DETERMINAÇÃO DE SAIS EM PETRÓLEO E SUAS EMULSÕES EM CONDIÇÕES DE SUB E SUPERSATURAÇÃO

Raphael Freitas de Oliveira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadores:

Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Outubro de 2013

DETERMINAÇÃO DE SAIS EM PETRÓLEO E SUAS EMULSÕES EM CONDIÇÕES DE SUB E SUPERSATURAÇÃO

Raphael Freitas de Oliveira

Dissertação submetida ao corpo docente da Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovada por:

Márcio Nele de Souza - Orientador

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc. (EQ-UFRJ)

Frederico W. Tavares - Orientador

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc. (EQ-UFRJ)

Prof. Erika Christina A. N. Chrisman, D.Sc. (EQ-UFRJ).

Prof. Edson Irineu Müller, D.Sc. (UFSM)

Prof. Eustáquio Vinicius R. de Castro, D.Sc. (UFES)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2013

OLIVEIRA, RAPHAEL FREITAS DE

Determinação de Sais em Petróleo e Suas Emulsões em Condições de Sub e Supersaturação / Raphael Freitas de Oliveira - 2013.

100f.: il.:30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

1. Sais em petróleo; 2. Emulsões de água em petróleo; 3. Cristais salinos. I. Souza, Marcio Nele. Tavares, Frederico Wanderley. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. III. Determinação de Sais em Petróleo e Suas Emulsões em Condições de Sub e Supersaturação.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)

À Deus,

À minha família,

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, por permitir minha chegada à este momento;

À minha esposa pela força e compreensão necessárias para a conclusão desta dissertação, e sobretudo pela participação fundamental em todas as etapas;

À minha fliha pela compreensão, quando foi necessário trocar as brincadeiras e a atençao dada à ela para me concentrar neste estudo;

Aos meus pais por investirem nos meus estudos, cobrando à dedicação necessária em cada ano de escola, indispensáveis para a chegada até aqui;

À equipe de Caracterização, pela contribuição no desenvolvimento deste estudo.

Aos demais amigos, que de alguma forma participaram desta caminhada;

Resumo da Dissertação apresentada ao corpo docente da Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

DETERMINAÇÃO DE SAIS EM PETRÓLEO E SUAS EMULSÕES EM CONDIÇÕES DE SUB E SUPERSATURAÇÃO

Raphael Freitas de Oliveira

Outubro, 2013

Orientadores: Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

A produção de petróleo normalmente está associada a coprodução de água, que através dos separadores gravitacionais, é ajustada para o teor de até 1% m/m. O petróleo enviado para o parque de refino, demanda o enquadramento dos teores de sais e água requeridos pelas unidades de destilação. Porém, mesmo com processos de tratamento cada vez mais eficientes, existe uma fração dos sais presentes que são considerados como não-extraíveis, que necessitam de condições ótimas de mistura para uma maior eficiência de extração. Para verificação da eficiência das dessalgadoras, o teor de sais é quantificado utilizando procedimentos baseados na extração destes sais para uma fase aquosa com posterior titulação da mesma. A norma base ASTM D6470 é a mais comumente utilizada na indústria petrolífera para a quantificação dos sais presentes no óleo. Neste trabalho, foi proposto um procedimento para produção de amostras contendo sais sob a forma cristalina, avaliando o potencial de quantificação destes utilizando a norma ASTM D6470 com modificações e o procedimento de emulsificação, que baseia-se na dispersão dos reagentes na amostra com um turrax com posterior separação das fases por centrifugação. Os testes foram realizados com emulsões preparadas utilizando petróleos oriundos do pós e pré-sal e salmouras contendo cloreto de sódio em diferentes concentrações. Utilizando ambas as técnicas foi possível a quantificação dos sais sob a forma cristalina, identificando uma boa eficiência de extração dos procedimentos testados.

Abstract of the Dissertation presented to the Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ / UFRJ, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master Science (M.Sc.).

DETERMINATION OF SALTS IN CRUDE OIL AND EMULSIONS IN SUB AND SUPERSATURATION CONDITIONS

Raphael Freitas de Oliveira

October, 2013

Advisors: Márcio Nele de Souza, D.Sc.
Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Oil production is usually associated with the co-production of water, which through the gravitational separators, is adjusted to levels until 1%m/m. The oil sent to the refining plant, demand adequation of the levels of salts and water required for distillation units. However, even with more efficient treatment process, there is a present salt fraction that are considered as non-extractable, requiring optimum conditions of mixing for greater efficiency of extraction. To check the desalter efficiency, the salt quantification procedure is based on salts extraction into an aqueous phase and subsequent titration. The standard ASTM D6470 is the most commonly used in the oil industry for the quantification of the salts present in the oil. In this work, it is proposed a procedure for producing samples containing salts in crystalline form, evaluating the quantification of these using the standard ASTM D6470 with modifications and emulsification procedure, which is based on the dispersion of reagents in the sample with turrax and a posterior phase separation by centrifugation. The tests were conducted with emulsions prepared using petroleum from pos and pre-salt and brines containing sodium chloride in different concentrations. In both techniques was possible the quantification of salts in crystalline form, identifying a good extraction efficiency in the tested procedures.

