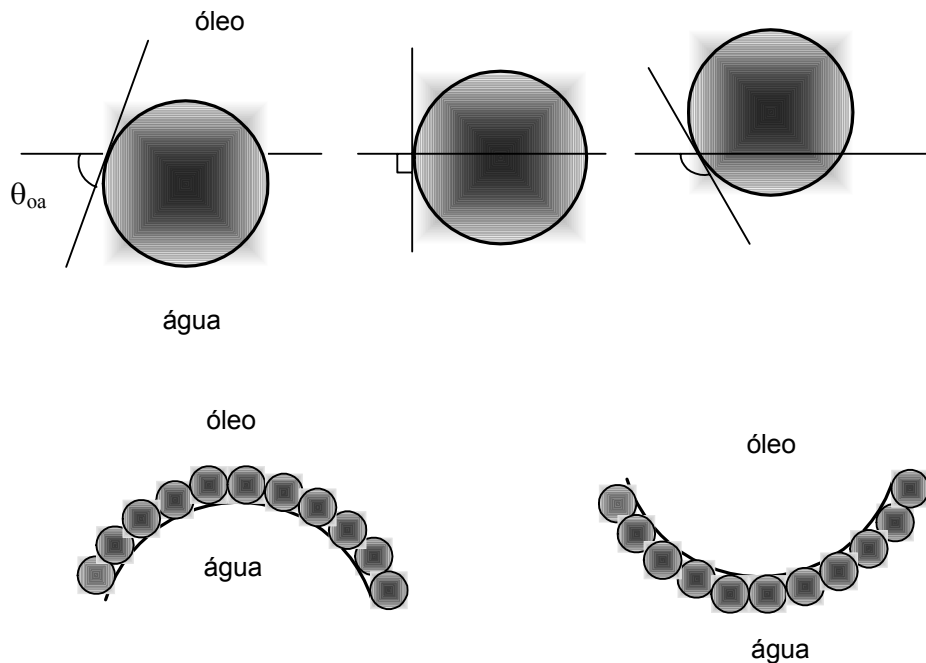
às propriedades físicas do fluido (TAMBE e SHARMA, 1993). O decorrente aumento na viscosidade da emulsão reduz as possibilidades de segregação da água no óleo.

Os mecanismos que levam a estabilidade de emulsões associados a presença de sólidos dependem de um conjunto de fatores como tamanho das partículas, sua forma física e morfologia, concentração e molhabilidade.

Com relação ao tamanho, sólidos capazes de influenciar a estabilidade de emulsões apresentam dimensões do sub-micrômetro até o micrômetro (TAMBE e SHARMA, 1993). BENSEBAA *et al* (2000) e KOTLYAR *et al* (1998) identificaram sólidos de diâmetro de 100 nm a 200 nm como agentes estabilizantes em emulsões de petróleo. É de consenso (TAMBE e SHARMA, 1993) que a estabilidade aumenta com o decréscimo no tamanho da partícula e com o aumento em sua concentração. Na realidade, segundo GELOT *et al* (1884) é o diâmetro da gotícula de água dispersa que se reduz com ambos os parâmetros, promovendo uma maior estabilidade na emulsão. A redução da energia livre de Gibbs com o tamanho das gotículas fornece a base termodinâmica para esta conclusão (LEVINE e SANFORD, 1985).

Conforme discutem em seu excelente trabalho AVEYARD *et al* (2003) no caso de emulsões estabilizadas por partículas sólidas a adsorção das partículas na interface entre fases é fundamental para sua ação e o parâmetro de maior relevância é o ângulo de contato  $\theta_{ao}$  que a partícula faz com a interface. A experiência mostra (FINKLE *et al*, 1923; SCHULMAN e LEJA, 1954) para partículas hidrofílicas com  $\theta_{ao} < 90^\circ$ , a maior parte da superfície da partícula fica imersa na água, como mostra a Figura 5. Para partículas hidrofóbicas com  $\theta_{ao} > 90^\circ$ , a maior parte da superfície fica imersa no óleo. As partículas sólidas adsorvidas apresentam comportamento idêntico aquele verificado em moléculas de surfactantes: as monocamadas de partículas adsorvidas geram tensões que forçam a curvatura da interface de modo que a maior parte de suas superfícies permaneçam no lado externo ou convexo da curva estruturada (Figura 5). Assim partículas hidrofílicas tendem a estabilizar emulsões de óleo em água, enquanto as hidrofóbicas estabilizam emulsões de água em óleo.

FIGURA 5 - ILUSTRAÇÃO DO ÂNGULO FORMADO DE UMA PARTÍCULA SÓLIDA COM A INTERFACE NUMA EMULSÃO



Acima: ângulo formado por uma pequena partícula esférica com a interface óleo-água (medido através da fase aquosa):

- esquerda menor que  $90^\circ$ ;
- centro igual a  $90^\circ$ ;
- direita maior que  $90^\circ$

Abaixo: a provável posição correspondente das partículas com a curvatura da interface. Para  $\theta < 90^\circ$ , os sólidos podem estabilizar emulsões óleo em água (esquerda). Para  $\theta > 90^\circ$ , os sólidos podem estabilizar emulsões água em óleo (direita).

Partículas que apresentam regiões de sua superfície com propriedades distintas podem conter áreas hidrofílicas e regiões hidrofóbicas, assemelhando-se a partículas definidas por Janus (AVEYARD *et al*, 2003). Se o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) resulta próximo do equilíbrio as partículas são anfifílicas e quando adsorvidas em uma interface água-óleo apresentarão um ângulo de contato  $\theta_{ao}$  em torno de  $90^\circ$ . As áreas de imersão neste caso serão aproximadamente iguais.

Assumindo que as partículas são suficientemente pequenas (de diâmetro menor que um micron), de modo que os efeitos da força da gravidade sejam

desprezíveis, a energia necessária para remover uma partícula de raio  $r$  de uma interface água-óleo, com tensão interfacial  $\gamma_{ao}$ , é dado pela equação (LEVINE *et al*, 1989).

$$-\Delta G = \pi r^2 \gamma_{ao} (1 \pm \cos \theta_{ao})^2 \quad (2.1)$$

O sinal do termo  $(\cos \theta_{ao})$  é negativo para remover a partícula para o interior da fase água e positivo para movê-la para a fase óleo. Os valores mais altos de  $\Delta G$  ocorrerão portanto, para  $\theta_{ao}$  em torno de  $90^\circ$ . Na proporção em que o ângulo de contato cresce para além de  $90^\circ$ , ou se reduz, a energia de ligação diminui progressivamente. É evidente que a variação na energia de ligação com a molhabilidade da partícula tem uma influência decisiva na habilidade das partículas adsorvidas em estabilizarem emulsões, por caracterizarem estados de adsorção praticamente irreversíveis, em situações onde a energia de ligação é elevada. Uma rápida inspeção à equação 2.1 mostra que a energia de ligação varia com a área da partícula. Na proporção que a partícula diminui de tamanho, a energia de ligação se reduz rapidamente, de modo que, para partículas muito pequenas, com raio menor que 1 nm, de tamanho comparável com a maior parte das moléculas de surfactante, seu desligamento da interface torna-se muito fácil e assim não atuam de forma eficiente na estabilização de emulsões. A Tabela 2.1 mostra o efeito de algumas partículas sólidas na estabilização de emulsões água em óleo e óleo em água (AVEYARD *et al*, 2003).

A interação partícula-partícula também apresenta influência na estabilidade de emulsões devido à formação de estruturas tridimensionais imersas na fase continua nos entornos de gotículas dispersas (ABEND *et al*, 1998).

Se em lugar de partículas sólidas for empregado um surfactante, o diâmetro médio das gotículas emulsionadas decresce com o aumento da concentração do surfactante, como resultado da redução da tensão superficial, até que uma determinada concentração crítica é atingida, a partir da qual o diâmetro médio das gotículas dispersas mantêm-se constante.

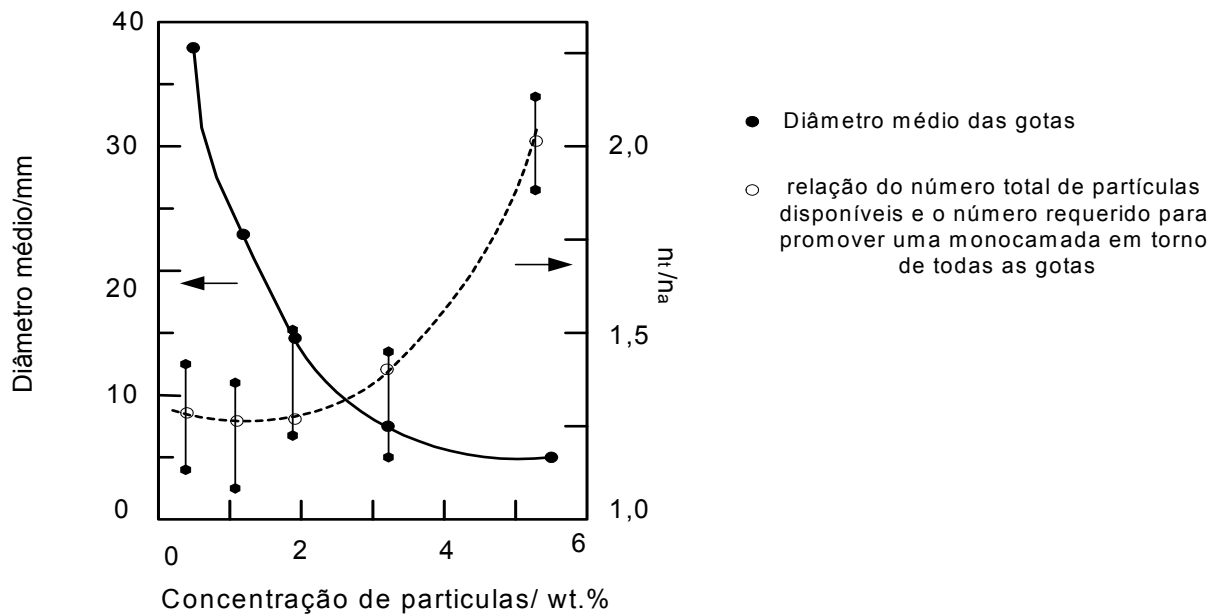
TABELA 2.1 - RELAÇÃO ENTRE DIFERENTES TIPOS DE EMULSÕES E ÂNGULO DE CONTATO PARA DIFERENTES SÓLIDOS

SÓLIDO	ÓLEO	$\theta_{AO} / ^\circ$	TIPO DE EMULSÃO
Sulfato de Bário	Dodecano	0	o/a
	Miristato de isopropila	0	o/a
Carbonato de Cálcio	Dodecano	43	o/a
	Isopropil Miristate	39	o/a
Sílica hidrofílica	Dodecano	38	o/a
	Ciclohexano	37	o/a
	PDMS 50 cS	81	o/a
	Miristato de isopropila undecanol	32	o/a
Sílica parcialmente hidrofóbica	Dodecano	38	o/a
	Dodecano	83	o/a
	Ciclo hexano	87	o/a
Sílica hidrofóbica	Miristato de isopropila undecanol	101	a/o
	Dodecano	110	a/o
	Dodecano	135	a/o
	Ciclo hexano	135	a/o
Betonita para sistemas orgânicos	PDMS 50 cS	172	a/o
	isopropila undecanol	>175	a/o
	Dodecano	151	a/o
	Dodecano	81	a/o
	Miristato de isopropila	96	a/o
Claytone HY(Betonita hidrofóbica)	Dodecano	110	a/o
	Miristato de isopropila	141	a/o
Polietireno	Dodecano	152	a/o
	PDMS 50 cS	175	a/o
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Dodecano	147	a/o
	Miristato de isopropila	175	a/o
	undecano	130	a/o

FONTE: AVEYARD (2003).

A Figura 6, obtida por Binks e Whitby citada por AVEYARD (2003), empregando partículas de sílica, indica um efeito semelhante. Na escala à direita a figura reporta o número total de partículas dispersas no líquido ( $n_t$ ) em função do número de partículas adsorvidas na interface das gotículas dispersas ( $n_a$ ). O número de partículas adsorvidas foi calculado a partir da área de contato das partículas. Emulsões estáveis, mesmo após decorrido um ano de sua preparação, foram então obtidas empregando-se concentrações de sólidos acima de 3% de sólidos em massa, ou seja, acima do que se consideraria a concentração crítica, se em lugar do sólido fosse empregado um agente surfactante químico.

FIGURA 6 - DIÂMETRO MÉDIO DAS GOTAS COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE SÍLICAS HIDROFÓBICAS



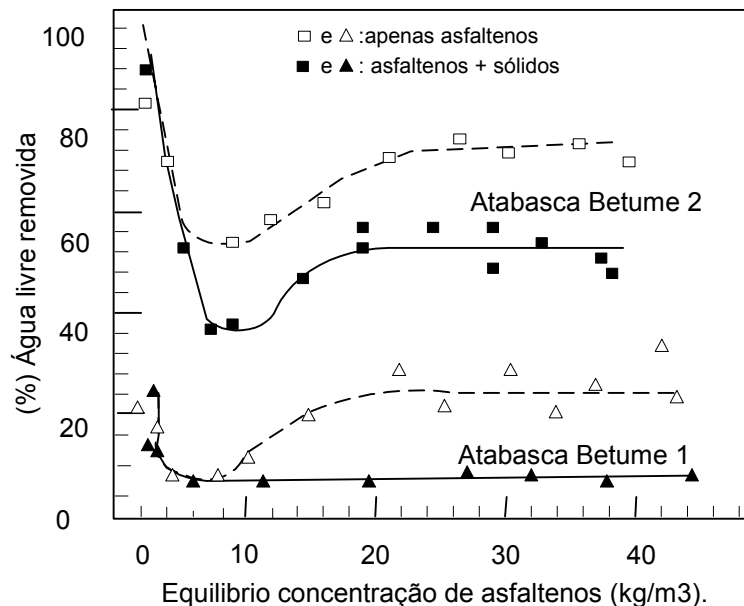
FONTE: AVEYARD (2003).

As análises dos resultados publicados pela literatura, indicam que emulsões de água em óleo podem tanto ser estabilizadas apenas por partículas sólidas como por asfaltenos. Na prática ocorrem situações, como esta que motivou o presente trabalho, onde sólidos podem estar partilhando a interface de gotículas dispersas e interferindo na estabilidade da emulsão.

O trabalho de SZTUKOWSKI e YARRANTON (2005) procura lançar uma luz no sinergismo entre partículas sólidas e asfaltenos quanto à estabilidade das emulsões de água em óleo. Partindo de partículas sólidas e frações de asfaltenos isoladas a partir de óleos pesados, construíram emulsões variando o teor de sólidos e asfaltenos e mesmo gotículas de asfaltenos. Observaram que as partículas sólidas, de diâmetro variando de 50 a 500  $\mu\text{m}$ , competem com os asfaltenos na estruturação da monocamada. As emulsões mais estáveis foram obtidas quando a interface água-óleo tinha 20 a 40% de sua superfície ocupada por sólidos. No

entanto, em todos os experimentos realizados, a mistura de partículas sólidas com asfaltenos mostraram-se sempre mais eficientes do que emulsões estabilizadas apenas com asfaltenos, conforme mostra a Figura 7 abaixo. A mesma figura mostra ainda que o tipo de asfalto interfere na estabilização. Os autores observaram ainda que emulsões de água em óleo podem ser estabilizadas unicamente pela presença de sólidos desde que sua concentração esteja acima de  $1,9 \text{ kg/m}^3$ .

