

Implementação do teste de eficiência da dispersão química de óleo no mar

Beatriz S. Merlo¹; Amanda S. Amaral¹; Sarah R. Manhães¹; Karla P. Rainha¹; Márcia H. C. Nascimento¹; Sanny M. B. Côgo¹; Fabiana D. C. Gallotta²; Ricardo Guarnieri²; Sandra A. D. Ferreira¹; Cleocir J. Dalmaschio¹; Eustáquio V. R. Castro¹.

¹ Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP/LabPetro), UFES, Vitória-ES.

² Centro de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Petrobras (CENPES), Rio de Janeiro-RJ.

Palavras-Chave: Derramamento de petróleo; dispersante químico; planejamento experimental.

Introdução

Entre agosto de 2019 e março de 2020, foram encontradas manchas de óleo em diversas praias do nordeste brasileiro e no norte do Espírito Santo. Esse acidente apresentou diversos impactos para a população, a economia e a vida marinha local (Figura 1).

Figura 1. Impactos do aparecimento de manchas na costa brasileira.

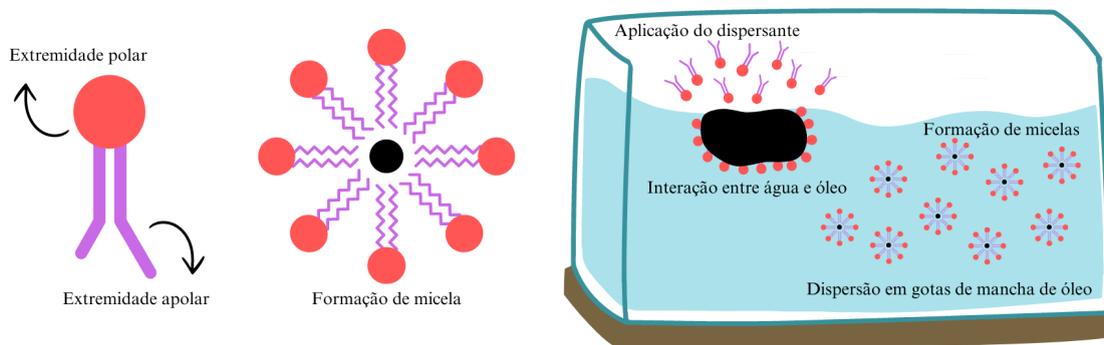


Fonte: Veículos de comunicação, a) Público - PT; b) Folha de São Paulo; c) Brasil Amazônia Agora.

A gestão eficaz de derramamentos de petróleo é uma preocupação crucial em termos de preservação ambiental e segurança industrial. Nesse contexto, os dispersantes químicos têm se destacado como uma ferramenta essencial para minimizar os impactos desses acidentes.

Os dispersantes químicos contêm surfactantes, que são moléculas com duas extremidades diferentes: uma parte que se liga ao óleo (lipofílica) e outra que se liga à água (hidrofílica). Essas moléculas reduzem a tensão superficial entre o óleo derramado e a água, facilitando a dispersão do óleo (Venosa, 2013; Singh, 2020), formando micelas de óleo e água, fragmentando as manchas de óleo à deriva no mar em gotículas menores, que se dispersam na coluna d'água (Figura 2).

Figura 2. Formação de micelas e funcionamento do dispersante.



Fonte: Autores, 2024.

Ao quebrar as manchas de petróleo em gotas menores e mais dispersas, os dispersantes químicos aceleram a degradação natural do óleo, permitindo que microrganismos decompositores atuem mais rapidamente (Riehm, 2014; Lewis, 2018).

Dessa forma, a eficiência dos dispersantes químicos é um fator importante para garantir que a aplicação desses compostos seja a mais satisfatória possível. No Brasil, a Instrução Normativa 7 estabelece critérios para concessão do registro de dispersantes químicos empregados nas ações de combate a derramamentos de petróleo e seus derivados no mar. Um desses critérios é a utilização do método SFT (*swirling flask test*) para determinação da eficiência do produto.

Entretanto, o teste SFT apresenta uma variação considerável nos resultados de eficiência de dispersão. Com o intuito de minimizar essa variabilidade e analisar quais fatores realmente influenciam no teste, optou-se por realizar uma etapa de planejamento experimental durante o período de implementação do método.