Sumário

1 Introdução 1

2 Objetivo 5

3 Revisão bibliográfica 6

3.1 Composição química do petróleo 6

3.1.1 Hidrocarbonetos 6

3.1.2 Não-Hidrocarbonetos 7

3.2 Emulsões na indústria petrolífera 8

3.2.1 Classificação das emulsões 9

3.2.2 Estabilidade de emulsões 10

3.4 Processo de produção e refino de petróleo 11

3.5 Métodos de determinação de cloretos 14

3.5.1 Titrimetria 14

3.5.2 Raios-X 15

3.5.3 Potenciometria 15

3.5.4 Cromatografia de íons 15

3.6 Determinação de cloretos em petróleo e derivados 15

3.7 Comentários gerais sobre os métodos de quantificação de cloretos e justificativas do estudo realizado 16

4 Materiais e métodos experimentais 17

4.1 Métodos experimentais utilizados 17

4.1.1 ASTM D6470 17

4.1.2 Emulsificação 19

4.1.3 Teor de água em petróleo 20

4.1.4 Teor de sedimentos em petróleo 20
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV). 22
4.2 Amostras selecionadas para a comparação entre as metodologias 23
4.3 Procedimento proposto para formação de cristais salinos 24
5 Resultados e discussões 27
5.1 Resultados obtidos na comparação entre os métodos testados 27
5.1.1 Resultados para o teor de sais do primeiro grupo de amostras 27
5.1.2 Avaliação estatística dos resultados obtidos para o primeiro grupo de amostras 28
5.1.3 Resultados obtidos para o planejamento fatorial 35
5.1.4 Resultados para o teor de sais do segundo grupo de amostras - procedimento de emulsificação otimizado 38
5.1.5 Avaliação estatística dos resultados obtidos para o segundo grupo de amostras 40
5.2 Teste de recuperação dos métodos testados 43
5.3 Resultados encontrados para o teste de quantificação dos cristais salinos 44
5.3.1 Testes iniciais 44
5.3.2 Testes intermediários 56
5.3.3 Testes finais 58
5.3.4 Testes adicionais 61
5.4 Avaliação dos fatores relevantes para o procedimento de teor de sedimentos 66
6 Conclusões e perspectivas 75
6.1 Conclusões 75
6.2 Perspectivas e sugestões de trabalhos futuros 76

7 Referências bibliográficas 78

ANEXO A 82

ANEXO B 97

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama típico de uma unidade de dessalgação em dois estágios (Adaptado de WARREN, 2007) 12
Figura 2: Aparato de extração segundo norma ASTM D6470 - medidas apresentadas em mm (Adaptado de ASTM, 1999). 18
Figura 3: Aparato de filtração para teor de sedimentos (Adaptado de ASTM, 2005) 21
Figura 4: Etapas do procedimento de formação dos sais cristalinos com os pontos de amostragem. 25
Figura 5: Aparelhagem montada para o procedimento de formação do sal sob a forma cristalina. 25
Figura 6: (a) Resíduos obtidos para o método dos mínimos quadrados (e) e (b) resíduos obtidos para o método da regressão das distâncias ortogonais (d). 30
Figura 7: ODR para a comparação ASTMD6470 modificado e Emulsificação, incluindo a amostra P4. 31
Figura 8: ODR para a comparação ASTMD6470 modificado e Emulsificação, retirando a amostra P4. 31
Figura 9: ODR para a comparação ASTMD6470 combinada e Emulsificação combinado, com a amostra P4. 34
Figura 10: ODR para a comparação ASTMD6470 combinada e Emulsificação combinado, sem a amostra P4. 34
Figura 11: Efeitos dos diferentes fatores na massa de cloreto extraída. 37
Figura 12: Superfície tridimensional da influência dos fatores A e B na extração de cloretos. 37
Figura 13: Avaliação da massa de sais extraídas para os diferentes valores dos fatores. 38
Figura 14: ODR para a comparação ASTMD6470 modificado e emulsificação otimizado, com a amostra P4. 42
Figura 15: ODR para a comparação ASTM D6470 modificado e emulsificação otimizado, sem a amostra P4. 42
Figura 16: Cristais salinos gerados no procedimento de desidratação. 48

Figura 17: Cristais formados no bécher de solubilização da amostra. 49
Figura 18: Cristais formados na membrana de filtração. 49
Figura 19: Análise de MEV-EDS - amostra original do óleo I 50
Figura 20: Análise de MEV-EDS - amostra original do óleo II 50
Figura 21: Análise de MEV-EDS - amostra original do óleo III 51
Figura 22: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo I 52
Figura 23: Análise de MEV-EDS – amostra do óleo I após destilação 52
Figura 24: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo II, identificando duas áreas de análise. 53
Figura 25: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo II, análise dos cristais maiores.....53
Figura 26: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo II, análise dos cristais menores. 54
Figura 27: Análise de MEV-EDS - amostra do óleo II após destilação.....54
Figura 28: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo III. 55
Figura 29: Análise de MEV-EDS - amostra do óleo III após destilação.....55
Figura 30: Cristais salinos identificados para amostra após destilação à direita, ausentes na amostra de emulsão, à esquerda.....57
Figura 31: Balanço para os pontos 1 e 2 utilizando os procedimentos ASTMD6470 modificado e emulsificação. 60
Figura 32: Balanço para os pontos 2 e 3 utilizando o procedimento de emulsificação. 61
Figura 33: Gotas identificadas para a amostra de óleo I, com velocidade de 13600 rpm. 62
Figura 34: Gotas identificadas para a amostra do óleo P2, com velocidade de 13600 rpm. 62
Figura 35: Gotas identificadas para a amostra do óleo 1, com velocidade de 6600 rpm. 63
Figura 36: Distribuição do tamanho de gotas para as emulsões preparadas.....63
Figura 37: Quantificação do teor de água das salmouras com diferentes concentrações. 64

