

# IBP2029\_12 FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AGREGADO ÓLEOMINERAL EM DIFERENTES ENERGIAS HIDRODINÂMICAS: IMPORTANTE PAPEL NA REMOÇÃO NATURAL DE DERRAMES DE PETRÓLEO

Maria Clara L.F. Trindade<sup>1</sup>, Olivia M. C. Oliveira<sup>2</sup>, Icaro T. A. Moreira<sup>3</sup>, Antonio F. de S. Queiroz<sup>2</sup>, Carine S. Silva<sup>1</sup>, Mariana C. Rios<sup>4</sup>

## Copyright 2012, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na **Rio Oil & Gas Expo and Conference 2012**, realizado no período de 17 a 20 de setembro de 2012, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas no trabalho completo submetido pelo(s) autor(es). Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2012*.

#### Resumo

Agregados óleo mineral (OMA, sigla em inglês) são formações microscópicas compostas de fases distintas de óleo e minerais formados em meio aquoso. Foi proposto por Bragg e Owens em 1995 que a sua formação tem um papel central na remoção natural de derrames de óleo, na coluna d'água ou no sedimento, principalmente em ambientes de baixa energia hidrodinâmica. A formação de OMA pode representar de 20 a 90% do óleo dispersado de um vazamento. Essas características podem ser utilizadas como uma técnica para tratamento de vazamentos de óleo *in situ*. A interação entre o óleo e o mineral depende de fatores como salinidade da água, tipo de sedimento, característica do óleo e turbulência; esses devem ser levados em consideração antes de usá-lo como uma resposta de remediação. O presente trabalho testou por meio de simulações no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)/IGEO/UFBA), a influência da energia hidrodinâmica na interação entre o óleo da bacia do recôncavo e quatro tipos de sedimentos vindos da Baía de Iguape, dos municípios de Cachoeira, Salinas da Margarida e de Maragogipe, além do distrito de São Roque do Paraguaçu. Observou-se que tanto a energia quanto o tipo de sedimento controlam a formação do OMA. Dois tipos de OMA foram formados o amorfo e com forma de gotícula. O tamanho mais frequente do OMA foi de 4,44 µm de diâmetro. Os sedimentos das quatro localidades formaram agregados óleo-mineral.

Palavras chaves: agregados óleo mineral, energia, Baía de Iguape.

## **Abstract**

Oil Mineral Aggregate (OMA) are microscopic formations composed of phases of oil and minerals formed in water. It was proposed by Bragg and Owens in 1995 that its formation has a central role in the natural removal of oil spills, in the water column or sediment, especially in environments of low hydrodynamic energy. The formation of OMA may represent 20 to 90% of a dispersed oil leak. These characteristics can be used as a technique for treating oil spills *in situ*. The interaction between mineral and oil depends on factors such as salinity, sediment type, characteristic of the oil and turbulence, and these must be taken into consideration before using it as a cleanup response. The present study tested through simulations in the Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)/IGEO/UFBA), the influence of hydrodynamic energy in the interaction between the oil basin and four types of hollow sediments from the Bay of Iguape, the cities of Cachoeira, Salinas da Margarida, Maragogipe and beyond the district of São Roque do Paraguaçu. It was observed that both energy and the type of sediment control the formation of OMA. Two types of OMA were formed the amorphous and the droplet. The most common size of OMA was 4.44 µm in diameter. The sediments from four sites formed oil-mineral aggregates.

**Keywords:** aggregate mineral oil, energy, Iguape Bay.

# 1. Introdução

<sup>1</sup> Mestranda em Geoquímica, Mestranda em Geoquímica, Oceanógrafa – Universidade Federal da Bahia (UFBA)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Doutor(a) em Geoquímica, Geólogo(a) – Universidade Federal da Bahia (UFBA)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Mestre em Geoquímica, Biólogo – Universidade Federal da Bahia (UFBA)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Graduanda em Oceanografia - Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais. Uma importante parcela do processo de contaminação dessas águas pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados (Tiburtius et al., 2004).