FIGURA 7 – ÁGUA LIVRE REMOVIDA A PARTIR DE EMULSÕES ESTABILIZADAS POR ASFALTENOS APÓS 2 HORAS



Nestas condições os sólidos formam estério-barreiras que impediriam a coalescência das gotículas de água, independente da adsorção na monocamada das interfaces.

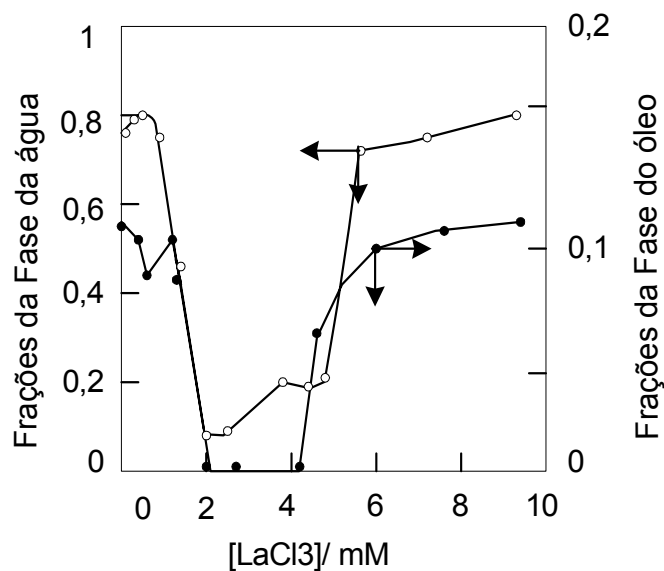
SZTUKOWSKI e YARRANTON (2005), concluem que a localização dos sólidos na emulsão tem conseqüências quanto ao seu tratamento. Se os sólidos ou mesmo asfaltenos estão localizados na interface, o tratamento deverá enfraquecer as forças de coesão, pela introdução de um agente químico capaz de substituir estes constituintes levando à coalescência das gotículas de água. Por outro lado se os sólidos não estão localizados na interface mas sim na fase óleo gerando barreiras

físicas, o tratamento mais adequado seria por a busca de meio que leve à floculação dos sólidos, liberando assim as gotículas de água para a coalescência.

Há evidências (MCLEAN *et al.*, 1997, GAFONOVA e YARRANTON, 2001) de que quando a fase óleo torna-se fortemente parafínica ou aromática a estabilidade das emulsões água em óleo decresce de forma acentuada. Assim, a adição de heptano provoca a floculação dos asfaltenos enquanto a adição de tolueno provoca a floculação dos sólidos.

Desde que a maior parte das partículas coloidais aquosa apresentam algum nível de carga eletrônica, a adição de sais solúveis na água, ou mesmo alteração no pH, pode provocar a coagulação das partículas em flocos, com a conseqüente desestabilização de uma emulsão água-óleo. A Figura 8, obtida por BINKS e LUMSDON (1999) mostra claramente o efeito provocado pela adição de  $\text{LaCl}_3$ .

FIGURA 8 - ESTABILIDADE DE EMULSÃO DE TOLUENO EM ÁGUA, COM 0,5% EM MASSA DE PARTICULAS DE SÍLICA HIDROFÍLICAS, 30 MINUTOS APÓS ADIÇÃO DE  $\text{LaCl}_3$



## CAPITULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. A MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada ao longo de toda a fase experimental deste trabalho e foco principal dos estudos então realizados, foi o óleo obtido pela retortagem conjunta de xisto e pneu, gentilmente fornecido pela unidade da Petrobrás de processamento de xisto estabelecida em São Mateus do Sul, PR (Petrosix). Suas características serão detalhadas abaixo.

### 3.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE XISTO E PNEU

#### a) DENSIDADE

A densidade de todas as amostras de óleo processadas, e de frações separadas foram determinadas a 20<sup>0</sup>C com auxílio de um densímetro automático modelo DMA 4500, que atende às normas ASTM D4052/NBR 14065.

#### b) VISCOSIDADE

A viscosidade da matéria-prima e de frações obtidas foi mensurada utilizando-se um viscosímetro de Hopple. Regularmente eram feitas quatro a cinco medidas em diferentes temperaturas, entre 25<sup>0</sup>C e 60<sup>0</sup>C , e três repetições de modo a se ter dados suficientes para a determinação, por regressão linear, da função que descreve a viscosidade em relação à temperatura. Utilizou-se a equação proposta por ANDRADE (1930).

$$\mu = Ae^{BT} \quad (3-1)$$

Na equação (3-1)  $\mu$  é a viscosidade (Pa.s), A e B são constantes características do fluido e T é a temperatura (<sup>0</sup>C).

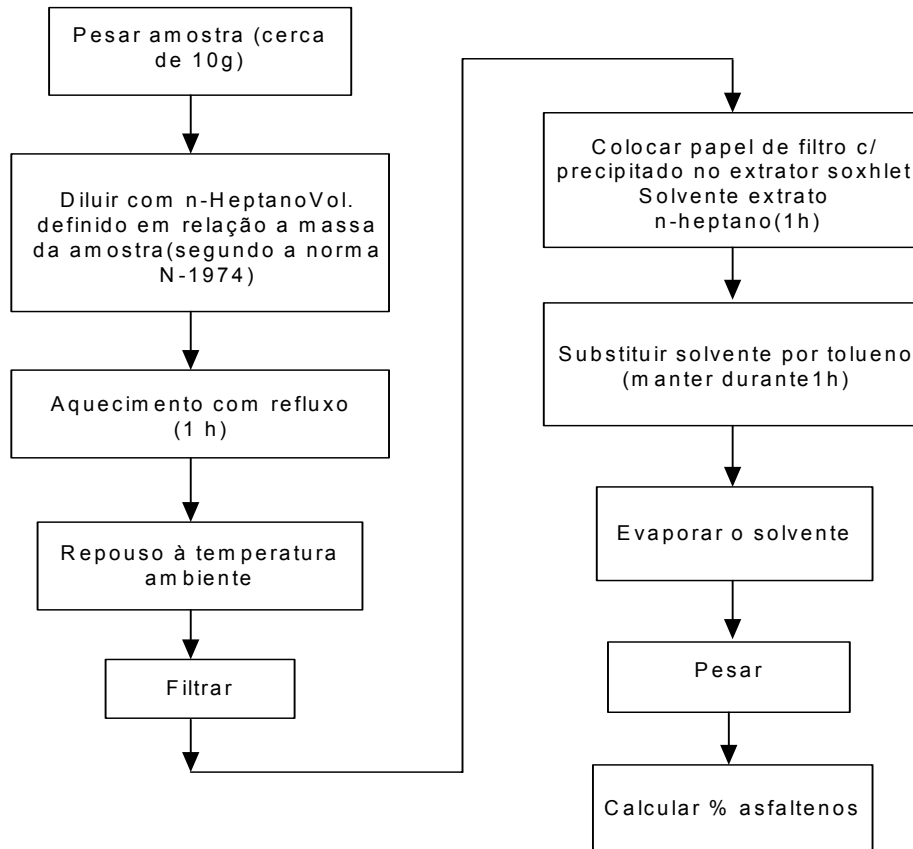
### c) QUANTIFICAÇÃO DE ASFALTENOS

Face à importância que o teor de asfaltenos tem para a compreensão do comportamento da emulsão e sua relação com os sólidos presentes no óleo, quantificou-se os asfaltenos tomando-se como base a norma N-1974 da Petrobrás, porém com algumas alterações para tornar as medidas mais precisas.

A determinação de asfaltenos está baseada no fato de serem estes compostos insolúveis, em hidrocarbonetos de cadeia linear de baixa massa molecular, e solúveis em compostos aromáticos. Como hidrocarboneto linear foi empregado n-heptano (SZTUKOWSKI e YARRANTON, 2005) e como composto aromático o tolueno.

Inicialmente, uma amostra do material a ser analisado é pesada em balão de 500 ml. Adiciona-se então ao balão n-heptano, em uma proporção de 300 ml para 10g de amostra. O balão é posto em ebulição com refluxo por 1h, para diluir o óleo, e em consequência insolubilizar os asfaltenos. O líquido contido no balão é resfriado até a temperatura ambiente e filtrado em papel de filtro quantitativo. O papel de filtro, juntamente com o precipitado coletado, é colocado sob extração em um soxhlet, empregando-se n-heptano como solvente, mantendo-se uma vazão de solvente na faixa de 2 a 4 gotas por segundo, de modo a garantir em torno de 8 ciclos de extração no procedimento. Essa extração garante a retirada do óleo que ficou retido com os asfaltenos no papel de filtro. Em seguida, substitui-se o solvente por tolueno, repetindo-se a operação, de modo a solubilizar e remover completamente os asfaltenos retidos no papel de filtro, restando ali portanto apenas sólidos eventualmente em suspensão na amostra de óleo original. A solução de asfaltenos em tolueno é finalmente evaporada a partir de placas de Petri, previamente pesadas, em estufa a 60°C. O teor de asfaleno é calculado como porcentagem relativa a massa da amostra original.

FIGURA 9 – ESQUEMA DO PROCEDIMENTO PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS ASFALTENOS

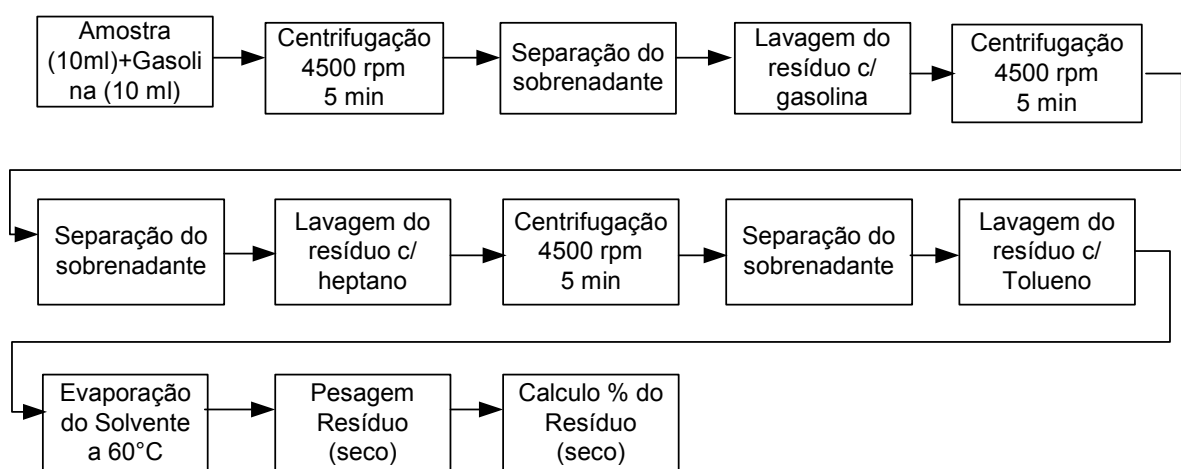


#### d) O TEOR DE SÓLIDOS

O teor de sólidos no óleo foi determinado pesando-se uma amostra, com aproximadamente 10ml de volume, diretamente em um tubo de centrifuga de fundo cônico. Em seguida a amostra era diluída no próprio tubo com aproximadamente igual volume em gasolina comercial, de modo a reduzir a viscosidade do óleo e facilitar a separação do sólido, agitando-se com um bastão de vidro fino, que era lavado cuidadosamente com gasolina recolhida no próprio tubo. A amostra era então centrifugada por 5 min a 4500 rpm. A fase líquida era então drenada por inclinação suave do tubo e a fase sólida depositada no fundo do tubo era lavada com hexano

comercial para retirar resíduos do óleo retidos na fase sólida, e novamente centrifugada. Novamente a fase líquida era removida cuidadosamente pela inclinação do tubo. O sólido era então lavado com tolueno para retirada de resíduos de asfaltenos retidos e a suspensão novamente centrifugada. Após a última operação de lavagem e centrifugação, o solvente era suavemente drenado e o tubo levado a estufa por 12 horas a 60°C para então ser pesado. Tempos maiores de secagem foram testados sem no entanto apresentarem alteração de massa. Lavagens adicionais com os solventes empregados também resultaram em alterações que recaíam dentro da margem de erro observada regularmente nas determinações, que foi de 4,1%.

FIGURA 10 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS



Determinou-se ainda a fração de carbono presente nos sólidos coletados. Para isto, uma massa conhecida de sólidos foi levada a mufla mantida a 800°C por 2 horas. A diferença para massa final observada após a calcinação indica a quantidade de material removida na forma de dióxido de carbono, ou outros voláteis por ventura presentes.

### 3.3 CURVA DE DESTILAÇÃO

A curva de destilação é uma das propriedades mais importante de um óleo ou de uma de suas frações, por permitir a análise consistente de seu fracionamento. Estas curvas são obtidas segundo dois ensaios padronizados: o destilador descrito na norma ASTM D1160 e a coluna para Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV).

O destilador ASTM é constituído de apenas um estágio, sem reciclo. A coluna para determinação de Pontos de Ebulição Verdadeiros é uma coluna de recheio com 15 estágios de separação e alta razão de refluxo: 5:1. Por isso esta coluna é normalmente denominada de “coluna 15:5” (NELSON, 1958).

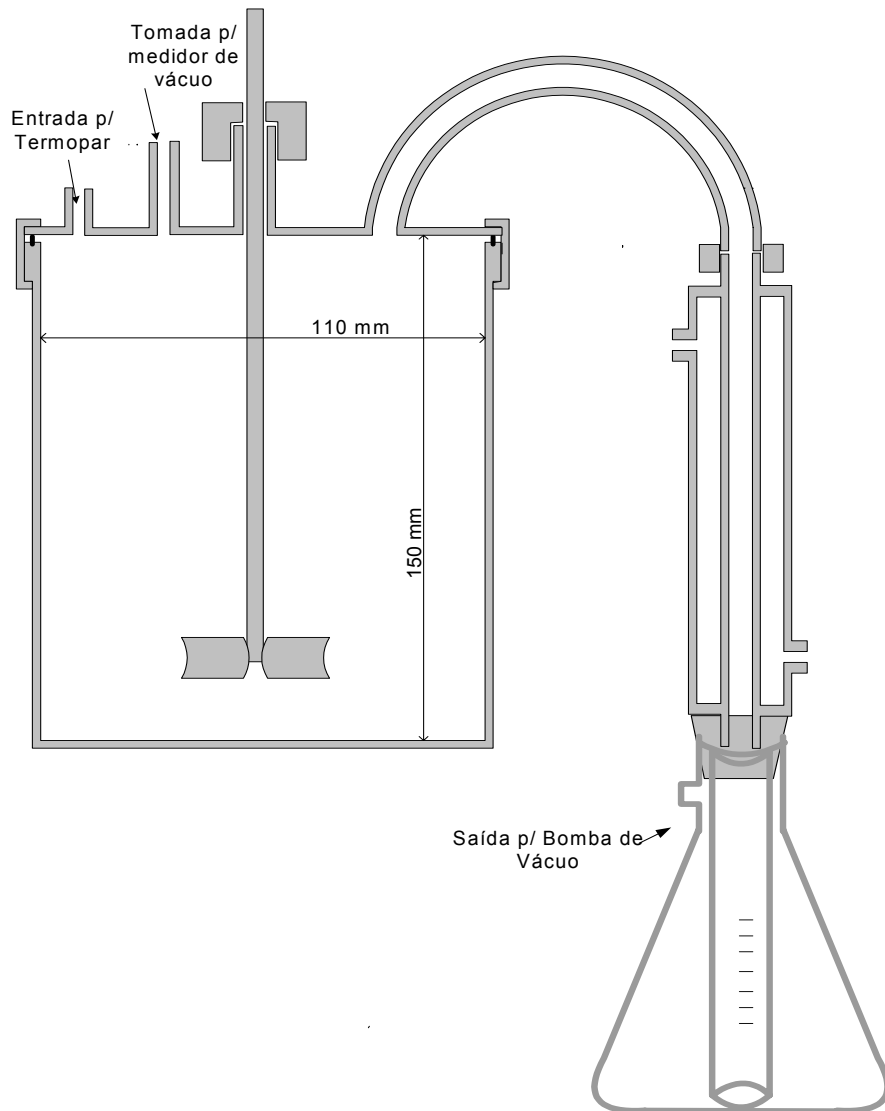
Como não se dispunha de uma coluna no padrão ASTM D1160 (embora o Laboratório disponha de destiladores padronizados segundo as normas ASTM estes operam apenas com frações leves e destilação atmosférica), montou-se um destilador com um único estágio de equilíbrio, capaz de operar a destilação com vácuo. O destilador é constituído por um vaso em aço AISI 304, de volume útil 1,5 l munido de saída para medidor de vácuo, tomada de temperatura por termopar e um condensador, e sistema de agitação, como mostra o esquema da Figura 11.