Figura 38: Densidade das salmouras para os diferentes teores de sais. 65
Figura 39: Contribuição dos sais na massa da salmoura. 66
Figura 40: Procedimento para avaliação da composição dos sedimentos. 68
Figura 41: Sedimentos segregados em frações solúveis em água e tolueno para as 5 etapas. 69
Figura 42: Comparação entre as massas de sais quantificadas em cada condição. 71
Figura 43: Cristais formados na membrana para amostra 1C, na condição 1. 72
Figura 44: Cristais formados na membrana para amostra 1C, na condição 2. 72
Figura 45: Cristais formados na membrana para amostra 1C, na condição 3. 72
Figura 46: Cristais formados na membrana para amostra 1C, na condição 4. 73
Figura 47: Cristais formados na membrana para amostra 1E, na condição 1.....73
Figura 48: Cristais formados na membrana para amostra 1E, na condição 2.....73
Figura 49: Cristais formados na membrana para amostra 1E, na condição 3.....74
Figura 50: Cristais formados na membrana para amostra 1E, na condição 4.....74
Figura 51: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 2, para o primeiro grupo de amostras.....83
Figura 52: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 2, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4. 83
Figura 53: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 3, para o primeiro grupo de amostras.....84
Figura 54: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 3, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4. 84
Figura 55: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 5, para o primeiro grupo de amostras.....85
Figura 56: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 5, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4. 85
Figura 57: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 3, para o primeiro grupo de amostras.....86
Figura 58: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 3, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4. 86

Figura 59: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 4, para o primeiro grupo de amostras.....87
Figura 60: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 4, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4. 87
Figura 61: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 5, para o primeiro grupo de amostras.....88
Figura 62: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 5, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4. 88
Figura 63: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 4, para o primeiro grupo de amostras.....89
Figura 64: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 4, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4. 89
Figura 65: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 5, para o primeiro grupo de amostras.....90
Figura 66: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 5, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4. 90
Figura 67: ODR para a comparação entre os métodos 4 e 5, para o primeiro grupo de amostras.....91
Figura 68: ODR para a comparação entre os métodos 4 e 5, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4. 91
Figura 71: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 3, para o segundo grupo de amostras.....92
Figura 72: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 3, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4. 92
Figura 73: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 4, para o segundo grupo de amostras.....93
Figura 74: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 4, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4. 93
Figura 75: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 3, para o segundo grupo de amostras.....94

Figura 76: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 3, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4. 94
Figura 77: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 4, para o segundo grupo de amostras.....95
Figura 78: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 4, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4. 95
Figura 79: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 4, para o segundo grupo de amostras.....96
Figura 80: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 4, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4. 96

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição elementar típica do petróleo (adaptado de SPEIGHT, 2005) .6
Tabela 2: Parâmetros testados para o procedimento de emulsificação. 20
Tabela 3: Propriedades das amostras de petróleo selecionadas. 24
Tabela 4: Teor de sais do primeiro grupo de amostras de petróleo para os diferentes métodos testados 27
Tabela 5: Teor de água e de sais na água para as amostras testadas. 28
Tabela 6: Resultados para o Teste-t pareado dos métodos testados, incluindo a amostra P4. 29
Tabela 7: Resultados obtidos para a regressão ortogonal com a amostra P4. 32
Tabela 8: Resultados obtidos para a regressão ortogonal sem a amostra P4. 33
Tabela 9: Resultados para o Teste-t pareado dos métodos testados e apresentados de forma combinada, incluindo ou não a amostra P4. 33
Tabela 10: Resultados encontrados no planejamento fatorial. 36
Tabela 11: Informações do modelo obtido para o planejamento fatorial. 36
Tabela 12: Condições otimizadas para o procedimento de emulsificação. 38
Tabela 13: Teor de sais das amostras de petróleo para os métodos ASTM D6470 modificado e emulsificação otimizado. 39
Tabela 14: Resultados encontrados para teor de água e o teor de sais em base água. 40
Tabela 15: Resultados obtidos para o teste-t pareado dos métodos testados, após otimização dos parâmetros, incluindo a amostra P4. 41
Tabela 16: Teor de sais das emulsões preparadas para o teste de recuperação. 44
Tabela 17: Propriedades das amostras dos testes iniciais dos sais sob a forma cristalina. 45
Tabela 18: Balanço do teor de água para a destilação das três amostra de óleo. 45
Tabela 19: Teor de sais e balanço de massa para os testes iniciais do procedimento de sal cristalino.....47
Tabela 20: Grau de saturação das amostras dos três óleos testados. 47
Tabela 21: Teor de sedimentos encontrados para as amostras dos testes iniciais...48