O planejamento experimental (*Design of Experiments*, DoE) é uma metodologia científica utilizada para planejar, conduzir e analisar experimentos de forma eficiente e eficaz. O objetivo principal do DoE é identificar e entender as relações entre os fatores que influenciam um processo e os resultados obtidos. Ao aplicar técnicas de planejamento experimental, é possível otimizar processos, melhorar a qualidade dos produtos e reduzir custos (Santos et. al., 2019; Folli et. al., 2024).

A fim de definir parâmetros para reduzir a variabilidade do método, foi proposto a realização de um planejamento com os seguintes objetivos: realizar experimentos de forma sistemática; variar todos os fatores analisados ao mesmo tempo; e propor um modelo empírico que proporcione otimização de tempo e recursos, confiabilidade e robustez nos resultados dos experimentos ao longo do projeto.



Material e Métodos

Dispersante químico

Foi utilizado o dispersante químico Corexit® 9500, devido à sua disponibilidade.

Amostra e propriedades físico-químicas

A amostra de petróleo pesado da produção brasileira *offshore* foi fornecida pela Petrobras/Cenpes em 2014 por meio de um Termo de Cooperação com a Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). O óleo apresenta 19,5°API e 0,9372 g.cm⁻³ de densidade a 20°C e foi codificado pelo Laboratório de Ambiental do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP/Labpetro) como AMB 5. A caracterização físico-química completa dessa amostra está descrita em Côgo *et. al.* (2024).

Teste SFT

Antes do início da análise, a água do mar sintética é preparada, diluindo 34,0 g de sal marinho comercial *Tetra Instant Ocean Sea Salt*® em 1 litro de água destilada, coletada no sistema de purificação da Gehaka, modelo OS20LXE, com condutividade 0,05 µS/cm e resistividade 18,5 MΩ.cm.

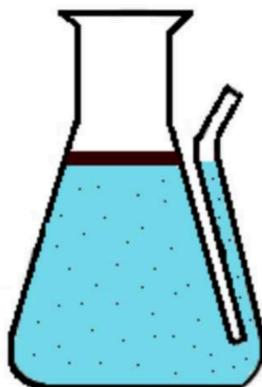
O ensaio do teste SFT inicia-se com o preparo da solução-mãe (Frasco 1), uma mistura de dispersante e óleo (1:10 v/v), e da solução-filha (Frasco 2), uma diluição da solução-mãe em diclorometano (1:9 v/v). Alíquotas do Frasco 1 são usadas para as réplicas da análise.

Com o Frasco 2, prepara-se a curva de calibração através da extração líquido-líquido (ELL) de volumes previamente estabelecidos da solução em 30 mL de água do mar sintética com 15 mL de diclorometano (DCM).

Para a análise de dispersão, 100 µL do Frasco 1 (solução-mãe) são adicionados a um erlenmeyer modificado (Figura 3) com 120 mL de água do mar sintética, já posicionado na mesa orbital de agitação. Após o tempo de repouso, realiza-se a ELL de 30 mL da amostra com 15 mL de DCM, para extração da massa de óleo dispersa.

Obtido o extrato, a solução de DCM é analisada utilizando o UV-Vis da Perkin Elmer, modelo Lambda 45, do Laboratório de Instrumentação do NCQP/Labpetro. As leituras em cubeta de quartzo de 3,5 mL, com caminho óptico de 10 mm, foram realizadas em três comprimentos de onda: 340, 370 e 400 nm.

Figura 3. Erlenmeyer modificado



Fonte: Adaptado de EPA 40 CFR, 1994.

Planejamento Experimental

Realizaram-se alguns experimentos seguindo a norma EPA 300 (1994), com o objetivo de obter nível de compreensão necessário sobre a análise para que ela pudesse ser otimizada. Definiram-se os objetivos do experimento, especificando o que se pretendia alcançar com a investigação.

A partir de uma triagem, determinou-se as quantidades e os tipos de fatores que seriam analisados, definindo sua faixa de trabalho, analisando o sistema e considerando as possibilidades ambientais e os recursos disponíveis.