A saída do condensador era acoplada a um cilindro de vidro graduado (proveta) instalada no interior de um kitazato. A saída lateral do kitazato conectava-se a uma bomba de vácuo. O vácuo empregado nos ensaios variou entre 540 mmHg a 680 mmHg.

Ao longo do trabalho, analisou-se duas diferentes amostras de óleo com características bastante diferenciadas. Uma delas, destilava a 1ª gota a pressão atmosférica, com uma subsequente retirada de considerável fração volumétrica antes de se atingir a temperatura limite de 350° C, a partir da qual se impõe o uso de vácuo para evitar as alterações provocadas por pirólise. Na segunda amostra, apenas parte da água presente no óleo poderia ser destilada a pressão atmosférica.

A agitação foi usada para tornar a temperatura da amostra mais uniforme durante a destilação, impedindo o superaquecimento da película em contato direto com a parede aquecida do vaso, com conseqüente flasheamento de frações de água.

FIGURA 11 - VISTA ESQUEMÁTICA DO DESTILADOR DE ESTÁGIO ÚNICO DE EQUILÍBRIO EMPREGADO NA DETERMINAÇÃO DA CURVA DE PONTOS DE EBULIÇÃO



A ocorrência do flash promovia o arraste de frações de óleo pesado diretamente para o tubo do condensador, inutilizando o ensaio. No entanto, apenas a agitação não tornou a destilação estável e segura como se fazia necessário. Foi necessária a instalação de duas camadas de uma fina tela de aço inoxidável

próximo do topo do frasco, configurando um “demister”, para que se obtivessem dados seguros.

Empregaram-se amostras na faixa de 500ml iniciais. Ao longo do ensaio removiam-se frações do destilado de modo a obtermos volume suficiente, em torno de 5 ml, para determinação das propriedades das frações assim obtidas.

### **3.4 SEPARAÇÃO DE ÁGUA**

A possibilidade de que a água presente no óleo na forma de emulsão estável seja separada modificando-se a estrutura da emulsão pela adição de um solvente adequado ou mesmo de um tensoativo que atue como desemulsificante foi testada, empregando-se para isto o método proposto por SZTUKOWSKI (2005).

O método adota como padrão uma amostra da emulsão sem adição de qualquer agente. Testa apenas a ação da redução de viscosidade pela elevação de temperatura. Uma amostra do óleo é colocada em um tubo de centrifuga de fundo cônico e centrifugada a 4000 rpm por 5 min. Observa-se o volume de água separado. O tubo é levado a banho com temperatura controlada a 60°C. Em intervalos regulares de 2 horas centrifuga-se novamente a amostra, anotando-se a evolução do volume de água separado.

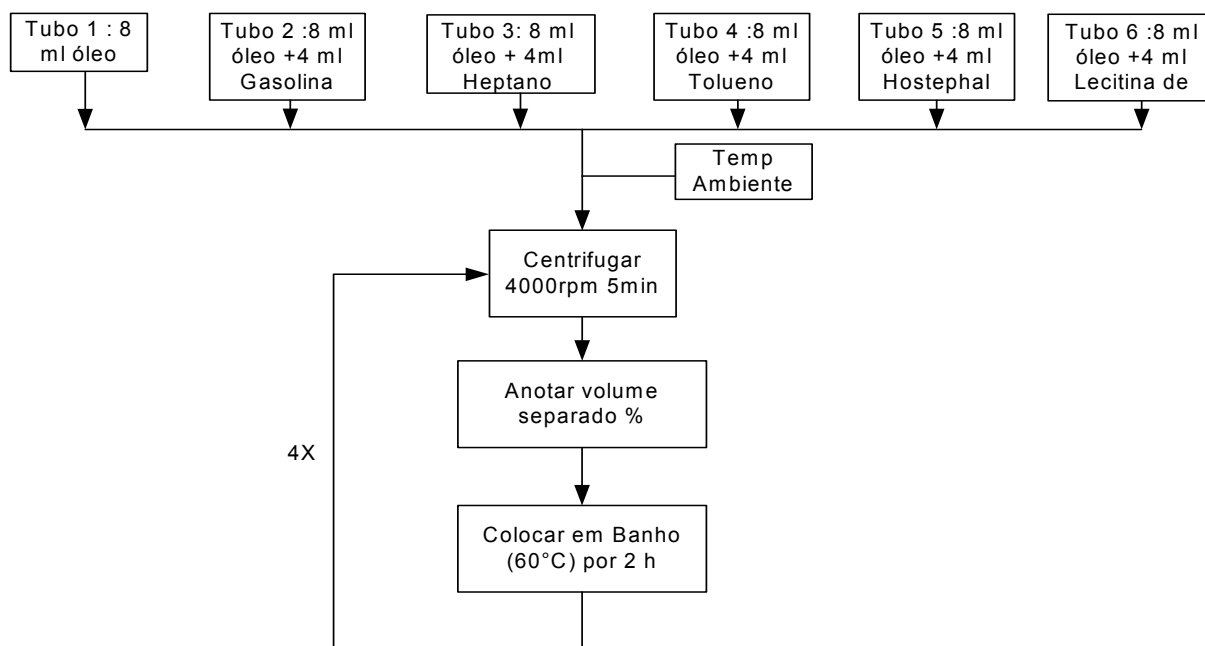
Repete-se o ensaio assim descrito, agora acrescentando um agente modificador das propriedades da emulsão. Compara-se o resultado obtido com aquele da amostra sem qualquer adição.

Testou-se a ação de:

- Solvente aromático (tolueno), que favorece a rediluição de moléculas de asfaltenos eventualmente localizadas na interface das gotículas de água dispersas promovendo-se sua estabilização. Testou-se adição de 50% e 30% em volume para amostra de 8 ml de óleo.

- Solvente alifático (heptano), buscando floccular asfaltenos separando-o do meio e permitindo assim a desestabilização da emulsão. Testou-se adição de 50% e 30% em volume para amostra de 8 ml de óleo.
- Adição de agente tensoativos. Foram testados dois tensoativos: Hostephal 090 fabricado pela Clariant (SP) e lecitina de soja. Hostephal 090 foi empregado na forma de solução a 0,2 % em massa, em água, na proporção de 0,5 ml para 1 ml de amostra de óleo. Neste caso, a água adicionada deve ser considerada no volume total separada na centrifugação. Já a lecitina de soja foi diluída em gasolina também a 0,2% em massa e empregada na mesma proporção que o Hostephal.

FIGURA 12 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO PARA A SEPARAÇÃO DE ÁGUA



### 3.5 EXTRAÇÃO DE FRAÇÕES LEVES DO RESÍDUO DE VÁCUO

A operação de extração é costumeiramente empregada na indústria do petróleo como um eficiente método empregado para recuperar frações com potencial comercial e bom valor agregado a partir do resíduo de vácuo. No presente trabalho é a separação da fração sólida retida no resíduo de vácuo, obtido pela evaporação do

óleo de xisto. Na indústria do petróleo empregam-se solventes alifáticos leves, como propano e pentano, embora haja um esforço de pesquisa e desenvolvimento atual (GRAY, 1994) para o uso de nafta leve da faixa da gasolina como solvente, tornando a operação mais econômica.

Testou-se a gasolina comercial como solvente. O resíduo obtido da destilação sob vácuo, nos ensaios para o levantamento das curvas de ponto de ebulição, conforme descrito no item (3.3), retêm obviamente todo o sólido contido no óleo original. O posterior emprego de frações deste resíduo passa necessariamente pela separação de sólidos. Para isso uma amostra de resíduo era pesada em um erlemayer 250 ml, com massa na faixa de 10 g, à qual acrescentávamos gasolina comercial. Foram feitos ensaios empregando-se solvente na proporção de 3:1, 2:1, 1:1 em massa.

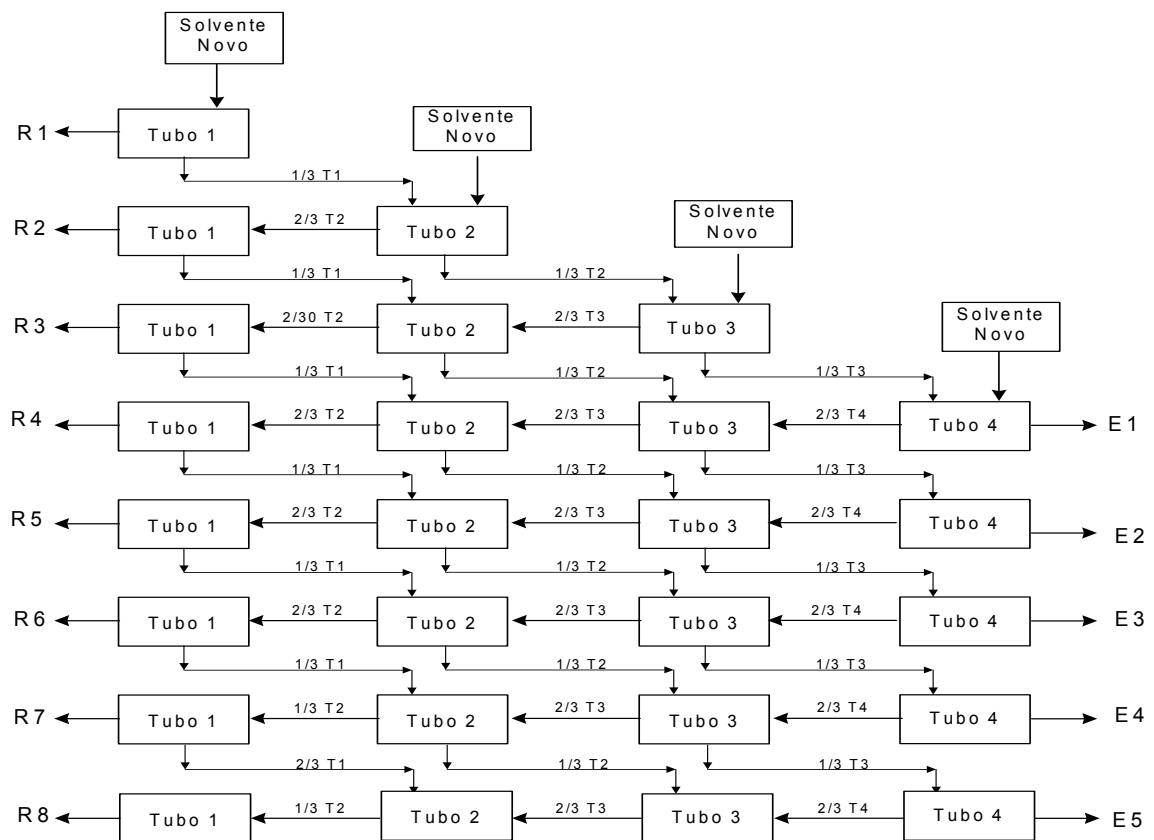
As amostras com o solvente eram aquecidas a temperatura de 60° C, sob vigorosa agitação para completa diluição. Em seguida resfriava-se, passava-se a amostra para um tubo de centrífuga e centrifugava-se a 4500 rpm por 5 min. A fração líquida sobrenadante era separada cuidadosamente acrescentando-se então uma nova porção de solvente ao resíduo retido no fundo do tubo, agitando-se de modo a lavar o resíduo. O conjunto era então novamente centrifugado, a operação de lavagem foi sempre repetida por duas vezes. A massa do tubo com o resíduo era determinado ao término de cada ciclo de centrifugação após a remoção do solvente sobrenadante, de modo a determina-se a massa densa retida.

Pensando em uma operação industrial de extração na qual há fluxos no interior do extrator regularmente em contra-corrente estágio a estágio, simulou-se também a operação de extração em contra-corrente com sucessivos estágios de equilíbrio, segundo a metodologia descrita por TREYBAL (1968).

Empregou-se quatro tubos graduados de volume 100 ml, numerados de um a quatro, representando quatro estágios de equilíbrio, mantidos em banho a temperatura constante de 60°C. Ao tubo 1 alimentava-se o resíduo diluído com o extrato retirado do tubo 2 representado pelos 2/3 superiores do volume total do tubo 2, previamente diluídos em balão sobre refluxo por 5 min. O tubo era então mantido em repouso em banho a 60°C por 30 min. O extrato (2/3 do volume superior do tubo) era retirado como produto final, enquanto o refinado (1/3 inferior do volume contido

no tubo) passa para o estágio 2 recebendo o extrato do estágio 3 ( $2/3$  do volume superior do tubo 3), ver Figura 10 . Todas as re-diluições foram feitas misturando-se as partes em balão sob refluxo por 5 min, para garantir a perfeita integração entre fases. A operação repetia-se de modo que o ciclo completo considera-se ao menos duas novas alimentações com o conjunto de tubos já em equilíbrio. Observe que na partida o sistema opera de modo transiente pois as concentrações em cada tubo não se estabeleceram ainda segundo a configuração final.

FIGURA 13 - ESQUEMA DA ROTINA UTILIZADA NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO



### 3.6 OPERAÇÃO DE FILTRAÇÃO

A operação de filtração está sendo empregada atualmente na unidade da Petrobrás que opera a pirólise de pneus usados, na separação das partículas de carbono arrastadas. No entanto, face ao volume de óleo produzido e à necessidade

de se empregar auxiliar de filtração para retenção destas partículas o processo torna-se caro. Por outro lado, a filtração apenas do resíduo da destilação a vácuo diluído com um solvente adequado pode ser consideravelmente mais simples do ponto de vista da energia empregada, ou mesmo da quantidade de auxiliar de filtração despendido.