Tabela 22: Balanço do teor de água para as duas destilações do óleo I. 56
Tabela 23: Balanço de massa para os testes iniciais do procedimento de sal cristalino nas duas destilações do óleo I. 56
Tabela 24: Balanço do teor de água para as destilações 1 a 8 realizadas com o óleo I. 58
Tabela 25: Balanço de massa para as destilações 1, 2 e 3 do óleo I.....59
Tabela 26: Balanço de massa para as destilações 5, 7 e 8 do óleo I.....59
Tabela 27: Resultados obtidos na verificação do procedimento de produção das emulsões sintéticas. 62
Tabela 28: Amostras utilizadas no teste do procedimento de sedimentos. 67
Tabela 29: Teor de sedimentos das amostras para cada condição. 67
Tabela 30:Teor de sais e balanço de massa para os testes iniciais do procedimento de sal cristalino nas duas destilações do óleo I.....98
Tabela 31: Teor de sais e balanço de massa para as destilações 1, 2 e 3 do óleo I.99
Tabela 32: Teor de sais e balanço de massa para as destilações 4, 5 e 6 do óleo I. 100

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, cujo estado físico é predominantemente líquido (T = 25ºC), podendo assumir o estado gasoso quando a mistura contém uma maior porcentagem de componentes com baixo peso molecular. Na produção de um campo de petróleo há a coprodução de água, sedimentos e gás e em função do cisalhamento imposto pelo escoamento destes fluidos (água, óleo e gás), desde o reservatório até as unidades de produção, e pela presença de espécies tensoativas na composição do petróleo, são formadas as emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo (A/O). (MORIGAKI *et al.*, 2010, FERREIRA, 2012).

Como, normalmente, a água coproduzida contém sais inorgânicos em sua composição, faz-se necessário separá-la do petróleo, antes de enviá-lo às refinarias. A presença dessa água salina na refinaria acarreta, entre outros fatores, a corrosão e a formação de depósitos salinos (incrustação) nos equipamentos de processo das refinarias e o envenenamento de alguns catalisadores. A água coproduzida com o petróleo também representa um volume ocioso para as operações de transferência e estocagem do petróleo que é enviado às refinarias. (RAMALHO, 2009).

As emulsões formadas no processo de produção de petróleo são predominantemente do tipo A/O, isto é, são formadas de diminutas gotas de água dispersas no petróleo, em função do caráter lipofílico dominante dos emulsificantes naturais existentes na composição do petróleo. Esses emulsificantes naturais migram para a superfície das gotas de água e formam um filme interfacial, que age como barreira física entre as gotas, dificultando a coalescência. (RAMALHO, 2011).

A concentração e a composição dos sais presentes na água de formação variam de acordo com os campos de produção, podendo apresentar sais de sódio, cálcio e magnésio, principalmente sob a forma de cloretos e, em quantidade inferior, de sulfatos. As concentrações podem variar entre 5.000 à 280.000 mg/L, mas os valores usualmente encontrados estão entre 30.000 mg/L e 150.000 mg/L. Como

normalmente o cloreto de sódio é o sal inorgânico presente em maior quantidade, a salinidade de um petróleo ou de uma água de formação é normalmente reportada com base neste sal. (CUNHA, 2008).

O pré-tratamento do petróleo requer a remoção da água e também dos sais e sólidos, que quando presentes podem causar problemas em toda cadeia de produção. Os sais estão normalmente dissolvidos na fase aquosa, mas podem eventualmente apresentar-se também como pequenos cristais no óleo. Partículas cristalinas de sais só serão removidas da fase oleosa se uma lavagem adequada for realizada. As partículas sólidas molháveis pela água são os contaminantes mais fáceis de serem removidos, desde que haja um bom contato com água de lavagem. Para realização deste pré-tratamento, as plantas de processo das refinarias são normalmente equipadas com sistemas de dessalgação, que são responsáveis pelo enquadramento dos teores de sais e água do petróleo enviado para a torre de destilação, sendo por esse motivo, considerada uma etapa crítica. (FORTUNY, 2008; BRASIL, 2000; CUNHA, 2008).

A crescente busca por qualidade, produtividade e eficiência dos processos de desidratação/dessalgação tem exigido o uso de técnicas e estratégias para o monitoramento e a otimização desses processos. Porém, diante da falta de instrumentos adequados ao monitoramento do teor de sais em correntes oleosas, praticamente inexistem relatos na literatura sobre o monitoramento da dessalgação de petróleos. Alguns esforços que buscam correlacionar variável de processo com desempenho da dessalgadora têm sido relatados na literatura e a eficiência na remoção de sais tem sido avaliada através de análises feitas em laboratório. Vários métodos são comumente utilizados para monitorar e determinar a salinidade em petróleo, mas normalmente estão associados com procedimentos de extração que dependem fortemente do grau de mistura da amostra com o solvente. (MORIGAKI, 2010).

O método comumente utilizado para a quantificação do teor de sais em petróleo é o ASTMD6470, que através da utilização de solventes (xileno, etanol ou isopropanol,

acetona e água) extrai os sais para a fase aquosa e os quantifica, através de titulação com uma solução aquosa de nitrato de prata, expressando o resultado como % m/m de NaCl, que é normalmente o sal com maior teor encontrado nos petróleos. Conforme apresentado em Fortuny (2008), um procedimento otimizado baseado na emulsificação foi desenvolvido com o objetivo de melhorar a extração dos sais presentes no petróleo para posterior quantificação destes.