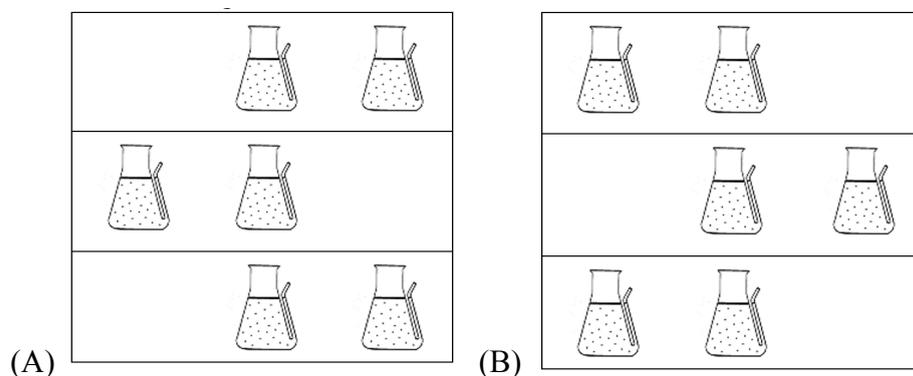
Foi proposto um modelo empírico com base nas variáveis significativas, incluindo coeficientes de regressão e a superfície de resposta para avaliar o ponto ótimo das variáveis analisadas. Conduziu-se experimentos utilizando as condições ótimas apontadas pelo modelo desenvolvido no Minitab® para comparar os resultados obtidos com os estimados.

Resultados e Discussão

Foi definido como objetivo do planejamento, a maximização da eficiência de dispersão, avaliando os fatores X1 - posição dos frascos na mesa agitadora (A e B); X2 - número de operadores a realizar o ensaio (1 e 2); X3 - tempo de repouso dos frascos após o período de agitação, em minutos (10 e 15); e X4 - salinidade da água do mar artificial, em g.L⁻¹ (34 ou 35).

Previamente, foi estabelecido a conformação dos frascos na mesa orbital de agitação: a “posição A” é a organização dos erlenmeyers modificados de forma alternada a partir do lado superior direito (perspectiva do analista) e a “posição B” é a distribuição começando pelo lado superior esquerdo (Figura 4).

Figura 4. Conformação da mesa agitadora contendo os frascos de erlenmeyer modificado.



Fonte: Autores, 2024.

Sendo assim, realizou-se um planejamento fatorial completo 2^4 e foram executados 16 experimentos variando todos os fatores analisados ao mesmo tempo. Utilizando o programa Excel, construiu-se as matrizes de planejamento e de experimentos (Figura 5).

Figura 5. Matriz de planejamento e matriz de experimentos.

MATRIZ DE PLANEJAMENTO					MATRIZ DE EXPERIMENTOS				
Ensaio	X1	X2	X3	X4	Ensaio	X1	X2	X3	X4
1	-1	-1	-1	-1	1	A	1	10	34
2	1	-1	-1	-1	2	B	1	10	34
3	-1	1	-1	-1	3	A	2	10	34
4	1	1	-1	-1	4	B	2	10	34
5	-1	-1	1	-1	5	A	1	15	34
6	1	-1	1	-1	6	B	1	15	34
7	-1	1	1	-1	7	A	2	15	34
8	1	1	1	-1	8	B	2	15	34
9	-1	-1	-1	1	9	A	1	10	35
10	1	-1	-1	1	10	B	1	10	35
11	-1	1	-1	1	11	A	2	10	35
12	1	1	-1	1	12	B	2	10	35
13	-1	-1	1	1	13	A	1	15	35
14	1	-1	1	1	14	B	1	15	35
15	-1	1	1	1	15	A	2	15	35
16	1	1	1	1	16	B	2	15	35

Fonte: Autores, 2024.

Após o processo de aleatorização dos experimentos, as análises laboratoriais foram realizadas, sempre usando seis frascos sendo quatro réplicas (aplicação de 100 μ L de solução mãe), um controle (aplicação de 91 μ L de óleo puro) e um branco (aplicação de 9 μ L de dispersante).

Ao final dos 16 ensaios, calculou-se as eficiências de dispersão do óleo (EFF%) para cada configuração de análise (Figura 6) a partir da relação entre a massa de óleo disperso e a massa total de óleo, com base nas absorvâncias obtidas e os fatores de resposta (RF_x) para cada comprimento de onda determinados pela curva de calibração, seguindo as seguintes equações (EPA 300 - Apêndice C).