A equação que representa o escoamento do fluido através do meio poroso, representado pela torta depositado sobre o meio filtrante, estabelece uma relação entre a vazão de fluido que atravessa a torta em qualquer instante e a diferença de pressão provocada pela perda de carga no leito (McCABE, SMITH E HARRIOTT, 1993):

$$\frac{dt}{dV} = K_c V + \frac{1}{q_0} \quad (3.2)$$

O parâmetro  $K_c$  é definido como:

$$K_c = \frac{\mu c \alpha}{A^2 \Delta p} \quad (3.3)$$

Nas duas equações acima as variáveis são:

V: volume de filtrado ( $m^3$ )

t: tempo (s)

c: concentração inicial de sólidos no filtrado ( $kg/m^3$ )

$q_0 = (dV/dt)_0$ : vazão de filtrado no instante  $t=0$  ( $m^3/s$ )

A: área de filtração ( $m^2$ )

$\Delta p$ : queda de pressão verificada pelo fluido ao atravessar a torta (Pa)

$\mu$ : viscosidade do fluido (Pa.s)

$\alpha$ : resistência específica da torta (m/kg)

A equação (3.3), pode ser integrada considerando-se que o parâmetro  $K_c$  seja constante:

$$\frac{t}{V} = \left( \frac{K_c}{2} \right) V + \frac{1}{q_0} \quad (3.4)$$

Para que o termo  $K_c$  seja efetivamente constante a resistência específica do leito  $\alpha$  deve ser constante ao longo de todo processo de filtração. Uma torta que efetivamente apresenta a resistência específica constante é denominada de *incompressível*. É evidente que uma torta incompressível somente pode ser estruturada por um sistema constituído de sólidos cristalinos, ou mesmo de partículas sólidas rígidas.

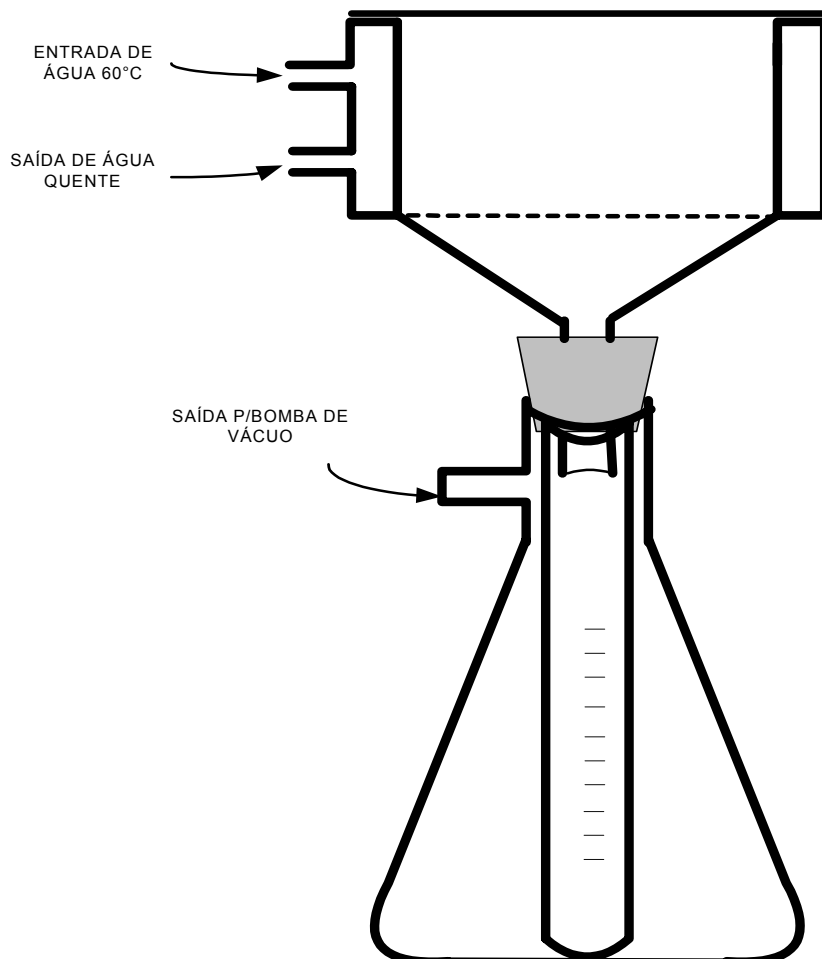
A determinação dos parâmetros constantes da equação (3.4) passa por um ensaio onde um determinado volume de fluido é filtrado, mantendo-se a diferença de pressão na torta constante. O volume  $V$  de filtrado é mensurado ao longo do tempo. Um gráfico reportando  $(t/V)$  em relação ao volume de filtrado ( $V$ ) permite a análise da operação. Resultando uma reta de inclinação  $(K_c/2)$ , tem-se uma torta incompressível. Uma função diferente da reta indica uma torta compressível, com resistência específica variável ao longo da operação. A equação (3.4) pode ser mesmo assim ser empregada, considerando-se um intervalo de tempo suficientemente curto entre uma medida e outra de volume, de modo que a resistência específica varie pouco.

Os ensaios de filtração foram realizados empregando-se um filtro cilíndrico construído em aço AISI 304, de diâmetro 72 mm, com área de filtração  $0,00407 \text{ m}^2$ , munido de uma camisa de aquecimento que permite a filtração com temperatura controlada, ver Figura 14. A camisa de aquecimento é conectada a um banho termostaticado, com controle de temperatura oferecendo precisão  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . O meio filtrante empregado foi papel de filtro quantitativo.

A amostra de óleo era aquecida no mesmo banho termostaticado empregado para o aquecimento do filtro por 30 min, em seguida era vertida no filtro. O tubo de descarga do filtro era conectado a um tubo de vidro graduado, disposto no interior de um kitazato. Imediatamente após o preenchimento do filtro a saída do kitazato era conectada a uma bomba de vácuo que estabelecia uma diferença de pressão entre a descarga do filtro e a atmosfera. O volume de filtrado era então determinado ao longo do tempo, acompanhando-se o volume coletado no tubo graduado. O cronômetro era acionado na primeira gota de filtrado, o que correspondia praticamente ao instante em que a bomba de vácuo era conectada.

Foram realizados ensaios com resíduo de destilação a vácuo diluído com gasolina comercial nas proporções 1:1, 2:1 e 3:1 em massa, operando-se o sistema com uma mesma diferença de pressão. Três outros ensaios com diferentes valores para pressão diferencial foram realizados com diluição 2:1 de modo a se levantar valores suficientes para análise da variação da resistência específica da torta com a pressão diferencial empregada.

FIGURA 14 - VISTA ESQUEMÁTICA DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA FILTRAÇÃO



## CAPITULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 4.1 AS PROPRIEDADES DA MATÉRIA-PRIMA

O trabalho foi desenvolvido a partir de duas amostras de óleo proveniente da retortagem simultânea de pneus e xisto, que serão denominadas “amostras a e b”. Os valores médios encontrados para densidade, teor de sólidos e viscosidade são mostrados abaixo.

TABELA 4.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS DAS AMOSTRAS DE ÓLEO OBTIDO NA RETORTAGEM DE PNEU E XISTO (AMOSTRAS A E B)

AMOSTRA	D <sub>20°C</sub> G/CM <sup>3</sup>	°API	TEOR SÓLIDOS TOTAIS (% MASSA)	TEOR DE ASFALTENOS (% MASSA)	CARBONO SÓLIDOS TOTAIS (% MASSA)
A	1,03206	5,6	22,93	-	34,3
B	1,1250	-5,72	23,59	1,52	26,0

O teor de sólidos que aparece na Tabela 4.1 é a média aritmética de 6 determinações, cujos valores aparecem na Tabela 4.2. Para a amostra A verifica-se um erro máximo de 4,1%, relativo ao valor médio, enquanto para a amostra B, observar-se um desvio máximo em relação à média de 3,5%.

TABELA 4.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS (AMOSTRAS A E B)

AMOSTRA	% TEOR DE SÓLIDOS	% ERRO	AMOSTRA	% TEOR DE SÓLIDOS	% ERRO
A	21,99	4,1	B	22,77	3,5
A	23,47	2,3	B	23,87	1,1
A	22,96	0,1	B	24,16	2,4
A	23,49	2,4	B	23,36	0,9
A	23,28	1,5	B	23,51	0,3
A	22,42	2,2	B	23,89	1,2

Para a determinação do teor de carbono, foram feitos ensaios onde os sólidos totais foram levados a mufla para remoção de carbono e produtos orgânicos ali retidos. Os resultados encontram-se na Tabela 4.3 onde se pode observar que dos sólidos totais contidos no óleo, a fração que compreende partículas de carbono e mesmo moléculas orgânicas de alta massa molecular ou participantes da estrutura inorgânica de partículas de xisto fica na faixa entre 25% a 36% em massa.

TABELA 4.3 - TEOR DE CARBONO NOS SÓLIDOS TOTAIS

AMOSTRA A	% CARBONO	% ERRO	AMOSTRA B	% CARBONO	% ERRO
1	34,74	1,1	1	25,73	1,0
2	31,58	8,0	2	26,14	0,4
3	36,76	6,9	3	26,17	0,6

A Tabela 4.4 coleciona os valores obtidos nas determinações do teor de asfaltenos. Em que pese ser o óleo obtido na retortagem classificado como um óleo “pesado” (observar o reduzido valor de °API), o teor de asfaleno é muito baixo, mostrando um valor médio de 1,52 (Tabela 4.1), com um desvio máximo de 4,6% em torno da média. Pode-se concluir que, por se tratar de um produto de pirólise, uma parcela considerável das estruturas moleculares mais complexas sofreram craqueamento térmico, de modo a liberar os produtos da estrutura que compreende a matriz orgânica aprisionada na rocha do xisto betuminoso, reduzindo-as a moléculas mais simples, solúveis em solventes leves alifáticos. Deste modo pode-se aventar a hipótese de que a estabilização da emulsão das gotículas de água no óleo tenha como responsável principal a presença de partículas sólidas, de granulometria muito pequena, com características hidrofóbicas, e em concentração suficiente alta para estabelecer uma barreira física que dificulta a coalescência das gotículas dispersas, como aquelas que constitui o negro de fumo presentes na borracha.

TABELA 4.4 - TEOR DE ASFALTENOS NA AMOSTRA B

AMOSTRA B	% ASFALTENOS	VALOR MÉDIO	% ERRO
1	1,45	1,52	4,6
2	1,59	1,52	4,6
3	1,51	1,52	0,6
4	1,55	1,52	1,9

Empregou-se a Equação de Andrade (Equação 3.1) para descrever a variação da viscosidade das amostras de óleo em relação à temperatura. Foram realizadas 5 determinações em diferentes temperaturas, com amostras de óleo centrifugadas para a remoção da fase sólida presente – o viscosímetro empregado não permitia a determinação da viscosidade em amostras contendo sólidos. A regressão linear dos valores obtidos permite a determinação dos parâmetros a e b constantes da Tabela 4.5. A Tabela 4.6 mostra os valores de viscosidade determinados. A Figura 15 mostra as correlações obtidas. Observa-se que a diferença da viscosidade se deve ao fato das partículas sólidas presentes no óleo.

TABELA 4.5 - PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE ANDRADE PARA A VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS DE ÓLEO

AMOSTRA	a	b
A	26565	-0,0563
B	358261	-0,0696

A Equação obtida para a viscosidade da Amostra A:

$$\mu = 26565 * e^{-0,0563 T} \text{ com } R^2 = 0,971$$

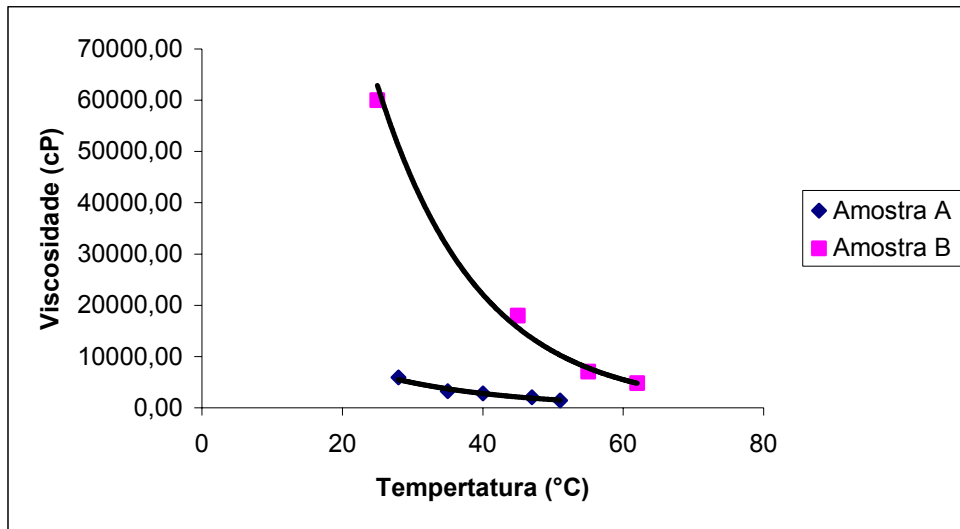
e a Equação para amostra B :

$$\mu = 358261 * e^{-0,0696 T} \text{ com } R^2 = 0,9915$$

TABELA 4.6 - VALORES OBTIDOS PARA A VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS DE ÓLEO

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cP)	AMOSTRA B	TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cP)
A	28	5906,00	B	25	60000
A	35	3238,00	B	35	18000
A	40	2835,00	B	45	7050
A	47	2052,00	B	62	4800
A	51	1452,00			

FIGURA 15 - VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS A E B



## 4.2 SEPARAÇÃO DE ÁGUA

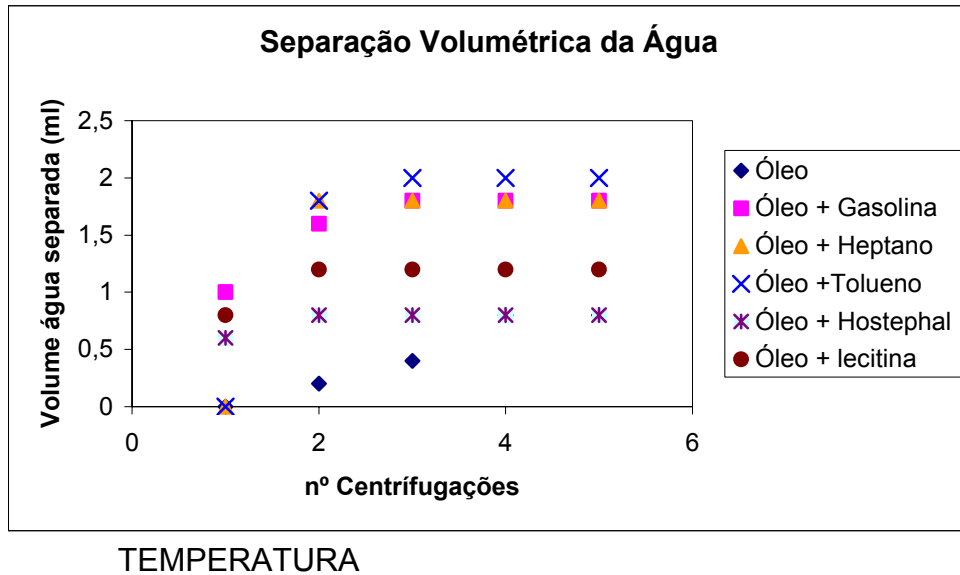
O óleo resultante da retortagem de xisto e pneu contém, como já dito anteriormente, partículas sólidas (negro de fumo e partículas de xisto) em suspensão e água emulsionada. Na proposta original do trabalho, era interessante para o processo tanto a remoção por floculação dos sólidos como a coalescência e separação da água. No início do trabalho tentou-se separar uma das fases, ou mesmo ambas, utilizando-se os métodos tradicionais para isto: o uso de agentes químicos que modifiquem a relação de forças entre as fases, e ações que alterem a viscosidade da emulsão favorecendo assim ao menos a coalescência da água.