Como citado por Cunha (2008), pequenos cristais salinos presentes nos petróleos podem chegar às dessalgadoras e a eficiência de remoção dos mesmos está relacionada com a eficiência de lavagem das mesmas. Podemos utilizar a mesma inferência, para avaliar a eficiência de extração dos métodos laboratoriais utilizados na quantificação dos sais presentes no petróleo.

Com a produção de óleos provenientes de novos campos produtores, alguns problemas operacionais diferentes do histórico obtido com décadas de processamento podem surgir. O consumo de neutralizantes no sistema de topo das unidades de destilações tem apresentado um aumento, quando a carga processada apresenta óleos desses novos campos no seu *blend*. Uma possibilidade deste aumento são os ditos cloretos não-extraíveis. Com a chegada dos cloretos na torre de destilação pode ocorrer a hidrólise dos sais que não são extraídos nas dessalgadoras, já que na temperatura de fundo da torre 95% do $MgCl_2$ e 15% $CaCl_2$ sofrem hidrólise (SHALABY, 2011).

Conforme descrito por NACE (2005), existe uma fração dos cloretos presentes no petróleo que são classificados como cloretos não-extraíveis. Esta fração dos cloretos não se encontram dissolvidos na água emulsionada no óleo, não são removidos pelas dessalgadoras e normalmente não são quantificados pelos métodos baseados em extração.

Durante o processamento primário do petróleo, pode ocorrer a evaporação parcial da água, que é produzida junto ao óleo, na coluna de produção, devido a queda de pressão entre o reservatório e a unidade produtora. Com a evaporação, uma fração

dos sais que se encontrava dissolvido na água, pode formar cristais salinos que são carreados, podendo chegar as refinarias.

Neste trabalho, foi avaliado a eficiência de quantificação dos sais presentes no petróleo pelo método ASTM D6470 e por um novo procedimento proposto, em diferentes condições, onde foram testadas emulsões sub e supersaturadas. As emulsões foram preparadas utilizando salmouras com diferentes concentrações de cloreto de sódio (condição de subsaturação) e estas emulsões foram destiladas para evaporação parcial da fase aquosa, gerando cristais salinos (condição de supersaturação). Dessa forma, foi testado se, utilizando os métodos de quantificação citados, é possível quantificar os sais sob a forma de cristais. O balanço de massa dos sais foi realizado para avaliar a eficiência de quantificação dos métodos testados.

2 OBJETIVO

Em face do exposto anteriormente, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a eficiência de quantificação dos sais presentes no petróleo em condições supersaturadas, isto é, na presença de cristais salinos.

Para tanto, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Comparar diferentes metodologias para a quantificação dos sais em petróleo, envolvendo o preparo de emulsões sintéticas para avaliação em testes de recuperação;

- Desenvolver um procedimento para a produção dos cristais salinos, através da retirada parcial da água presente na emulsão e quantificar os cristais salinos formados no processo de desidratação utilizando o procedimento de teor de sedimentos (ASTM D4807);

- Avaliar os resultados obtidos nas análises de microscopia eletrônica de varredura, verificando a existência dos cristais formados no procedimento de desidratação proposto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de milhares de compostos com inúmeros grupos funcionais, sendo constituído principalmente de espécies de hidrocarbonetos, substâncias que possuem na sua estrutura átomos de carbono e hidrogênio. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são essencialmente os alcanos normais (n-parafinas), os isoalcanos (isoparafinas), os cicloalcanos (naftenos) e os aromáticos. Na fração de resinas e asfaltenos, concentram-se moléculas complexas contendo átomos de carbono e heteroátomos (Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre, Vanádio, Níquel, Ferro, etc.), (THOMAS, 2004; MELO, 2007).

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo geralmente possuem características distintas. Podem apresentar densidade, viscosidade e coloração diferentes, mas apresentam análises elementares semelhantes conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição elementar típica do petróleo (adaptado de SPEIGHT, 2005)

Elemento	Teor (%)
Carbono	83 - 87
Hidrogênio	10 - 14
Enxofre	0,05 - 1,5
Nitrogênio	0,1 - 2
Oxigênio	0,05 - 1,5
Metais (Ni e V)	< 0,1

3.1.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos presentes originalmente no petróleo pertencem a três classes diferentes: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Podem ocorrrer traços de olefinas em alguns óleos. Os parafínicos (alcanos normais e ramificados) e os naftênicos (cicloalcanos com possíveis ramificações) são compostos saturados e apolares. Os aromáticos são compostos por cadeias apolares, apresentam anel benzênico em

sua estrutura, podendo ser mono ou poliaromáticos (isolados ou condensados) e podem possuir ramificações parafínicas e naftênicas. A olefina é um hidrocarboneto alifático, ou seja, de cadeia aberta, apresentando pelo menos uma ligação dupla entre os carbonos. Quanto a estabilização de emulsões óleo-água, alguns estudos mostram que as parafinas de alto peso molecular não conseguem estabilizar emulsões sozinhas. Pelo fato de serem apolares, não atuam na interface água-óleo (THOMAS, 2004; IIDA, 2007; LUCHESE, 2010).