$$RF_x = \left(\frac{C}{A_x} \right) \quad (1)$$

$$C_x = A_x \cdot RF_x \cdot V_{DCM} \cdot \left(\frac{V_{tw}}{V_{ew}} \right) \quad (2)$$

$$EFF(\%) = \left(\frac{C_{médio}}{C_{total}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Em que RF_x é o fator resposta médio calculado para cada comprimento de onda x ($x = 340, 370, \text{ ou } 400 \text{ nm}$); C é a concentração padrão da solução; A_x é a absorbância espectrofotométrica nos comprimentos de onda x ; C_x é a massa total de óleo disperso em cada comprimento de onda; V_{DCM} é o volume final da extrato de DCM mais amostra (20 mL); V_{tw} é o volume total de água salina adicionada no erlenmeyer modificado (120 mL); V_{ew} é o volume de amostra utilizado na extração para determinar o teor de óleo disperso (30 mL); $EFF\%$ é a percentagem de óleo disperso; $C_{médio}$ é a média aritmética de C_x ; e C_{total} é a massa de óleo inicialmente adicionada no erlenmeyer modificado.

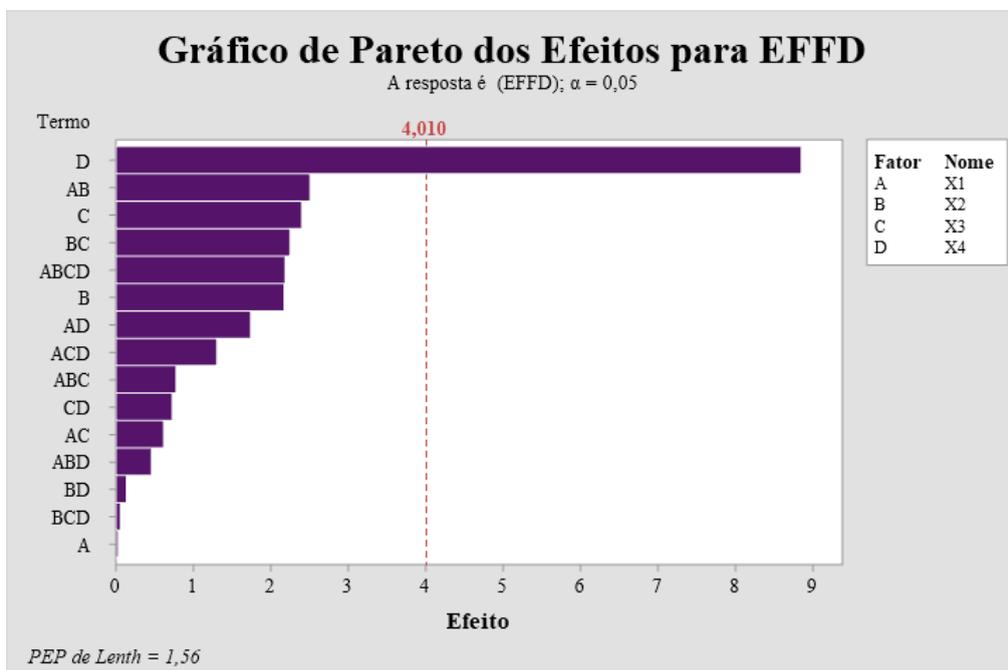
Figura 6. Eficiências obtidas após realização das análises laboratoriais.

Resultado Experimentos											
ORDEM EXECUÇÃO	MATRIZ DE EXPERIMENTOS ALEATORIZADA					%Eficiência Extração					
	Ensaio	X1	X2	X3	X4	REP1	REP2	REP3	REP4	MÉDIA	CTRL1
1º	16	B	2	15	35	12,63	11,55	17,99	17,69	14,97	0,23
2º	3	A	2	10	34	16,15	19,30	18,52	20,67	18,66	0,00
3º	5	A	1	15	34	11,96	10,90	2,20	17,42	10,62	0,00
4º	1	A	1	10	34	12,26	10,41	17,39	17,20	14,32	0,00
5º	10	B	1	10	35	8,95	18,44	21,33	8,95	14,42	0,00
6º	4	B	2	10	34	12,32	6,14	3,02	11,87	8,34	0,00
7º	6	B	1	15	34	11,67	6,51	11,85	4,99	8,76	0,00
8º	13	A	1	15	35	10,19	11,15	18,23	18,59	14,54	0,00
9º	8	B	2	15	34	19,30	12,32	6,14	3,20	10,24	0,02
10º	2	B	1	10	34	4,10	8,93	2,26	2,27	4,39	0,78
11º	7	A	2	15	34	2,43	2,60	2,64	1,43	2,28	0,00
12º	9	A	1	10	35	4,22	3,01	2,76	3,42	3,35	0,01
13º	11	A	2	10	35	3,63	6,83	2,46	4,21	4,28	0,00
14º	14	B	1	15	35	3,08	2,18	2,01	3,19	2,62	0,00
15º	12	B	2	10	35	3,14	3,14	4,04	3,74	3,52	0,00
16º	15	A	2	15	35	6,39	2,27	1,77	2,13	3,14	0,02

Fonte: Autores, 2024.