Conforme descrito no Capítulo 3, empregou-se gasolina e heptano como solventes, procurando flocular os asfaltenos presentes e junto com eles as partículas sólidas. Isto poderia facilitar a coalescência da água, separando-a. E o tolueno buscando dispersar os asfaltenos na fase óleo, liberando as gotículas de água para a coalescência. Ensaio foram feitos também com agentes desemulsionantes: lecitina de soja e Hostephthal. Os valores obtidos aparecem na Tabela 4.7, e a Figura 16 mostra-os graficamente.

TABELA 4.7 - VALORES DE ÁGUA OBTIDOS PELA CENTRIFUGAÇÃO DO ÓLEO

VOLUME DE ÁGUA SEPARADA ( %V/V)					
Amostra +Solvente	1ª Centrifugação T Amb	2ª Centrifugação T=60 °C	3ª Centrifugação T=60 °C	4ª Centrifugação T=60 °C	5ª Centrifugação T=60 °C
óleo	0	0,2	0,4	0,8	0,8
óleo+Gasolina	1	1,6	1,8	1,8	1,8
óleo+heptano	0	1,8	1,8	1,8	1,8
óleo+tolueno	0	1,8	2,0	2,0	2,0
Óleo+Hostephthal	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8
Óleo+ Lecitina	0,8	1,2	1,2	1,2	1,2

FIGURA 16 - SEPARAÇÃO DA ÁGUA POR CENTRIFUGAÇÃO E ELEVAÇÃO DA



Observando-se a Figura 16, conclui-se que o óleo em sua forma original, quando centrifugado na temperatura ambiente e sem nenhum aditivo não separa água. O mesmo ocorre com óleo diluído com tolueno e n-heptano. Porém, diluído com gasolina, Hostephal e Lecitina de Soja, mesmo na temperatura ambiente já ocorre separação.

Com o aquecimento 60°C durante 2 horas, observa-se que o óleo apresenta uma separação incipiente de água, que progride até um valor em torno de 0,8 ml, na escala do tubo empregado. Observar que a escala aqui é meramente comparativa, não podendo inclusive ser convertida em porcentagem do volume total ensaiado, em virtude da presença da fase sólida que se separa juntamente com a água na centrifugação.

Este efeito mostra que a coalescência de gotículas de água favorecida pela redução de viscosidade acontece porém, não é um fator decisivo. O óleo diluído com heptano ou com tolueno apresenta na segunda centrifugação uma separação de 1,8 ml, culminando com uma separação na faixa de 2 ml. A diluição com gasolina acompanha este resultado final. Embora a diluição seja de apenas 0,5 ml para 1 ml de óleo o efeito é decisivo. Como é igual para todos os solventes empregados,

conclui-se que o efeito não está propriamente na dispersão ou floculação de asfaltenos, mas sim na redução de viscosidade obtida, e na redução de concentração de partículas de carbono.

O emprego de desemulsificante não apresentou a mesma eficiência: embora já ocorra separação de água a temperatura ambiente, ao término do procedimento o volume de água separado fica próximo da metade do que se obtém pela ação de solvente. Na realidade, a coalescência da água facilitada pela ação de desemulsificantes pode ser melhorada, estendendo-se o leque de opções e verificando a ação diferenciada das várias classes funcionais que compõe a formulação dos desemulsificantes industriais. Isto poderá ser tema para trabalhos específicos na área.

#### **4.3 CURVA DE DESTILAÇÃO.**

A curva de destilação foi levantada para ambas as amostras de óleo, que serviram como matéria-prima no desenvolvimento do presente trabalho. No entanto a metodologia seguida não foi a mesma da amostra A para a amostra B.

Na amostra A o equipamento empregado nos ensaios finais ainda não havia sido construído e empregou-se um equipamento similar, porém com um vaso de vidro como recipiente para destilação. Isto impediu o uso de um agitador e um *demister*. A falta destes dois acessórios tornava a operação de difícil controle na faixa em que a água destilava, em razão da ocorrência de freqüentes *flashes*, provocados pela coalescência das gotículas de água e seu abrupto contato com a superfície aquecida do vaso. O *flash* arrastava grandes quantidades de óleo e sólidos para o condensador, inutilizando o ensaio. Foram estas observações que levaram ao projeto do equipamento apresentado na Figura 11. Mesmo assim duas curvas de destilação foram levantadas para a amostra A, separando-se previamente a água por centrifugação e devolvendo-se a fração de sólidos ao óleo original. As Tabelas 4.8 e 4.9 mostram os resultados obtidos. Além dos valores coletados ao longo dos ensaios, apresentam-se as temperaturas determinadas na faixa de

TABELA 4.8 – DADOS DA CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA A1

N	T °C	T <sub>CORRIGIDA</sub> °C	%VOL	%VOL ACUM	% ACUM <sup>M</sup>	d (g/cm <sup>3</sup> )	° API	P(mmHg)
1	95	95	2,98	2,98	7,15	0,9536	16,8757	689
2	100	100	0,99	3,97	8,86	0,8864	28,1236	689
3	215	215	0,99	4,96	11,08	0,8861	28,1813	689
4	245	245	0,99	5,95	13,30	0,8864	28,1218	689
5	255	255	1,98	7,94	17,85	0,8923	27,0700	689
6	265	265	1,98	9,92	22,50	0,8998	25,7449	689
7	284	284	6,94	16,87	38,47	0,9052	24,8052	689
8	293	293	5,95	22,82	52,17	0,9073	24,4503	689
9	302	302	32,74	55,56	128,15	0,9153	23,0789	689
Vácuo = 683 mmHg								
10	200	360	2,22	57,78	135,39	0,9298	20,6718	6
11	209	373	2,22	60,00	148,17	0,9799	12,8951	6
12	237	396	2,22	62,22	154,67	0,9864	11,9509	6

OBS. – O volume da amostra de óleo sem água = 250 ml (retirada por centrifugação);  
 Massa do óleo= 257,55 g; Massa resíduo do resíduo evaporado = 103,37 g; % resíduo (massa)= 40,1.

FIGURA 17 - CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA A1

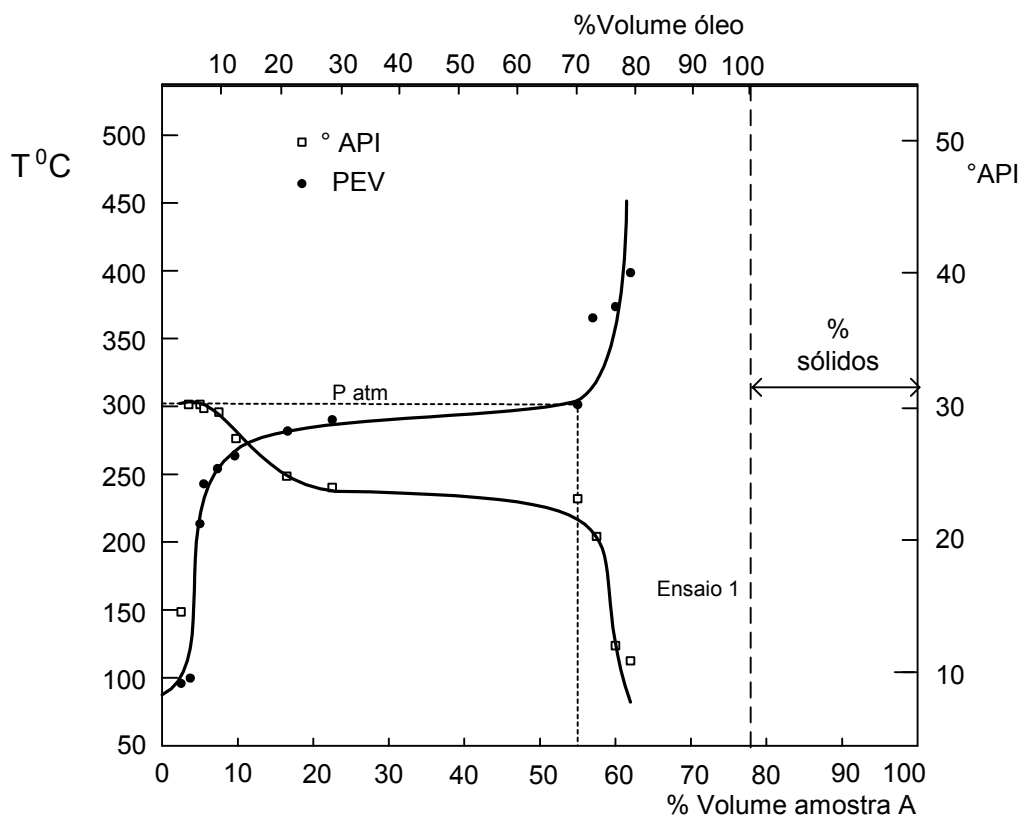


TABELA 4.9 - DADOS DA CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA A2

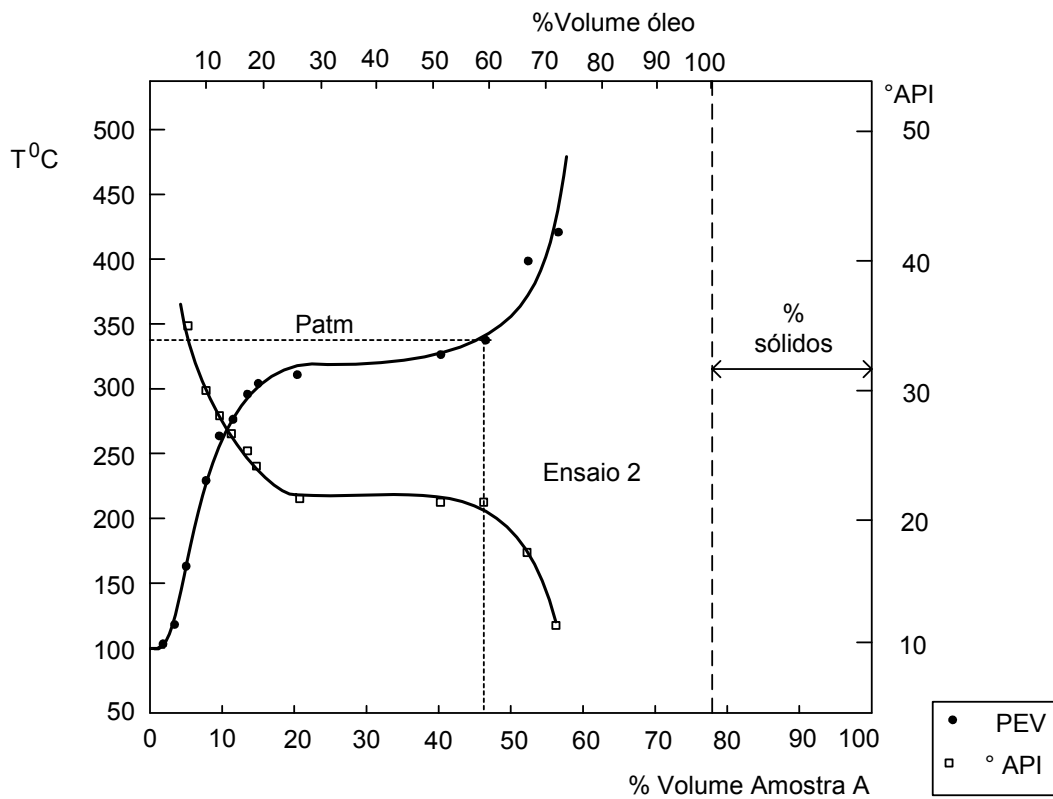
N	T °C	TCORRIGIDA °C	%VOL	%VOL ACUM	% MASSA ACUM	d (g/cm <sup>3</sup> )	° API	P(mmHg)
1	93	93	2,14	2,14	2,08	1	10,00	678
2	108	108	1,43	3,57	3,30	0,8764	29,94	678
3	149	149	1,43	5,00	4,47	0,8472	35,51	678
4	234	234	2,14	7,14	6,29	0,8761	30,00	678
5	244	244	2,14	9,29	8,14	0,8896	27,55	678
6	265	265	2,14	11,43	10,01	0,8949	26,60	678
7	284	284	2,14	13,57	11,88	0,9009	25,56	678
8	292	292	2,14	15,71	13,76	0,9052	24,80	678
9	298	298	4,43	20,14	17,70	0,9160	22,97	678
10	315	315	20,71	40,86	36,14	0,9167	22,86	678
11	322	322	5,89	46,74	41,36	0,9130	23,48	678

Vácuo = 667 mmHg

12	234	453,2	5,71	52,46	46,62	0,94934	17,55	11
13	253	487,4	4,00	56,46	50,44	0,98211	12,58	11

OBS. – O volume da amostra de óleo sem água = 350 ml (retirada por centrifugação); Massa do óleo= 360,5 g; Massa resíduo do resíduo evaporado = 147 g; % resíduo (massa)= 40,77

FIGURA 18 - CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA A2



operação em que a destilação foi feita sob vácuo, convertidas para destilação à pressão de 760 mmHg, empregando-se para isto as cartas de Maxwell e Bonnell (MAXWELL E BONNELL,1955). As Figuras 17 e 18 traduzem os resultados para a forma gráfica, com as temperaturas de saturação expressas a 760 mmHg. As curvas ali desenhadas exprimem apenas a evolução da destilação: não são expressões matemáticas do fenômeno.

Nas Figuras pode-se observar que o resíduo de vácuo representa aproximadamente 50% em volume do óleo original, compreendendo todo o sólido residual retido, e em torno de 30% do volume inicial considerando-se apenas o óleo presente, descontado o volume ocupado pelo sólido. Na destilação sob vácuo separam-se aproximadamente 10% em volume da amostra inicial. O ensaio 2 mostra que a primeira fração destilada, correspondente aos 10% iniciais em volume, separam um óleo com 28,8 °API (valor médio da fração), que pode ser comparado a um petróleo de densidade mediana. A fração seguinte, que compreende a faixa entre 10% a 50% em volume, retirada ainda à pressão atmosférica, apresenta uma densidade correspondente a 25,5 °API, portanto com uma pequena variação de densidade em relação a fração inicial. Do ponto de vista da densidade a fração destilada à pressão atmosférica tem as características de um petróleo sintético mediano, com baixo teor de asfaltenos como se observou anteriormente. A fração retirada sob vácuo, como não poderia deixar de ser, tem uma densidade elevada (17,6 °API).

A matéria prima que se denominou *amostra B*, foi destilada já no equipamento especialmente desenhado para isto. Dois ensaios iniciais, B1 e B2, foram realizados apenas para ajustes na operação: o *flash* de água continuava sendo um problema, o que foi contornado com a instalação de um *demister* adequado. Além disto, o óleo em contato com o fundo do vaso aquecido coqueificava. Passou-se então a empregar a agitação do fluido no vaso. O ensaio B3 é o que se considera definitivo: ambos os problemas foram então contornados. Mesmo assim reportam-se os resultados obtidos nos ensaios B1 e B2 por apresentarem valores comparativos interessantes. As Tabelas 4.10 e 4.11 reportam estes valores, descritos nas Figuras 19 e 20. O ensaio final tem seus valores postos na Tabela 4.12 e transcritos na Figura 21.