3.1.2 Não-Hidrocarbonetos

Inseridos no grupo dos não-hidrocarbonetos temos as resinas, os asfaltenos e outros contaminantes orgânicos (compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, e compostos metálicos). Os compostos de enxofre são os que aparecem em maior quantidade entre os compostos heteroatômicos presentes no petróleo e, como os compostos nitrogenados e metálicos, os compostos sulfurados podem formar gomas, dificultando o processo de refino. Em geral a concentração de compostos de nitrogênio no cru é baixa, mesmo assim, estes compostos são responsáveis pelo envenenamento dos catalisadores nos processos seguintes à destilação atmosférica e, também, contribuem para a formação de emulsões, dificultando o processo de dessalgação. Nos compostos oxigenados prevalecem os ácidos naftênicos, que podem causar acentuada corrosão devido ao seu caráter ácido. A presença de ácidos naftênicos e seus sais, que são surfactantes e possuem certa solubilidade em fase aquosa, tende a aumentar a estabilidade das emulsões pelo seu acúmulo nas interfaces água-óleo. Em geral, os compostos desse grupo aumentam a estabilidade de emulsões, e o desempenho de uma unidade de refino, bem como a qualidade dos produtos obtidos no processo é consequência da concentração destas espécies (SPEIGHT, 2002; THOMAS, 2004; LUCHESE, 2010).

As resinas possuem uma parte hidrofílica (contendo grupos funcionais polares, que tem afinidade pela fase aquosa) e outra hidrofóbica (ou lipofílica, contendo cadeias saturadas apolares, que tem afinidade pela fase oleosa) e por esse motivo podem atuar na interface óleo água. Os asfaltenos são moléculas poliaromáticas

(anéis aromáticos condensados), em geral polares, estruturalmente como as resinas, só que com peso molecular mais alto, insolúveis em solventes saturados e solúveis em solventes aromáticos. Podem conter heteroátomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio e complexos metálicos de níquel, vanádio e ferro. Asfaltenos são substâncias com atividade superficial, e se unem facilmente na interface óleo/água por apresentarem em sua estrutura uma fração polar e uma apolar formando um filme viscoelástico na interface, este por sua vez estabiliza a emulsão diminuindo a eficiência de dessalgação. A presença do asfalteno no óleo não só interfere na transferência de sal do óleo para a fase aquosa, mas também dificulta a agregação de gotas de água, diminuindo a eficiência do processo de dessalgação do petróleo. (SPEIGHT, 2001; LUCHESE, 2010; RAMALHO, 2011).

3.2 EMULSÕES NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, constituídos de dois líquidos ou duas fases imiscíveis, sendo que uma das fases se apresenta distribuída em pequenas gotas (fase dispersa) dentro da outra (fase contínua). Em emulsões de petróleo, uma das fases é aquosa e a outra é composta pelo óleo cru. A quantidade de água emulsificada em óleo pode variar amplamente, podendo ter índices menores que 1% ou até acima de 80% em alguns casos (KILPATRICK e SPIECKER, 2001; KOKAL, 2005).

Para que haja formação de uma emulsão é necessário que haja o contato entre dois liquidos imíscíveis, a presença de uma agente emulsificante e a energia para a mistura. O contato entre as fases óleo e água ocorre naturalmente na indústria do petróleo devido à presença de água que escoa juntamente com o óleo na produção do campo petrolífero. Segundo Lee (1999), os agentes emulsificantes podem estar presentes naturalmente tanto na água quanto no óleo. Dentre os presentes na água, destacam-se os sólidos suspensos finamente divididos e particulados como as argilas. Como já dito anteriormente, os agentes emulsificantes presentes naturalmente no petróleo são fenóis, asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos e compostos oxigenados de enxofre. Segundo Schramm (1992) e Sjöblom et al.

(2003), o agente emulsificante facilita a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme viscoelástico na interface entre a água e o óleo, dificultando a floculação e coalescência das gotículas. A agitação devido ao processo de extração e produção do petróleo, ao escoamento turbulento e ao turbilhonamento principalmente de bombas e válvulas envolvidas no processo de refino do petróleo são as fontes de energia para a produção das emulsões.

A separação de uma emulsão água e óleo normalmente envolve três etapas: desestabilização (coagulação), coalescência (floculação) e separação gravitacional (sedimentação). A primeira etapa está relacionada com o enfraquecimento do filme interfacial das gotas de água presentes, pois dessa forma é aumentada a probabilidade de coalescência. O enfraquecimento pode ser atingido através do aumento de temperatura e da adição de desemulsificante. A segunda etapa está relacionada com a capacidade de contato entre as gotas dispersas de água. Com a utilização de campo elétrico, a coalescência aumenta devido a maior movimentação das gotas que migram para as placas devido as cargas presentes. A terceira etapa relaciona-se com o tempo de residência, que deve ser suficiente para permitir a sedimentação das gotas que coalesceram (WARREN, 2007).

3.2.1 Classificação das emulsões

As emulsões podem ser classificadas como água em óleo (A/O), onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua e óleo em água (O/A), onde a água é a fase contínua. Normalmente a fase dispersa é constituída por gotículas de dimensões da ordem de 1 a 10 µm. As emulsões do tipo A/O são mais comuns em refinarias de petróleo, devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo. Ainda é possível a existência de emulsões múltiplas de O/A/O e A/O/A.