Com o planejamento torna-se possível estimar o erro por meio da variância dos efeitos das interações de ordem elevada. Analisando o gráfico de pareto (Figura 7), observa-se que apenas o fator X4 ultrapassa a porcentagem cumulativa total, o que indica que apenas a salinidade da água do mar sintética exerce um impacto significativo na eficiência média de dispersão (EFFD).

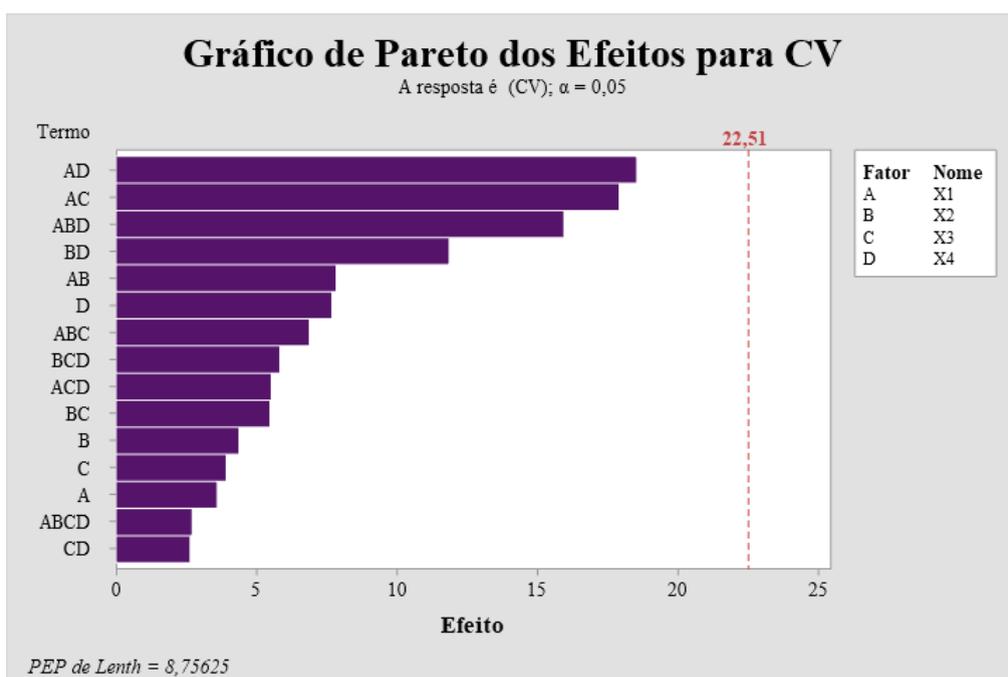
Figura 7. Gráfico de Pareto para eficiência média.



Fonte: Autores, 2024.

Devido à complexidade do método e à alta variabilidade (Holder, 2015; Fingas, 1990), decidiu-se analisar também o efeito dos fatores no coeficiente de variação (CV) das eficiências (Figura 8), a fim de garantir que a metodologia estivesse sendo aplicada da maneira mais satisfatória possível.

Figura 8. Gráfico de Pareto para o coeficiente de variação.