TABELA 4.10 - DADOS PARA CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA B1

N	T <sub>REAL</sub> °C	T <sub>CORRIGIDA</sub> °C	%Vol	%Vol Acum	P(mmHg)
1	99	99	20,40	20,40	685
2	105	105	4,18	24,59	685
3	117	117	0,50	25,09	685
Vácuo = 615 mmHg					
4	221	310	1,34	26,43	70
5	230	316	0,33	26,76	70
6	235	321	0,50	27,26	70
7	240	327	0,67	27,93	70
8	245	335	1,00	28,93	70
9	250	343	0,67	29,60	70
10	255	354	1,00	30,61	70
11	260	357	1,00	31,61	70
12	265	360	0,84	32,45	70
13	270	368	1,00	33,45	70
14	281	379	2,51	35,96	70
15	297	396	1,00	36,96	70
16	305	404	1,34	38,30	70
17	315	416	2,17	40,47	70
18	325	421	3,68	44,15	70
19	350	454	3,18	47,33	70

NOTA : O volume da amostra de óleo original foi de 597,91 ml. Massa = 672,5 g.  
 Densidade do óleo= 1,125 g/cm<sup>3</sup>. Temperatura da 1ª gota = 98°C  
 Pressão atmosférica = 683 mmHg; Pvácuo = 615 mmHg

TABELA 4.11 - DADOS DA CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA B2

N	T °C	T <sub>corr</sub> °C	%Vol	%Vol Acum	P(mmHg)
1	98	98	16,72	16,72	685
2	115	115	28,93	28,93	685
3	132	1320	32,28	32,28	685
Pvácuo = 622 mmHg					
4	175	265	4,01	36,29	63
5	231	329	7,86	44,15	63
6	271	374	7,69	51,85	63
7	301	402	4,52	56,36	63
8	325	437	11,71	68,07	63

OBS - O volume da amostra de óleo original foi de 700,17 ml. Massa =848,8 g.  
 Densidade do óleo= 1,125 g/cm<sup>3</sup>. Temperatura da 1ª gota = 98°C.  
 Pressão atmosférica = 685 mmHg. Pvacuo = 622 mmHg

FIGURA 19 – CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA B1

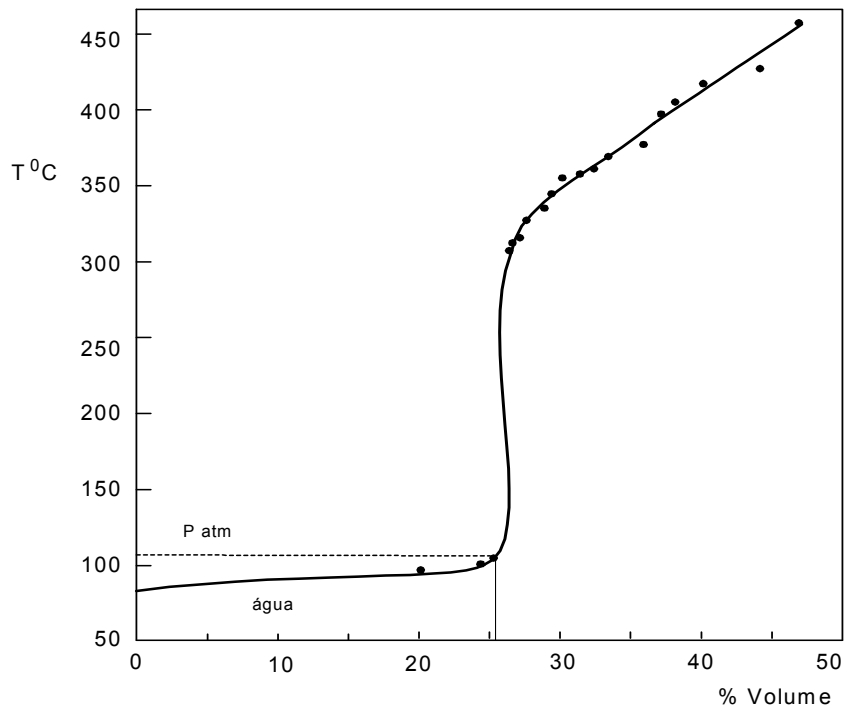


FIGURA 20 – CURVA DE EVAPORAÇÃO AMOSTRA B 2

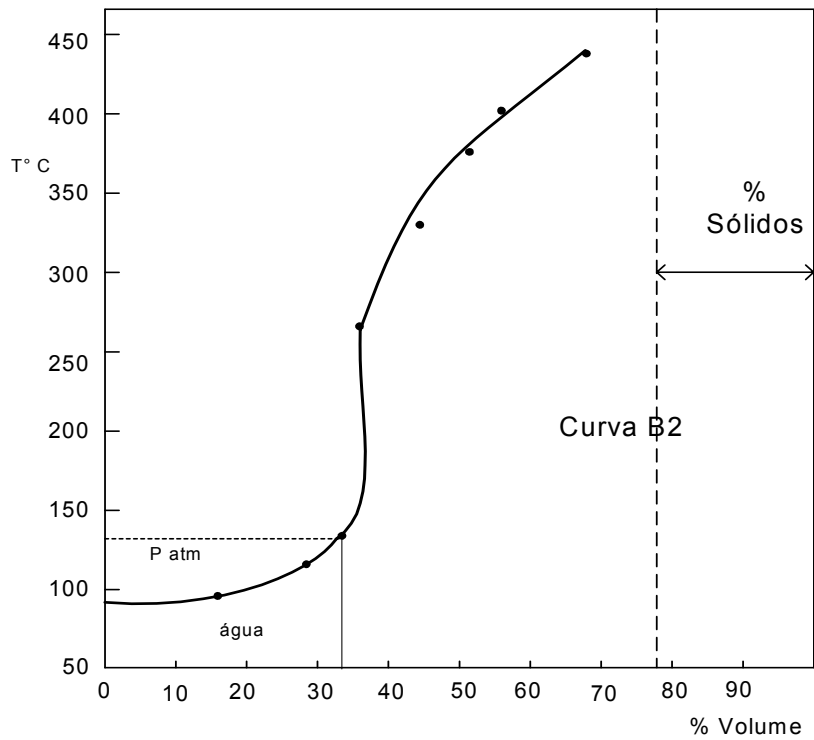


TABELA 4.12 - DADOS DA CURVA DE EVAPORAÇÃO B 3

N	T °C	T <sub>CORRIGIDA</sub> °C	%Vol	%Vol Acum	% Massa	d (g/cm <sup>3</sup> )	° API	P(mmHg)
1	98	98	13,20	13,28	12,0	0,998		685
2	115	115	11,93	25,21	10,4	0,998		685

Vácuo variou o tempo inteiro

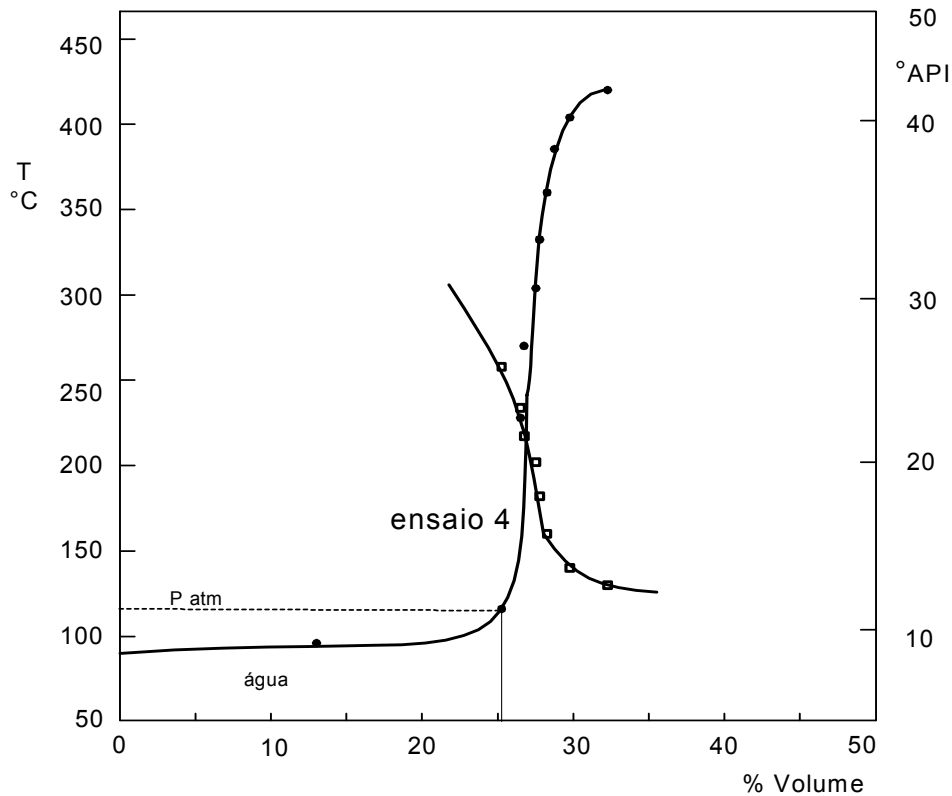
3	161	229	1,90	27,11	1,51	0,8999	26	122
4	194	271	0,68	27,78	0,43	0,9129	23	90
5	219	304	0,14	27,92	0,11	0,9225	22	74
6	245	332	0,95	28,87	0,78	0,9330	20	73
7	270	360	0,14	29,00	0,11	0,9480	18	78
8	295	385	0,54	28,55	0,46	0,9597	16	80
9	315	404	0,81	30,36	0,70	0,9692	14	90
10	337	421	1,90	32,26	1,65	0,9800	13	100

NOTA – : O volume da amostra de óleo original foi de 737,82. Massa =830,05 g.

Densidade do óleo (d= 1,125 g/cm<sup>3</sup>). Temperatura da 1ª gota = 98°C.

Pressão atmosférica = 685 mmHg. Pvacuo variou durante todo o ensaio e foi corrigida com base nas CARTAS DE MAXWELL E BONNELL.

FIGURA 21 - GRAFICO CURVA EVAPORAÇÃO B3



Os resultados indicam um teor de água na amostra B que corresponde a uma fração em volume de 25,2% relativa à amostra inicial, ou 24,51 % em massa. A retirada da água se completa à pressão atmosférica quando a temperatura atinge 115°C, o que é confirmado pelo ensaio B1 durante a destilação da água não se observou à destilação simultânea de frações leves de óleo. No entanto observou-se a formação de névoa ao término da destilação da água, o que é um indicativo seguro da presença de compostos orgânicos pesados que, embora condensados, não se separavam na fase líquida. Após o término da destilação da água a temperatura do vaso elevava-se rapidamente sem a formação de destilados orgânicos, o que forçou a imediata redução da pressão com a conexão do sistema à bomba de vácuo. No ensaio B3 a destilação prosseguiu até uma temperatura de 337°C com uma pressão de operação de 98 mmHg, enquanto para o ensaio B1 a temperatura final foi de 350°C para uma pressão de 68 mmHg. O resíduo de vácuo do ensaio B1 corresponde a 52,7% em volume, e para o ensaio B3 corresponde a 68,7% em volume. A diferença decorre do vácuo alcançado no ensaio B1 ser maior que no ensaio B3, em decorrência do emprego de agitação, que impõe uma selagem no eixo com um nível de vazamento maior que a capacidade da bomba empregada, as pressões mais baixas.

No ensaio B3, obtiveram-se todas as frações destiladas sem contaminação por partículas sólidas, enquanto nos ensaios A1 e A2 a primeira e segunda fração ainda apresentava alguma contaminação provocada por flash inicial na operação.

#### **4.4 EXTRAÇÃO DE ÓLEO A PARTIR DO RESÍDUO DE VÁCUO**

A remoção da fase sólida contida do óleo originalmente retirada da operação de retortagem por filtração é custosa, em decorrência da alta viscosidade da emulsão formada e características da torta que forçam o emprego de grandes quantidades de auxiliar de filtração além da necessidade do ciclo de lavagem da torta para seu descarte seguro. Com a separação das frações leves por

fracionamento, a fase sólida concentra-se no resíduo que, denominar-se-á de resíduo de vácuo, por resultar do fracionamento a vácuo.

O aproveitamento do óleo contido no resíduo de vácuo, passa necessariamente pela separação da fase sólida. Esta separação pode ser executada por uma operação de filtração ou então por uma extração, empregando-se um solvente adequado.

Nas operações de extração rotineiras nas refinarias de petróleo emprega-se como solvente propano liquefeito, e em alguns casos pentano. No presente estudo no entanto, o objetivo não é a separação de frações pesadas compostas pelos asfaltenos mais sim, a separação da fase sólida. Para isto, pode-se empregar um solvente de manuseio mais simples: escolheu-se a gasolina comercial.

A operação de extração em contra-corrente, empregando-se um conjunto de tubos de vidro para simular os estágios de extração, conforme descrito no item 3.6. Verificou-se que com o estabelecimento do regime contínuo entre os estágios de separação empregados, após a quarta retirada simultânea de extrato e refinado, o conjunto oscilava em torno dos mesmos valores, indicando um estado estacionário. Considerou-se o ensaio como completo com seis retiradas simultâneas de extrato e refinado. As Tabelas 4.13 e 4.14 mostram os resultados obtidos para uma relação de 2:1 e 3:1 em massa de solvente para massa de resíduo, respectivamente. Um ensaio adicional foi ainda realizado empregando-se hexano comercial como solvente em uma proporção de 2:1, buscando informações complementares relativas ao uso de um solvente mais leve. A Tabela 4.15 reporta os valores obtidos. O teor de sólidos no resíduo empregado era de 56,9% em massa.

TABELA 4.13 - PORCENTAGEM DE SÓLIDOS PRESENTES NO EXTRATO E REFINADO, PARA OPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM UMA RELAÇÃO 2:1 EM MASSA DE SOLVENTE – SOLVENTE: GASOLINA COMERCIAL

TUBO	MASSA AMOSTRA (g)	MASSA RESÍDUO (g)	% RESÍDUO	d (g/cm <sup>3</sup> )
Extrato S1	15,2416	2,6920	17,66	0,8585
Extrato S2	15,1540	2,4018	15,85	0,8453
Extrato S3	16,3140	3,8242	23,44	0,8715
Extrato S4	14,8405	3,0697	20,68	0,8645
Extrato S5	10,5281	3,5244	33,48	0,8719
Extrato S6	16,6035	2,7491	16,56	0,8090
Refinado R1	9,9803	2,6267	26,32	0,7955
Refinado R2	10,5136	2,8232	26,85	0,7942
Refinado R3	10,4856	2,6045	24,84	0,7949
Refinado R4	10,2707	2,5432	24,76	0,7967
Refinado R5	10,6376	2,2963	21,59	0,7981
Refinado R6	11,9969	2,8631	23,87	0,7250

TABELA 4.14 - PORCENTAGEM DE SÓLIDOS PRESENTES NO EXTRATO E REFINADO, PARA OPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM UMA RELAÇÃO 3:1 EM MASSA DE SOLVENTE – SOLVENTE: GASOLINA COMERCIAL

TUBO	MASSA AMOSTRA (g)	MASSA RESÍDUO (g)	% RESÍDUO
Extrato S1	23,94	1,7688	7,39
Extrato S2	18,7005	1,4907	7,97
Extrato S3	14,5636	1,0719	7,36
Extrato S4	16,3835	1,3912	8,49
Extrato S5	26,4513	3,8564	14,58
Extrato S6	22,3057	1,2678	5,68
Refinado R1	13,1148	1,2853	9,80
Refinado R2	12,4826	1,9034	15,25
Refinado R3	15,1673	2,4519	16,17
Refinado R4	12,7981	1,3870	10,84
Refinado R5	15,1724	1,4494	9,55
Refinado R6	14,1286	1,1667	8,26

TABELA 4.15 - PORCENTAGEM DE SÓLIDOS PRESENTES NO EXTRATO E REFINADO, PARA OPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM UMA RELAÇÃO 2:1 EM MASSA DE SOLVENTE – SOLVENTE: HEXANO COMERCIAL

Tubo	Massa Amostra (g)	Massa Resíduo (g)	% Resíduo	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Extrato S1	14,7252	1,1655	7,92	0,8224
Extrato S2	19,6785	1,7262	8,77	0,8447
Extrato S3	17,3130	0,4311	2,49	0,8511
Extrato S4	8,2927	0,8504	10,25	0,8024
Refinado R1	10,0245	2,0145	20,10	0,8229
Refinado R2	8,9100	1,4105	15,83	0,8295
Refinado R3	8,8122	1,8828	21,37	0,8106
Refinado R4	10,5512	1,8076	17,13	0,8017

Na Tabela 4.13 e 4.14 verifica-se que numa operação contra-corrente pura e simples não se consegue separar de forma eficiente a fase sólida. O teor de sólido médio no extrato com uma relação de solvente de 3:1 resultou 8,57% mostrando ter havido um certo nível de separação, considerando-se que a diluição de resíduo na proporção de 3:1 resulta numa porcentagem média de sólido de 17,6% em massa. No entanto a presença de sólido na concentração obtida ainda compromete todas as operações de refino em que esta fração seja empregada, em função da incrustação do sólido nos equipamentos empregados. Mesmo com um solvente mais leve, o arraste de sólidos ainda é significativo, como mostra a Tabela 4.15 com valores da extração com hexano. Na realidade o manuseio do material indicou claramente que a massa específica do sólido e granulometria eram tais que o arraste em qualquer diluição que se processe é significativa. Colabora com isto a molhabilidade das partículas de carbono pela fase óleo, ou seja, a afinidade da fase óleo e o sólido é o resultado de altas forças de ligação entre elas. A floculação dos sólidos não é assim uma mera questão que se resolva com a dispersão de asfaltenos que eventualmente prendam-se na superfície do sólido, tornando-a um fenômeno ainda a ser desvendado.