Segundo Kokal (2005), como as emulsões são termodinamicamente instáveis, existe uma tendência natural de separação entre os líquidos envolvidos. Porém, as emulsões podem ser estáveis por um período de tempo, através de estabilidade cinética. Utilizando um critério de classificação específico e bastante adaptado à rotina dos campos produtores de petróleo, podemos classifica-las como:

- Emulsões fracas: normalmente separam a água em alguns minutos;
- Emulsões médias: a separação ocorre em torno de 10 minutos;
- Emulsões fortes: separa (em alguns casos parcialmente) após algumas horas ou dias;

3.2.2 Estabilidade de emulsões

A composição do petróleo é muito relevante para a estabilidade de uma emulsão, principalmente quanto ao teor de asfaltenos. Porém a caracterização físico-química do óleo não explica diretamente o comportamento de estabilidade destas emulsões. Estudos como o de Iida et al. (2007) relatam o processo de formação de agregados de asfaltenos, que apresentam solvatação por parte das resinas, através da interação das partes polares dos dois grupos de moléculas. Segundo Sullivan e Kilpatrick (2002), as resinas adsorvem primeiro na interface das gotículas de água e depois as partículas de asfaltenos agregam-se ao filme de resina interfacial, dando estabilidade à emulsão pela formação de uma estrutura rígida que evita a coalescência das gotas. Al-Sahhaf, Elsharkawy e Fahim (2008), mostraram que as partículas de asfaltenos que precipitam no meio estabilizam emulsões de água em óleo, pois nesse estado apresentam forte atividade com a interface. Segundo McLean e Kilpatrick (1997) com a diminuição das razões de resina/asfalteno as emulsões tornam-se mais estáveis e a quantidade de água removida da emulsão diminui. No trabalho de Ghannam (2005), foram realizados testes com emulsões com diferentes teores de cloreto de sódio e foi observado um aumento significativo da estabilidade das emulsões para maiores teores salinos, associado à redução da tensão interfacial entre as fases e ao aumento da força iônica, que reduz a atração eletrostática entre as gotas de água, prevenindo a coalescência das mesmas. Além disso, dispersões de partículas de compostos inorgânicos insolúveis tanto em óleo como em água tendem a se acumular nas interfaces água-óleo, contribuindo para a estabilidade da película interfacial que estabiliza as emulsões de óleo cru O FeS (sulfeto de ferro II) é um sal comumente encontrado no óleo cru, tanto por ocorrência natural como por corrosão nos campos de produção ou no transporte e é um dos

principais estabilizadores naturais de emulsões encontrados nos óleos crus (COUTINHO, 2005; RAMALHO, 2011).

3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO E REFINO DE PETRÓLEO

O processo de produção de petróleo é frequentemente acompanhado pela coprodução de água que pode ser originada da própria formação produtora ou ser conseqüência da utilização de processos de recuperação secundária, como a injeção de água ou vapor. (ALVES e OLIVEIRA, 2006).

Segundo Brasil (2003), a água associada ao petróleo pode estar presente como água livre, emulsionada ou solúvel. Quando o volume de água é grande ou quando as gotas de água têm um diâmetro tal que a separação entre as fases é facilmente obtida por decantação, ocorre o aparecimento de água livre. A água emulsionada pode estar presente quando há uma mistura muito íntima entre água e óleo, fazendo com que a água seja dispersada em gotículas muito pequenas no óleo formando uma emulsão. Embora sejam considerados líquidos imiscíveis, existe uma pequena solubilidade da água no petróleo, que somente é separada do petróleo por vaporização.

Geralmente, petróleo e água encontram-se nos poços de produção sob a forma de duas fases separadas e, ao escoarem através da coluna e linhas de produção são submetidos à agitação e cisalhamento, ocorrendo a formação de emulsões estáveis do tipo água-óleo. (RAMALHO, 2011).

O sal contido no petróleo normalmente está dissolvido em pequenas gotas de água que estão dispersas no óleo. Algumas vezes, o óleo produzido contém sais sob a forma cristalina, pois devido à mudanças de temperatura e pressão na coluna e nos demais equipamentos de produção, pode ocorrer a evaporação de uma fração da água presente (WARREN, 2007).

A salinidade e a composição química dos sais presentes na salmoura pode variar bastante, mas normalmente ocorre grande presença de cloreto de sódio, com menores quantidades de cloreto de cálcio e magnésio (WARREN, 2007).

Em refinarias, o processo de dessalgação do petróleo é usado para a remoção de impurezas através da adição de água de lavagem promovendo uma mistura capaz de dissolver na água os contaminantes do petróleo. Para retirar os contaminantes o petróleo é enviado para a dessalgadora cujo funcionamento consiste em submeter a emulsão à ação de um campo elétrico com elevada diferença de potencial entre os eletrodos e com isso favorecer a coalescência das gotas e posterior separação da fase aquosa. Para uma melhor eficiência do processo de dessalgação, normalmente o processo é realzado em dois estágios, conforme apresentado na Figura 1.