Inúmeras técnicas de remediação têm sido amplamente utilizadas para restaurar a qualidade de ambientes contaminados por hidrocarbonetos, entre elas a fitorremediação, a biorremediação, métodos físicos e químicos além de métodos alternativos que dependem principalmente de condições ambientais, das características do acidente, dos custos e recursos, e do tempo aceitável para a recuperação da área (Wang, 2007; Moreira et al., 2011). Estudos que desenvolvem testes de técnicas de remediação buscando a recuperação das áreas costeiras afetadas por derramamento de petróleo e/ou seus derivados encontram-se em constante expansão. Entre eles pesquisas recentes têm demonstrado que o óleo na presença de partículas minerais (OMA) formam agregados através da adsorção entre os minerais e o óleo derramado, podendo ser dispersados de forma natural, contribuindo assim favoravelmente para a remoção natural de um possível óleo derramado em zonas costeiras (Bragg e Owens, 1994; Bragg e Yang, 1995; Lee et al., 1997).

Levando em consideração que a Baía de Todos os Santos e também as suas baías internas possuem em sua extensão diferentes energias hidrodinâmicas, e que estas também são consideradas áreas de risco aos impactos das atividades petrolíferas, realizou-se pesquisas que tiveram como objetivo caracterizar os agregados óleo-mineral (OMA) formados em três energias hidrodinâmicas distintas e com quatro sedimentos diferentes advindas da Baía de Iguape. A escolha desta última se deu pelas novas instalações da indústria petrolífera nesta região.

# 2. Área de estudo

A área de estudo se localiza no extremo oeste da Baía de Todos os Santos (BTS), englobando o baixo curso do rio Paraguaçu, a Baía de Iguape e o Canal do Paraguaçu, entre as latitudes 12° 35' e 12° 60' S e entre as longitudes 38° 45' e 39° 00' W (Genz, 2006). A zona estuarina do rio Paraguaçu têm um comprimento total de 40 Km (Lessa et al., 2000). O clima da região é quente e úmido, com estação chuvosa no período de outono-inverno. A temperatura média anual é de 24°C. Os ventos seguem um padrão diário de fortes brisas marinhas durante o dia e brisas continentais calmas durante a noite (Cirano e Lessa, 2002). Areias médias a muito grossas são encontradas na foz do rio Paraguaçu (na baía de Iguape). Areias finas a muito finas ocorrem, adentrando pelo canal do Paraguaçu. Os sedimentos lamosos são bem evidentes dentro do canal do Paraguaçu e na parte voltada para o mar da Baía de Iguape, como mostra a figura 1. (Bittencourt et al., 1976).

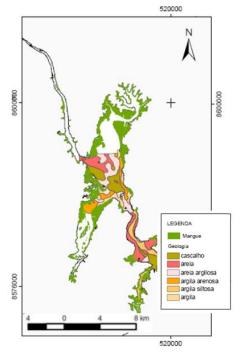


Figura 1. Sedimentos de fundo da Baía de Iguape. Fonte: modificado de Lessa e Dias, 2009

# 3. Agregados Óleo Mineral

Agregados óleo-mineral (OMA) são estruturas microscópicas formadas pela interação de gotas de óleo com partículas minerais em meio aquoso turbulento, que são estáveis durante períodos de semanas (Sun, 2010; Ajijolaiya, 2006; Lee e Stoffyn-Egli, 2001). A interação entre óleo e minerais é conhecida há décadas (Poirier e Thiel, 1941 apud Stoffyn-Egli e Lee, 2002), e vários estudos sugeriram que estes agregados são afetados por diversos fatores, como características do óleo e do sedimento (mineralogia, granulometria, conteúdo de matéria orgânica), turbulência, salinidade e temperatura (Ajijolaiya et al., 2006; Khelifa et al., 2002; 2005; Stoffyn-Egli e Lee, 2002). A formação do OMA foi considerada como um processo de limpeza natural de costas com óleo, pois ela aumenta a taxa de dispersão e de biodegradação do óleo, além de impedir que este volte a aderir no sedimento (Lee, et al., 1997; Owens, 1999). Três tipos de OMA são reconhecidos na literatura: gota, sólido/amorfo e floco/membranoso como mostrados na figura 2 (Lee e Stoffyn-Egli, 2001; Stoffyn-Egli e Lee, 2002).