Poder-se-ia estruturar a extração adicionando um estágio de lavagem acima do estágio de alimentação do resíduo. No entanto face ao discutido acima, observa-

se que a quantidade de solvente necessária para a redução do teor de sólidos a valores muito baixos tornaria a operação antieconômica.

#### 4.5 – FILTRAÇÃO DO RESÍDUO DE VÁCUO

Separando-se a água da emulsão e as frações de hidrocarbonetos mais leves, resta um resíduo que corresponde a 40% a 50% em volume da carga original, com um teor de sólidos de 54%. No caso das destilações realizadas, este resíduo corresponde ao resíduo da operação à vácuo.

Se houver interesse em recuperar o óleo do resíduo da destilação à vácuo, impõe-se a remoção dos sólidos. Para isto uma operação de filtração pode ser empregada. É evidente que filtrar o resíduo de vácuo exigiria temperaturas acima de 150°C, de modo a reduzir a viscosidade a valores aceitáveis. Isto tornaria a operação inviável. Um outro modo repousa na própria operação de extração; já que a separação dos sólidos em uma operação de extração convencional não apresenta a eficiência desejada, pode-se diluir o resíduo com o solvente adequado, reduzindo sua viscosidade, e liberando, mesmo que parcialmente, os asfaltenos da ligação com as partículas sólidas, e então filtrando-se a suspensão obtida.

O solvente empregado foi o mesmo escolhido para a extração: gasolina comercial. Desenvolveram-se ensaios diluindo-se o resíduo de vácuo obtido a partir da amostra A em uma proporção 1:1, 2:1 e 3:1 em massa de gasolina para massa de resíduo. Com diluições na proporção 1:1 e 3:1, apenas um ensaio foi realizado com diferença de pressão no filtro constante. Já com a diluição 2:1 variou-se a diferença de pressão no filtro, buscando determinar as propriedades da torta. A Tabela 4.16 reporta os valores obtidos. A Figura 22 mostra a função descrita pela Equação 3.4:

$$\frac{t}{V} = \left( \frac{k_c}{2} \right) V + \frac{1}{q_0} \quad (3.4)$$

para os ensaios com diluição 1:1 e 3:1 e as obtidas para a diluição 2:1, variando-se a diferença de pressão no filtro.

A análise estatística dos resultados da Tabela 4.16 indica um comportamento exponencial para a relação  $t/V$  em função de  $V$ . As equações obtidas assim como os coeficientes de correlação aparecem na Tabela 4.18 onde os coeficientes reportam-se a Equação:

$$\frac{t}{V} = Ae^{BV}$$

(4.1)

onde o parâmetro da exponencial representa a resistividade do leito e varia com a diferença de pressão aplicada, por se tratar de uma torta compressível como mostra a Figura 22. a análise estatística do parâmetro  $B$  indicou a seguinte correlação:

$$B = 0,001\Delta P^{0,741}$$

(4.2)

para um coeficiente de correlação  $R^2 = 0,93$ . A diferença de pressão na relação acima está em mmHg. Já o intercepto da Equação (4.1) é uma medida da resistência do meio filtrante e portanto varia com a viscosidade do fluido por está diretamente atada ao escoamento do fluido no meio poroso representado pelo elemento filtrante. A correlação entre o coeficiente e a viscosidade do fluido na eq (4.1) refere-se portanto assim ao meio filtrante empregado no presente trabalho e não é geral. Os valores baixos das correlações obtidos nos ensaios da diluição 2:1 à pressões diferenciadas, se deve ao fato da amostra não ter sido fracionada de modo igual e quantidade suficiente para a filtração, de forma a obter maiores volume de filtrados.

Observou-se durante os experimentos que a filtração mesmo com baixa diluição decorria normalmente, sem a alta resistência com conseqüente elevação de pressão no filtro observada na amostra de óleo contendo água emulsionada. A emulsão eleva a viscosidade do fluido impondo um regime de filtração muito lento e difícil. Os ensaios de filtração realizados com velocidades de filtração muito inferiores àquelas exibida pelo óleo diluído, como mostra a Figura 23. Observar que a retirada da água não provoca grandes alterações na velocidade de filtração. Os valores do experimento constam na Tabela 4.18.

TABELA 4.16 – VALORES OBTIDOS PARA FILTRAÇÃO DE RESÍDUO DE VÁCUO

Diluição	$\Delta P$ Filtro (mmHg)	V (ml)	t (s)	t/V (s/ml)
1:1	166	74	10	7,40
1:1	166	132	15	8,80
1:1	166	246	20	12,30
1:1	166	391	25	15,64
1:1	166	572	30	19,07
1:1	166	825	35	23,57
1:1	166	1294	40	32,35
2:1	125	30	10	3,00
2:1	125	57	15	3,80
2:1	125	62	20	3,10
2:1	125	123	25	4,92
2:1	125	172	30	5,73
2:1	125	245	35	7,00
2:1	187	10	5	2,00
2:1	187	20	10	2,00
2:1	187	37	15	2,47
2:1	187	66	20	3,30
2:1	228	9	5	1,80
2:1	228	23	10	2,30
2:1	228	44	15	2,93
2:1	228	82	20	4,10
2:1	228	125	25	5,00
3:1	100	17	10	1,70
3:1	100	29	15	1,93
3:1	100	44	20	2,20
3:1	100	64	25	2,56
3:1	100	91	30	3,03
3:1	100	124	35	3,54
3:1	100	161	40	4,03
3:1	100	206	45	4,58
3:1	100	261	50	5,22
3:1	100	380	54,2	7,01

TABELA 4.17 - VALORES OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS PARA A RESISTÊNCIA AO LEITO (B) E PARA A RESISTÊNCIA AO MEIO FILTRANTE (A)

DILUIÇÃO	$\Delta P$ (mmHg)	A	B	R <sup>2</sup>
1:1	166	4,4672	0,0488	0,9949
2:1	125	2,0391	0,0339	0,8540
2:1	187	1,5570	0,0343	0,8704
2:1	228	1,3727	0,0524	0,9951
3:1	100	1,2150	0,0304	0,9903

FIGURA 22 :- VALORES OBTIDOS PARA FILTRAÇÃO DO RESÍDUO DE VÁCUO PARA DILUIÇÕES COM GASOLINA A 3:1 , 1:1 e 2:1 EM MASSA

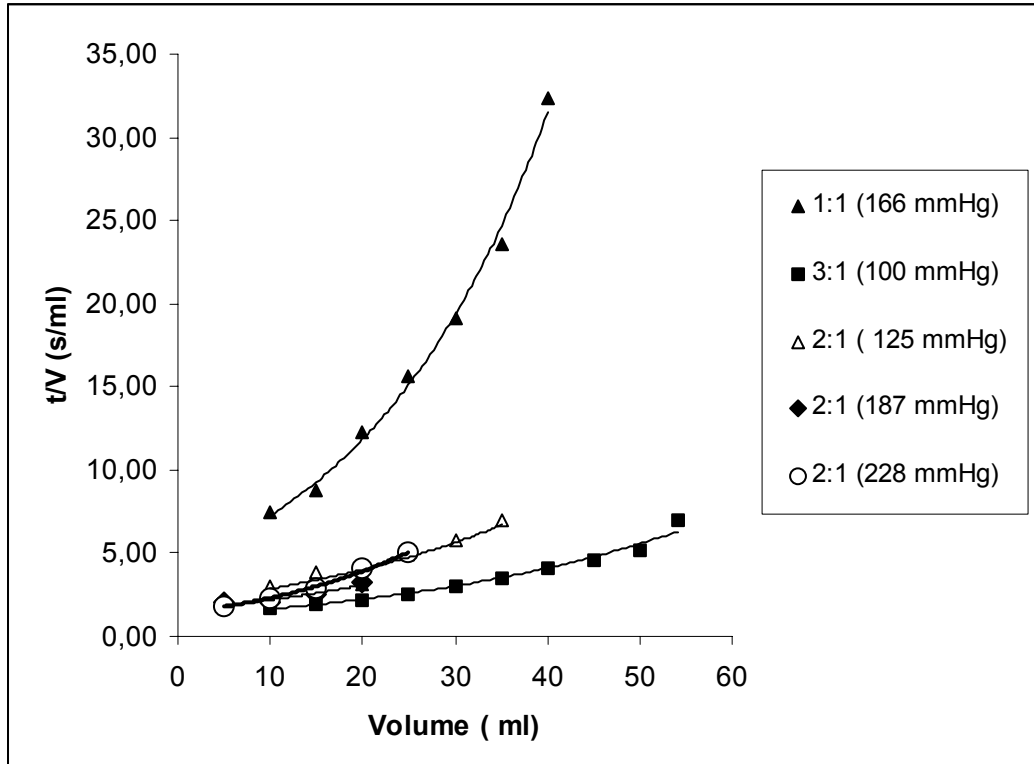


FIGURA 23 – VOLUME DE FILTRADO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÓLEO DA AMOSTRA B SEM DILUIÇÃO, PARA DIFERENÇA DE PRESSÃO DE 300 mmHg NO FILTRO E A 60°C

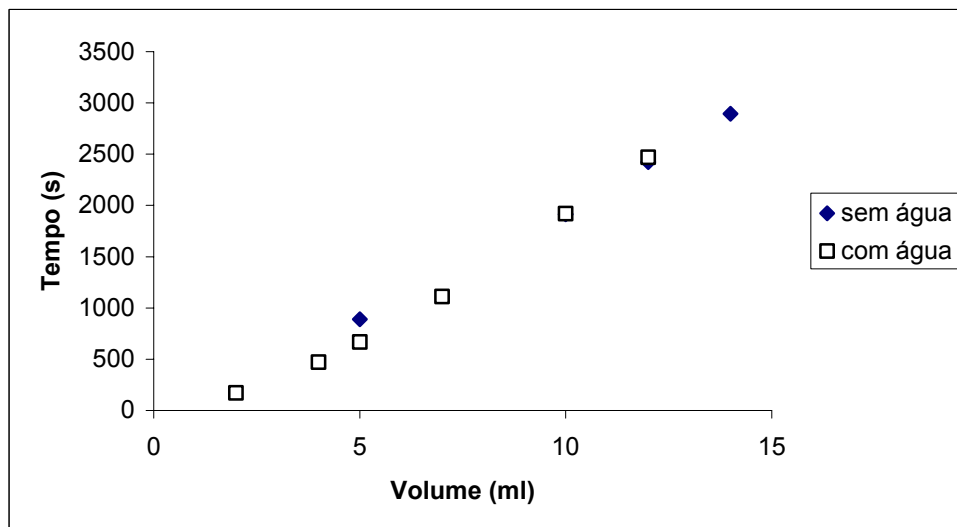


TABELA 4.18 – VALORES OBTIDOS DA FILTRAÇÃO DO ÓLEO DA AMOSTRA B COM ÁGUA E SEM ÁGUA

ÓLEO COM ÁGUA		ÓLEO SEM ÁGUA	
Tempo (s)	Volume (ml)	Tempo (s)	Volume (ml)
890	5	173	2
1913	10	472	4
2422	12	669	5
2895	14	1112	7
		1920	10
		2469	12

#### 4.6 - UMA PROPOSTA

O conjunto de informações levantadas ao longo de todos os experimentos realizados indica que a separação de todas as partículas sólidas, presentes no óleo produzidos pela retortagem do xisto betuminoso em conjunto com raspas de pneus usados, por floculação e decantação é um processo lento e que somente poderia se completar em tempos muito longos, inviáveis pensando-se na aplicação prática. A emulsão de gotículas de água pode até ser parcialmente quebrada, sem adição de qualquer agente, mantendo-a aquecida a temperaturas em torno de 80°C por tempo acima de 6 horas em repouso. A redução da viscosidade provocada pela temperatura favorece a coalescência das gotículas e sua separação. Isto, no entanto, não facilita a floculação das partículas sólidas e, por serem constituídas em sua maioria por carbono, apresentam uma boa molhabilidade ao óleo, o que face as

suas diminutas dimensões, favorece sua dispersão e suspensão no óleo. A diluição do óleo com nafta leve, que pode ser na faixa da gasolina, facilita a coalescência da água e sua separação, como ficou demonstrado pelos ensaios de separação. No entanto, não floclula o sólido.

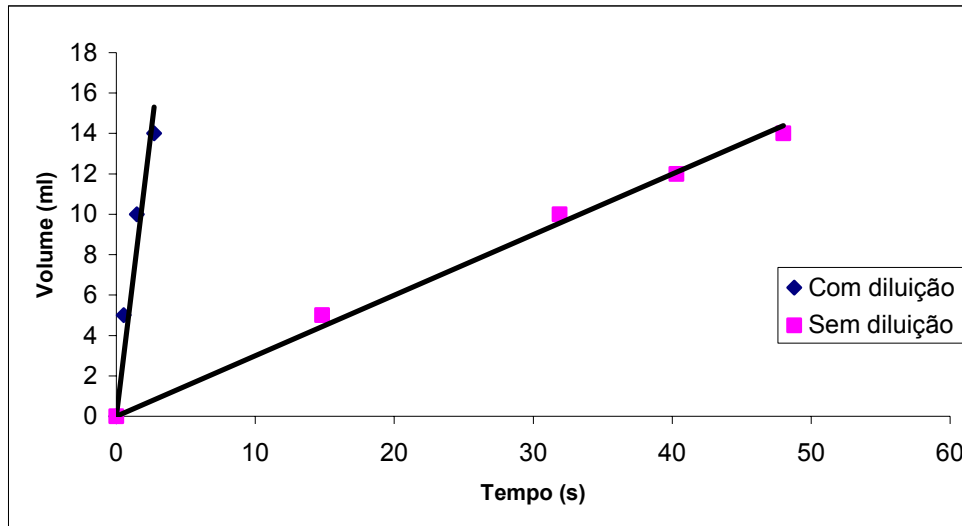
A separação completa tanto das partículas sólidas como da água pode ser vista sob dois diferentes aspectos. No primeiro, o processo como está implantado não sofreria modificações, mas sim teria acrescido uma unidade específica para tal separação. No segundo, o atual processo seria alterado de modo a comportar as operações que levem a separação. Os dois aspectos serão discutidos a seguir.

a) Mantendo as características do processo atual.