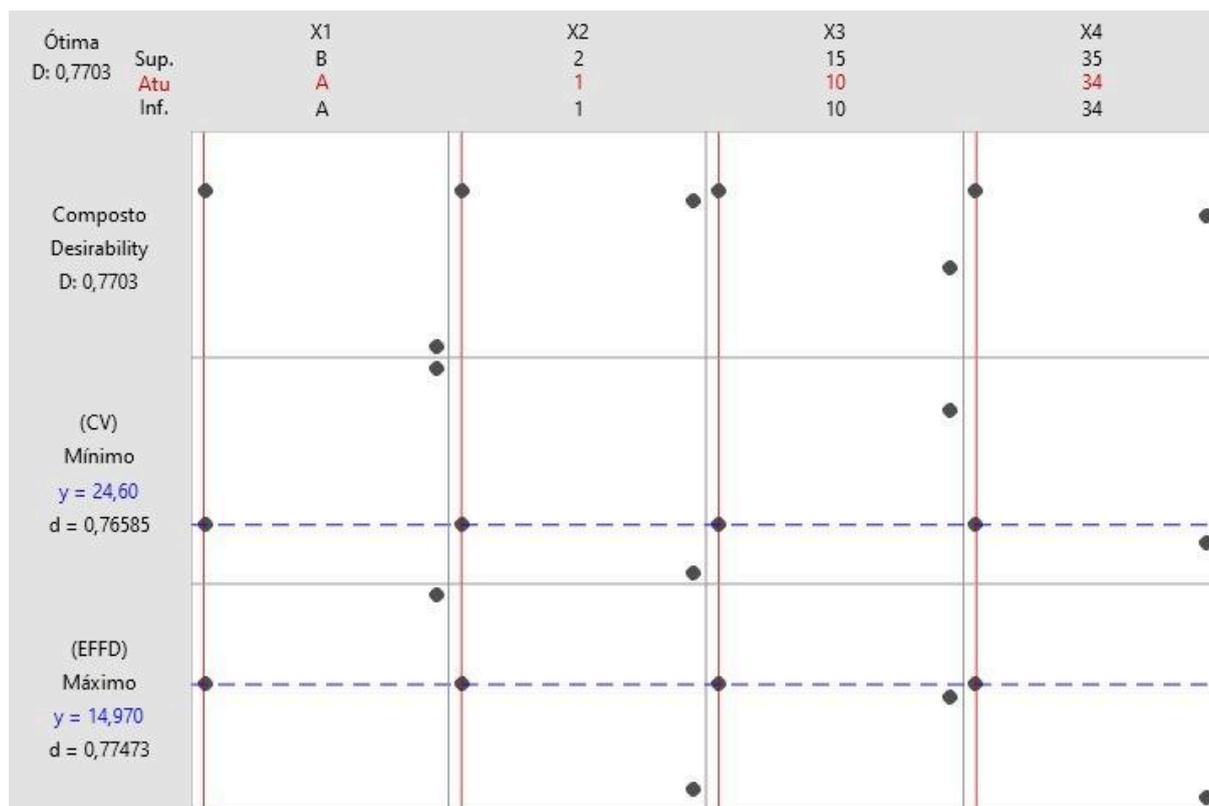


Fonte: Autores, 2024.

A análise dos gráficos revela que nenhuma das variáveis estudadas exerce um impacto significativo na variabilidade dos resultados.

Com os resultados obtidos, foi feita uma análise de desejabilidade como uma tentativa de otimizar as variáveis (Figura 9).

Figura 9. Análise de desejabilidade realizada no programa Minitab.



Fonte: Autores, 2024.

Analisando o gráfico de otimização, pode-se determinar que a eficiência máxima alcançável é de 14,97%, enquanto o coeficiente de variação mínimo é de 24,60%. Analisando as variáveis, verifica-se que X1 tem um efeito positivo quando está em seu valor superior; X2 tem efeito negativo no seu valor superior; X3 tem um impacto menor ou já atingiu seu valor ótimo; e X4 tem o maior impacto na eficiência, pois uma variação de 34 para 35 pode resultar em uma diminuição significativa na EFFD.

Diante disso, obteve-se a condição ideal experimental com os seguintes parâmetros: o fator X1 como a conformação A da mesa; o fator X2 como 1 operador; o fator X3 como 10 minutos de repouso; e o fator X4 como salinidade a 34 g.L⁻¹.

Conclusões

A investigação dos fatores revelou que alguns têm maior impacto no coeficiente de variabilidade das eficiências do que outros. A análise de desejabilidade realizada, ajudou a identificar o impacto das mudanças nos fatores sobre a eficiência e a variação.



Mesmo com as adaptações feitas, pode-se observar que a análise apresenta alta variabilidade nos dados obtidos, indicando que os procedimentos de execução do teste SFT necessitam de adaptações adicionais para ser considerado como um ensaio implementado no Laboratório de Intemperismo do NCQP/Labpetro.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio prestado pelas instituições NCQP/Labpetro, DQUI/UFES, FEST, PETROBRAS/CENPES, FAPES e CAPES.

Referências

ASTM Method D1250. **Standard Guide for the Use of the Joint API and ASTM Adjunct for Temperature and Pressure Volume Correction Factors for Generalized Crude Oils, Refined Products, and Lubricating Oils: API MPMS Chapter 11.1.** ASTM International: West Conshohocken, PA, 2019.