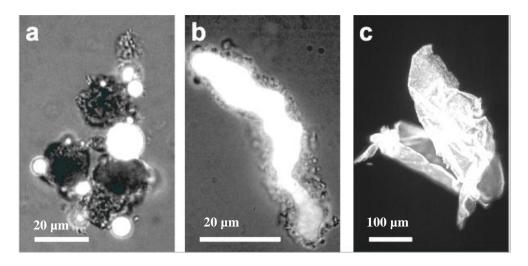


Figura 2. Os três tipos de OMA que podem ser formados: a) tipo gota, b)tipo sólido/amorfo, c) tipo floco/membranoso. Fonte: Lee e Stoffyn-Egli 2001.

# 4. Materiais e métodos

Foram coletadas amostras de sedimento superficial em quatro pontos de amostragem: nas proximidades dos municípios de Cachoeira (CH), São Roque do Paraguaçu (SR) e Salinas da Margarida (SM) e em zona de manguezal de Maragogipe (MG). Os sedimentos foram coletados com um testemunhador e acondicionados em sacos plásticos e resfriados até a chegada ao Laboratório. As amostras foram congeladas, liofilizadas, depois desagregadas e passadas por uma peneira com abertura de 63µm. Foram feitos testes experimentais em três diferentes energias de mistura em uma mesa agitadora orbital durante quatro horas nas otações de 120RPM (E120) 180 RPM (E180) e 240 RPM (E240). Em todos os testes foram feitos brancos contendo somente água e óleo, e três réplicas de cada tipo de sedimento, todos em erlenmeyers de 125mL escurecidos com filme plástico preto e tampados com papel alumínio para evitar a foto oxidação do óleo. As amostras foram preparadas com 50mL de água do mar artificial e com uma concentração de aproximadamente 400mg/L de sedimento e de 420mg/L de óleo. A caracterização do OMA formado foi feita retirando-se alíquotas de 5L de água do fundo, 5mL de água da coluna dos erlenmeyers, após um período de repouso de 24h para a separação dos OMAs de diferentes flutuabilidades. Essas alíquotas foram colocadas em porta filtros para serem observadas em microscópio para descrição do tipo de OMA. O OMA formado foi identificado pela utilização de um filtro de luz ultravioleta, como demonstra a figura 3, para identificação do óleo, e também com luz visível. Foram feitas fotos das amostras para contagem dos agregados óleo mineral e para medição dos diâmetros.

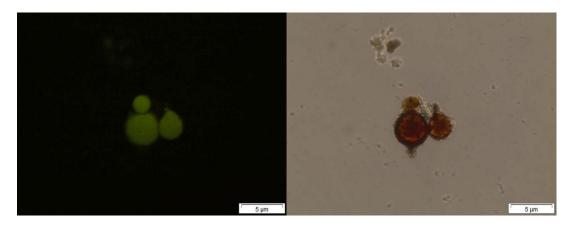


Figura 3. OMA múltiplas gotas observado em microscópio ótico, (a) com filtro ultravioleta, óleo em verde e (b) luz visível, óleo castanho, minerais transparentes.

## 5. Resultados e discussão

Os agregados óleo-minerais foram observados em todas as amostras com exceção dos brancos. A maior parte do OMA foi encontrado nas alíquotas retiradas do fundo, provavelmente pela composição mineralógica dos sedimentos em cada região. Nas amostras de MG (Maragogipe) na E<sub>240</sub> quase não foi visto OMA na coluna d'água, provavelmente, pois nessas amostras o OMA formado continha mais minerais do que óleo. Nos sedimentos de Cachoeira e de Salinas das Margaridas o OMA na coluna d'água diminui com o aumento da energia o que não ocorre em SR e MG evidenciando novamente um possível controle do tipo de mineral na formação do OMA como visto na figura 4.