A ordem na qual a separação da água e dos sólidos pode ser feita não interfere no processo, conforme os ensaios de filtração indicaram. A resistência específica da torta permanece muito alta mesmo depois de evaporada a água. Isto inviabiliza processos nos quais água poderia ser inicialmente evaporada, para então se proceder a filtração para retirada dos sólidos de forma mais simples. Por outro lado, a unidade em operação na Petrosix mostra que a separação anterior dos sólidos favorece a coalescência e separação da água.

A única alternativa que pode facilitar o processo é a diluição do óleo com nafta leve, na faixa da gasolina ou querosene, que tornaria a filtração mais simples e com ciclos mais longos. Por outro lado, exigiria a recuperação do solvente empregado. Comparando-se os volumes de filtrado ao longo do tempo para o óleo sem diluição com o óleo diluído com 1:1 em volume de gasolina, para uma pressão diferencial no filtro de 300 mmHg e com o óleo a 60<sup>0</sup>C, observa-se que o efeito da diluição é decisivo para a facilidade da operação, face à completa dispersão no meio das moléculas de asfaltenos, que mesmo representando uma pequena porcentagem do total (1,52%) provocam a redução da porosidade da torta quando de sua retenção junto com as partículas de carbono. Os dados para o óleo diluído foram obtidos aplicando-se os valores nas Eqs. 4.2 e 4.1. A Figura 24 compara os volumes de filtrado.

FIGURA 24 – GRÁFICO COMPARATIVO DA FILTRAÇÃO DO ÓLEO COM DILUIÇÃO 1:1 E DO ÓLEO SEM DILUIÇÃO

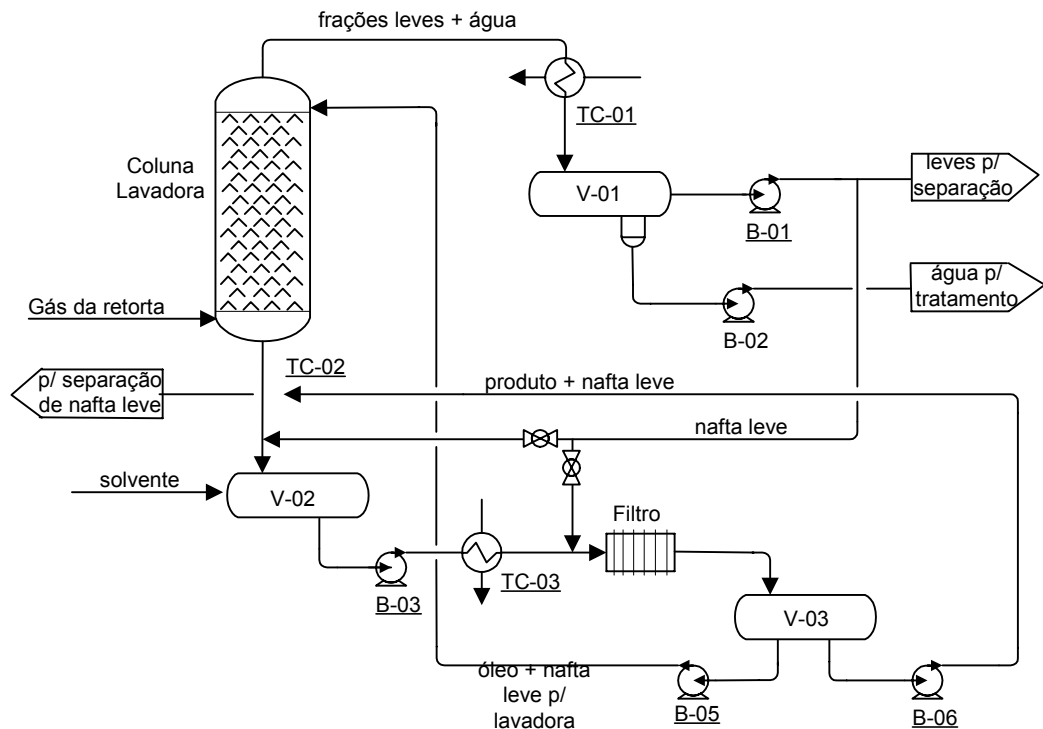


b) Alterações no processo atual para separação de sólidos e água.

O gás de retorta, juntamente com a névoa de óleo pesado condensado é alimentado a uma coluna lavadora, a uma temperatura em torno de 210<sup>0</sup>C. A coluna emprega como fase líquida o produto final, já isento da fase sólida e diluído com nafta leve na proporção de 1:1 em massa. A proporção de óleo alimentado deve ser tal que permita a redução da temperatura do produto a uma temperatura em torno de 80<sup>0</sup>C, às expensas da evaporação de parte do solvente leve. A lavadora opera, assim, como uma coluna de esgotamento (*stripping*) em seus estágios superiores. A fase gás do topo da lavadora é condensada no condensador total TC-01 e recolhida ao vaso de separação V-01.

A bota do vaso V-01 permite a retirada da água condensada e separada por decantação, bombeada pela bomba B-02 para tratamento. Ver representação na Figura 25.

FIGURA 25 - ESQUEMA DO PROCESSO PROPOSTO



A bomba B-01 bombeia as frações leves separadas a partir do gás de retortagem, juntamente com a fração de solvente separada por evaporação no topo da lavadora. Uma fração do líquido é bombeada para diluir a fração pesada dos produtos de retortagem, resfriados no TC-02 antes de serem coletados no vaso V-02. A diluição é importante para tornar fácil a operação de filtração. Antes do filtro a fração pesada diluída é resfriada até 60<sup>0</sup>C para tornar segura a operação. O filtrado é recolhido no vaso V-03. Uma derivação na alimentação da fase leve facilita a lavagem da torta no filtro.

A bomba B-05 recicla a fase líquida para a coluna lavadora, enquanto a bomba B-06 bombeia o produto pesado para a separação do solvente.

Vantagens do processo:

- Separa as frações leves dos produtos da retortagem sem partículas de carbono e facilita a separação da água.

- Torna a operação de filtração, para a retirada das partículas sólidas, muito simples, face à baixa viscosidade do fluido filtrado, economizando auxiliar de filtração e tornando os ciclos de filtração mais longos.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Considerando-se as respostas obtidas em todos os experimentos realizados, pode-se concluir que:

a) A coalescência da água a partir do óleo pesado na sua configuração original somente é viável mantendo-se o óleo aquecido em temperaturas de 60°C por tempo de armazenamento superior a 6 h. Mesmo assim, a separação é parcial e a emulsão água em óleo mantém-se estabilizada pela estério barreira estruturada pelas partículas de carbono (negro de fumo) liberadas pela pirólise da borracha de pneus. O teor de asfaltenos (embora baixo) também interfere na estabilização da emulsão.

b) O processo de decantação e floculação através de floclantes não se mostrou viável nos ensaios realizados, pois a quantidade de água separada ficou abaixo do valor encontrado na % total de água na amostra, sendo necessário testar outros tipos de compostos que alterem a molhabilidade das partículas e proporcionem a floculação destas.

c) A operação de extração não se mostrou eficiente para a separação dos sólidos devido o arraste das partículas de negro de fumo pelo solvente.

d) A diluição do óleo pesado com gasolina facilita tanto a separação da água quanto a separação das partículas de carbono. A gasolina, por conter frações de compostos aromáticos, ou mesmo naftênicos, facilita a dispersão das estruturas de asfaltenos na fase líquida, liberando as partículas sólidas e gotículas de água, além de reduzir a viscosidade da fase líquida. O conjunto de efeitos faz com que a coalescência da água aconteça rapidamente e facilita a filtração do óleo para separação das partículas sólidas, que resulta em uma torta que desagrega facilmente em finas partículas e apenas levemente oleosa, mostrando que as moléculas mais complexas não foram retidas na torta, juntamente com o sólido, como acontece quando a filtração é executada sem diluição.

e) A separação das partículas sólidas por uma operação semelhante a uma extração líquido-líquido não se mostrou eficiente, ao menos com os solventes empregados (gasolina e hexano). As partículas de carbono são arrastadas praticamente na mesma proporção no extrato e refinado.

Como este trabalho não se pretende esgotar o assunto, face à sua complexidade e diversidade de abordagem, sugere-se como continuidade do estudo:

- O efeito de floculantes para partículas sólidas no óleo diluído com gasolina ou querosene.
- A influência da temperatura da água ao longo do tempo, para óleo diluído.
- Extração da fração pesada, que resulta da evaporação à vácuo, com solventes mais leves que o hexano.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEND, S.; BONNKE, N.; GUTSCHNER, U.; LAGALY, G., Stabilization Of Emulsions By Heterocoagulation Of Clay Minerals And Layered Double Hydroxides, **Colloid And Polymer Science**, v. 276, p. 730-737,1998.

ANDRADE, E. N. da C. Nature, v. 125, p. 309, 1930. IN: PRAUSNITZ, J. M; REID, R. C.; POLING, B. E. **.The properties of gases and liquids**. McGray-Hill Book Company,cap.9 p.391-467,1958.

AVEYARD, R.; BINKS, B.P.; CLINT, J.H., Emulsions stabilized solely by colloidal particles, **Advances in colloid and Interface Science**, vol. 100-102, p. 503-546, 2003.

BENSEBAA, F.; KOTLYAR, L.; PLEIZIER, G.; SPARKS, B.; DESLANDES, Y.; CHUNG, K., **Surface Interface Analytical**, v. 30, p. 207, 2000.

BINKS, B. P.; CLINT, J.H., Solid wettability from surface energy components: Relevance to pickering emulsions. **Langmuir** v.18, p. 1270-1273, 2002.

BINKS, B. P.; LUMSDON, S.O., Stability of oil-in-water emulsions stabilized by silica particles, **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 1, p. 3007-3016, 1999.

BOBRA, M.; FINGAS, M.; TENSIÓN, E.. When oil spills emulsify. **Chemtech**, v. 22, p.236-241, 1992.

ELEY, D. D.; HEY, M. J.;SYMONDS, J. D.. Emulsions of water in asphaltene-containing oils. 1. Droplet size distribution and emulsification rates. **Colloids and Surfaces**, v.32, p.87-101, 1988.

FILBY, R. H., The nature of metals petroleum. In: Yen T.F. (Ed), The role of trace Metals in Petroleum. **Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI**, p. 31-58,1975.

FINKLE, P.; DRAPER, H.D.; HILDEBRAND, J.H., **Journal American Chemical Soc.**, vol.45, p.2780, 1923, IN: AVEYARD AVEYARD, R.; BINKS, B.P.; CLINT, J.H., Emulsions stabilized solely by colloidal particles, **Advances in colloid and Interface Science**, vol. 100-102, p. 503-546, 2003.

GAFONOVA, O.V.; YARRANTON, W.H., The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins. **Journal colloid Interface Science**, v. 241, p. 469-478, 2001.

GELOT, A.; FRIESEN, W.; HAMZA, H.A., Emulsification of oil and water in the presence of finely divided solids and surface-active agents. **Colloids Surface** vol. 12, p. 271-303,1884.

GRAY, M. R., Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils, **Marcel Dekker, Inc.** New York ,1994

KOTLYAR, L.S.; SPARKS, B.D., WOODS, J.R., RAYMONDS, S.; LePAGE, Y.; SHELFANTOOK, W., Distribution and types of solids associated with bitumen, **Petroleum Science Technologies**, vol. 16(1-2), p. 1,1998.

LEE, R. F.. Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 5, n. 2, p. 117-126 ,1999.

LEONTARITIS, K. J., AND MANSOORI, G. A., Asphaltene flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model **Proceedings of SPE Symposium Oilfield Chemistry**, SPE Paper 16258, Richardson, TX, 1987.

LEVINE, S.; SANFORD, E. Stabilization of emulsion droplets by fine powders. **Canadian Journal Chemical Engineer**, vol. 62, p. 258-268, 1989.

MAXWELL, J. B.; BONNELL, L.S., Derivation and precision of a new vapor pressure correlation for petroleum hydrocarbons, **American Chemistry Society, Division of Petroleum Chemistry**, setembro de 1955.

MCCABE, W. L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P., **Unit operations of chemical engineering**, McGraw-Hill, Inc., 5 ed., p. 1020, 1993.

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P.K., Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. **Journal colloid Interface Science**, vol. 196, p. 23-34, 1997.

MIKULA, R. J., Emulsion characterization. **Advances in chemistry Series 231**. American Chemical Society, Washington, DC, pp.79-129, 1992.

MITCHELL, D. L.; SPEIGHT, J. G., The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents, **Fuel**, v.52, p.149-152,1973.

NELSON, W. L., **Petroleum Refinery Engineering**, Mcgraw-Hill Book Company, inc.,1958.

NORDLI, K. G.; SJÖBLOM, J.; KIZLING, J.; STENIUS, P. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 4. Monolayer properties of the interfacially active crude oil fraction. **Colloids and Surfaces**, v.57, n.1, p.83-98, 1991.

NORDLI, K. G.; SJÖBLOM, J.; KIZLING, J.; STENIUS, P., Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 4. Monolayer properties of the interfacially active crude oil fraction. **Colloids and Surfaces**, v. 57, p. 83-98,1991.

PERRY, R. H; GREEN, D., **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, McGraw-Hill Book Company, ed. 6, 1989.

PICKERING, S. U., **Journal Chemical Societies**. Vol. 91, p. 2001, 1907.

RAMSDEN, W., Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' – preliminary account. **Proc. R Soc**, v.72, p. 156-164, 1903.

SCHULMAN, J.H.; LEJA, J., Control Of Contact Angles At The Oil-Water-Solid Interfaces - Emulsions Stabilized By Solid Particles ,**Transactions Of The Faraday Society**, v. 50, p. 598-605, 1954.

SHEU, E.Y.; DE TAR, M. M.; STORM, D. A.; DeCANIO, S.J., Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. **Fuel**, v.71, n.3, p.299-302, 1992.

SIFFERT, B.; BOURGEOIS, C.; PAPIRER,E. Structure and water—oil emulsifying properties of asphaltenes. **Fuel**, v.63, n.6, p.834-837, 1984.

SIROTA, E.B., **Swelling of asphaltenes**, Petroleum Science And Technology , v.16 (3-4), p. 415-431, 1998.

SPEIGHT, J.G., **Asphaltenes and Asphalts**,1, Elsevier Science, Amsterdam , p.7 1994.

SZTUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, H. W., Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability, **Journal colloid Interface Science**, v. 285, p. 821-833, 2005.

TAMBE, D. E.; SHARMA, M.M.,J. Factors Controlling the stability of colloid-stabilized Emulsions, **Colloid Interface Science**, V.157,P.244-253, 1993.

TREYBAL, R. E., Extraccion En Fase Liquida, **Union tipografica ed. Hispano Americana**, México,1968.

WRIGHT, T.L., Drilling down into the prospects for gaseification, **Hydroncarbon Proseccing**, p 15, março, 2005.

YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H.; MASLIYAHY J. H., Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.228, p.52–63, 2000.