ASTM Method D7042. **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).** ASTM International: West Conshohocken, PA, 2021.

Brasilamaz. **Manchas de petróleo no litoral brasileiro é o maior desastre em águas tropicais.** Brasil Amazônia Agora, 16 ago. 2023. Disponível em: <https://brasilamazoniaagora.com.br/2023/manchas-de-petroleo-no-litoral/>. Acesso em: 03 set. 2024.

Côgo, Sanny M. B.; Amaral, Amanda S.; Rainha, Karla P.; Westphal, Regina; Rocha, Rayano R.; Rodrigues, Elivelton O.; Ferreira, Sandra A. D.; De Castro, Eustaquio V. R. Análise dos impactos do intemperismo por evaporação na composição de saturados em cenários de derramamento de petróleo no mar. **Revista Ifes Ciência**, 10, 4, 1–11, 2024.

EPA 40 CFR– Apêndice C na Parte 300. **Swirling Flask Dispersant Effectiveness Test, Revised Standard Dispersant Toxicity Test, and Bioremediation Agent Effectiveness Test.** Environmental Protection Agency (EPA), 59, 47458, 1994.

Fingas, Mervin F.; Stoodley, Robert ; Laroche, Nanci. Effectiveness testing of spill-treating agents. **Oil and Chemical Pollution**, 7, 4, 337–348, 1990.

Folli, Gabriely S.; Dos Santos, Lindamara; Zaroni, Madson P.; Chinelatto Junior, Luiz S., Romão, Wanderson; Filgueiras, Paulo R. Petroleomics by design of experiments in ESI(±)FT-ICR MS analysis. **Fuel**, 355, 129391, 2024.

IBAMA. **Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.** Instrução Normativa nº 7, de 06 de julho de 2001. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/component/legislacao>. Acesso em: 09 set. 2024.

Holder, Edith L.; Conmy, Robyn N. ; Venosa, Albert D. Comparative Laboratory-Scale Testing of Dispersant Effectiveness of 23 Crude Oils Using Four Different Testing Protocols*. **Journal of Environmental Protection**, 06, 06, 628–639, 2015.

Lewis, A; Prince, R. C. Integrating Dispersants in Oil Spill Response in Arctic and Other Icy Environments.

Environmental Science & Technology, 52, 11, 6098–6112, 2018.

Lusa. **Manchas de petróleo derramado no litoral brasileiro alcançam o Rio de Janeiro.** Público, Rio de Janeiro, 23 nov. 2019. Disponível em: <https://www.publico.pt/2019/11/23/mundo/noticia/manchas-petroleo-derramado-litoral-brasileiro-alcancam-rio-janeiro-1894862>. Acesso em: 10 set. 2024.

Montgomery, Douglas C. **Design and analysis of experiments.** 3a. ed. Hoboken, Nj: Wiley, 1991.

Moreira, Matheus; Watanabe, Phillippe. **Veja perguntas e respostas sobre o óleo no Nordeste três meses depois.** Folha de São Paulo, São Paulo, 11 out. 2019. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/ambiente/2019/10/veja-perguntas-e-respostas-sobre-as-manchas-de-oleo-no-nordeste.shtml>. Acesso em: 02 set. 2024.

Riehm, David A.; McCormick, Alon V. The role of dispersants' dynamic interfacial tension in effective crude oil spill dispersion. **Marine Pollution Bulletin**, 84, 1-2, 155–163, 2014.



63º Congresso Brasileiro de Química
05 a 08 de novembro de 2024
Salvador - BA

Santos, Jandyson M.; Pudenzi, Marcos A.; Wisniewski Jr., Alberto; Breitzkreitz, Márcia C.; Eberlinc, Marcos N. Optimization of Atmospheric Pressure Photoionization for the Crude Oil Analysis Using Ultra-High Resolution Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 30, 4, 819–829, 2019.

Singh, H.; Bhardwaj, Neha; Arya, Shailendra K.; Khatri, Madhu. Environmental impacts of oil spills and their remediation by magnetic nanomaterials. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 14, 100305, 2020.

Venosa, Albert D.; Holder, Edith L. Determining the dispersibility of South Louisiana crude oil by eight oil dispersant products listed on the NCP Product Schedule. **Marine Pollution Bulletin**, 66, 1-2, 73–77, 2013.