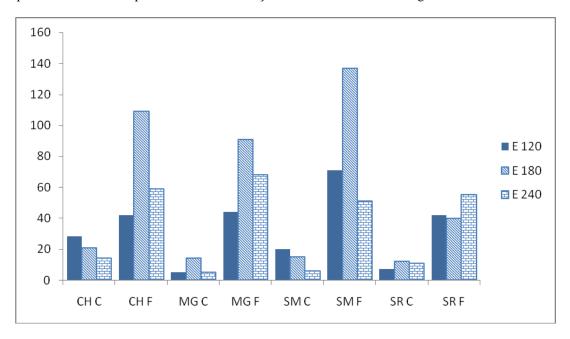


Figura 4. Número de OMA nas diferentes rotações por tipo de sedimentos

Foram observados diversos tamanhos de OMA nas diferentes energias. Os tamanhos dos agregados óleo-mineral variaram de 0,56  $\mu$ m a 138,89  $\mu$ m (fig.20). A maior parte dos agregados ficou no intervalo de tamanho de 1,33  $\mu$ m a 8,89  $\mu$ m sendo 4,44  $\mu$ m o tamanho que ocorre em maior frequência, podendo esse comportamento ser observado na figura 5. As energias  $E_{120}$  e  $E_{180}$ apresentaram o maior número de classes de tamanho, sendo na energia de 120 o maior intervalo de tamanho. Observou-se que da menor rotação para a maior o intervalo de tamanho dos agregados diminui. O tamanho do OMA juntamente com o número é importante para se estimar a quantidade de volume e/ou massa do óleo que pode ser retirado da mancha pelo OMA.

Dos três tipos de OMA reconhecidos na literatura, foram observados dois tipos. A figura 6 evidencia que todas as amostras tiveram agregados do tipo amorfo (OMA (a)) e do tipo gotícula (OMA (g)), os agregados do tipo amorfo foram

os que mais formaram . Entretanto nos agregados com tamanho inferior a 2,22 µm os OMA do tipo gotícula são predominantes em todas as energias. Nas alíquotas retiradas da coluna d'água os agregados de óleo mineral do tipo gotícula na maioria das amostras ocorreram em maior quantidade, isso sugere que estes possuem flutuação neutra ou positiva . O comportamento oposto foi observado nos OMA amorfos, que em todas as alíquotas retiradas do fundo das amostras, ocorreram em maior quantidade do que os do tipo gotícula.

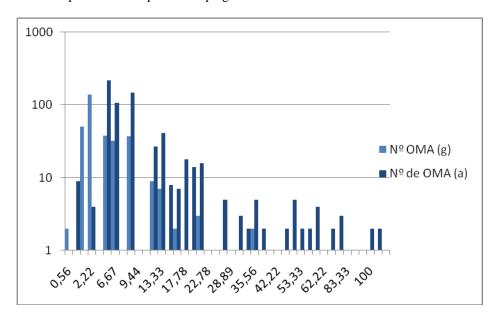


Figura 5. Tipo de OMA e Tamanho pela frequência em que ocorre

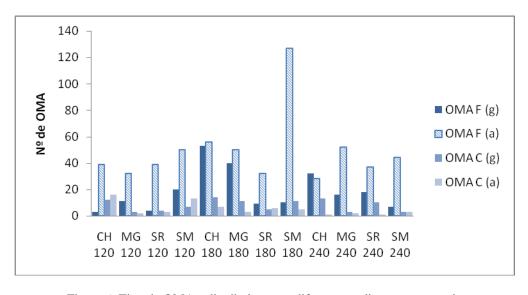


Figura 6. Tipo de OMA e distribuição nos diferentes sedimentos e energia

### 6. Conclusões

A energia é um fator que influencia na formação de agregados óleo-mineral. Ao contrário do que se acreditava o aumento da energia não aumentou a quantidade de agregados formados, já que a energia que apresentou o maior número de OMA formados foi a de 180 RPM com exceção de São Roque. Esse comportamento observado em São Roque mostra que a composição mineralógica dos sedimentos também irá controlar a quantidade de OMA formados. Além de influenciar na quantidade a energia também influência no tamanho dos agregados óleo-minerais, diminuindo a variedade de tamanhos, ou seja, quanto maior a energia mais uniforme será o tamanho dos agregados. Entretanto a quantidade de energia aparentemente não influenciam no tipo de agregados formados e no compartimento em que esse será encontrado.

Dois tipos de OMA foram encontrados os do tipo gotícula ou múltiplas gotículas e os do tipo amorfo. Dos tipos de agregados óleo-minerais formados a maioria era do tipo amorfo. Esses agregados são maiores do que os do tipo gotícula, possivelmente por conterem mais minerais do que os do outro tipo. Provavelmente devido a essa maior concentração de partículas minerais, esses foram a maioria dos OMA encontrados em todas as alíquotas retiradas do fundo. Quanto aos agregados do tipo gotícula eles foram mais comuns na coluna d'água, e tiveram o tamanho médio e máximo menor do que o dos OMA amorfos.

Em todas as amostras observadas o OMA formado foi mais numeroso nas alíquotas retiradas do fundo dos erlenmeyers. O fato da maioria dos agregados de óleo mineral se encontrar no fundo é um resultado aparentemente negativo na utilização do OMA como uma técnica de remediação em áreas costeiras impactadas por petróleo. Porém, vale ressaltar que as amostras só foram retiradas do fundo dos erlenmeyers depois de um longo período de repouso após a agitação. Sendo assim, não se pode afirmar que a maior parte do OMA no ambiente será sedimentado.

Estudos analisando a mineralogia dos sedimentos precisam ser feitos para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação do OMA e os parâmetros que o influenciam. Nas diferentes energias hidrodinâmicas testadas foram observados que a massa do sedimento e o óleo não foram componentes principais na determinação dos diferentes resultados dos OMAs formados. Esse era um resultado desejado, pois ambos foram mantidos quase constantes para todas as amostras de modo a evitar a sua interferência na formação dos agregados de óleo mineral.

Os sedimentos das quatro regiões estudadas formaram OMA, evidenciando que nessas regiões o OMA tem potencial de se formar em caso de derrames ou vazamentos de óleo. Nos quatro sedimentos a maior parte do OMA foi encontrado no fundo, porém observou-se que com uma leve agitação uma parte desses agregados voltava a ficar em suspensão. Com isso notou-se também que o óleo associado aos minerais não adere às paredes dos recipientes. Dos sedimentos de Salinas da Margarida na energia gerada a 180 ciclos por minuto foi o que mais formou OMA. Os sedimentos de São Roque foram os que menos formaram agregados de óleo mineral. Entretanto este foi o único sedimento em que a energia que formou mais agregado não foi a de  $E_{180}$  e sim a de  $E_{240}$ . Na região de São Roque a formação do OMA precisa de uma energia hidrodinâmica mais alta do que a das outras regiões.

Estudos mais detalhados com diferentes energias hidrodinamicas são necessário para identificar o valor a partir da qual um maior incremento na sua intensidade irá começar a diminuir o número de OMA formado. Além disso, são sugeridos, estudos que utilizem juntamente com a caracterização do OMA um método de balanço de massa ou de concentração do óleo residual, pois estes podem dar uma boa estimativa da capacidade de remoção do óleo através da formação do OMA. Outro fator importante é analisar como sedimentos com diferentes composições mineralógicas, ou até mesmos minerais puros, irão interagir com o óleo.

## 7. Referências

AJIJOLAIYA, L.O., HILL, P.S., KHELIFA, A., ISLAM, R.M., LEE, K., Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil–mineral aggregations. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 52, p. 920–927. 2006.

BRAGG, J.R., OWENS, E.H., Shoreline cleansing by interactions between oil and fine mineral particles. In: *Proceedings of the 1995 International Oil Spill Conference*. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication no. 4620, p. 219–227. 1995.

BRAGG, J.R., YANG, S.H., 1995. Clay-oil flocculation and its role in natural cleansing in Prince William Sound following the Exxon Valdez oil spill. In: *Wells, P.G., Butler, J.N., Hughes, J.S. (Eds.), Exxon Valdez Oil Spill—Fate and Effects in Alaskan Waters*. ASTM STP1219, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 178–214. Disponível em: <a href="http://books.google.com.br/">http://books.google.com.br/</a>>. Acesso em: 23/11/11. 1995.

BITTENCOURT A.C.S.P., Ferreira Y.A.F., Napoli E. . Alguns Aspectos da Sedimentação na BTS, Bahia. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 6, n. 4, p. 246-263. 1976.

CIRANO, M.; LESSA, G.C. Oceanographic characteristics of Baia de Todos os Santos, Brazil: circulation, seasonal variations and interactions with the coastal zone. In: 11th Int. Biennial Conf. on Physics of Estuaries and Coastal Seas. Hamburg, Germany, p. 17-20. 2002.

GENZ, F. Avaliação dos Efeitos da Barragem Pedra do Cavalo Sobre a Circulação Estuarina do Rio Paraguaçu e Baía de Iguape. 2006. 266 f. Dissertação (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, UFBA, Salvador, 2006.

KHELIFA, A., STOFFYN-EGLI, P., HILL, P.S., LEE, K., Characteristics of oil droplets stabilized by mineral particles: effect of oil types and temperature. *Spill Science and Technology Bulletin*, v. 8, n. 1, p. 19–30. 2002.

LEE, K., LUNEL, T., WOOD, P., SWANNELL, R., Shoreline cleanup by acceleration of clay-oil flocculation processes. In: *Proceedings of the 1997 International Oil spill Conference. American Petroleum Institute*, Washington, DC, Publication No 4651, p. 235–240. 1997.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., Characterization of oil–mineral aggregates. In: *Proceedings of 2001 International Oil Spill Conference*. American Petroleum Institute, Washington, DC, p. 991–996, Publication No. 14710. 2001.

LESSA, G.C., BITTENCOURT, A.C.S.P., BRICHTA, A., DOMINGUEZ, J.M.L. A reevalution of the Late Quaternary Sedimentation in Todos os Santos Bay (BA), Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 72, n. 4, p. 573-590. 2000.

LESSA G, DIAS K. Distribuição espacial das litofácies de fundo da Baía de Todos os Santos Spatial distribution of the litofacies of Baía de Todos os Santos's seabed. *Environmental Geosciences*. v. 1, n. 2, p. 84-97. 2009.

MOREIRA I.T.A, OLIVEIRA O.M.C, TRIGUIS J.A, DOS SANTOS A.M.P, QUEIROZ A.F.S, MARTINS C.M.S, SILVA C.S, Jesus R.S. Phytoremediation using Rizophora mangle L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's). *Microchemical Journal*. 2011.

POIRIER & THIEL, 1941 O.A. POIRIER AND G.A. THIEL, Deposition of free oil by sediments settling in seawater. Bulletin of American Association of Petroleum Geology, 25 12 (1941), pp. 2170–2180 *apud* STOFFYN-EGLI, P., LEE, K., Formation and Characterization of Oil–Mineral Aggregates. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 8, n. 1, p. 31–44. 2002.

STOFFYN-EGLI, P., LEE, K., Formation and Characterization of Oil–Mineral Aggregates. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 8, n. 1, p. 31–44. 2002.