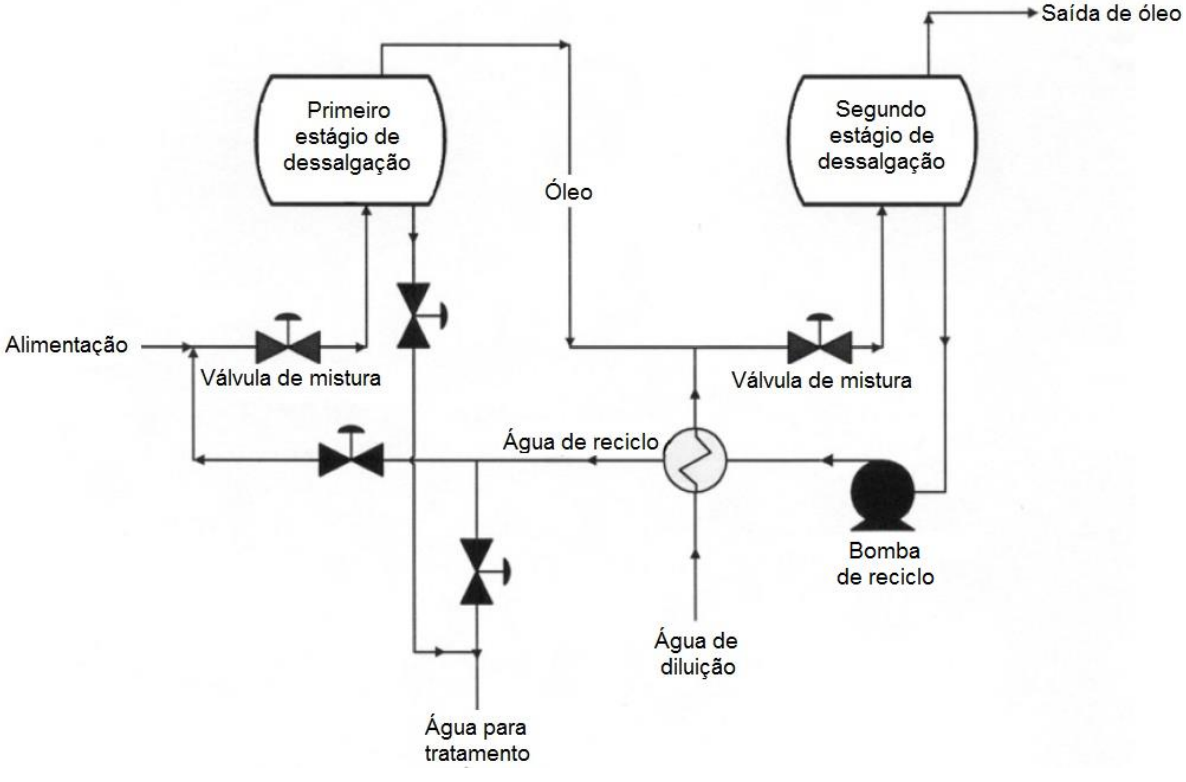


Figura 1: Diagrama típico de uma unidade de dessalgação em dois estágios (Adaptado de WARREN, 2007)

Conforme descrito por Brasil (2003), Warren (2007) e Luchese (2010) existem alguns parâmetros que influenciam no processo de dessalgação do petróleo. Dentre eles, é possível ressaltar a qualidade do óleo, a água de diluição e a temperatura do processo.

Quanto a qualidade, é importante ressaltar que os óleos mais viscosos em geral apresentam maior quantidade de compostos emulsificantes. A alta viscosidade dificulta a difusão dos agentes emulsionantes para a interface, no entanto a ação dos produtos químicos desemulsificantes também fica prejudicada. A menor diferença de densidade entre o óleo e a água mantém as gotas de água em suspensão mais facilmente, dificultando possíveis colisões (BRASIL, 2003; WARREN, 2007; LUCHESE, 2010).

A injeção de água de diluição é necessária para lavagem do petróleo, a fim de retirar o sal e outras impurezas. Normalmente, a quantidade de água de diluição recomendada é de 5 a 10% sobre a vazão de petróleo na unidade mas o valor adequado é calculado para atender as especificações do teor de sais e de água. Com o aumento da quantidade de água há o aumento da condutividade da emulsão devido a presença dos sais inorgânicos dissolvidos. O excessivo aumento da condutividade da fase aquosa ocasiona a elevação da corrente e perda do potencial dos eletrodos (diminuição da tensão), identificado pelo aterramento dos eletrodos na dessalgadora. O aterramento da dessalgadora promove queda na eficiência do processo de dessalgação e conseqüente elevação da quantidade de sal no dessalgado (BRASIL, 2003; WARREN, 2007; LUCHESE, 2010).

A qualidade da água de diluição deve ser considerada pois em condições de pH alto, e na presença de emulsificantes, pode haver um aumento da estabilidade da emulsão. Na presença de hidróxido de sódio, proveniente do tratamento da água de reciclo da Unidade de Águas Residuais (UAR) e de ácidos naftênicos oriundos do petróleo pode haver grande estabilização da emulsão, devido à migração dos naftenatos para a interface (BRASIL, 2003; WARREN, 2007; LUCHESE, 2010).

A temperatura ideal de operação de um sistema de dessalgação depende do tipo de petróleo a ser processado. Normalmente, a faixa de operação recomendável situa-se entre 120 e 150°C. Como já citado anteriormente, o aumento da temperatura diminui a viscosidade da fase óleo, facilitando a difusão dos agentes emulsificantes e a redução da espessura do filme interfacial. Porém, com o aumento

da temperatura, há o aumento da solubilidade da água no óleo e esta fração solubilizada não é separada. Quando o óleo é aquecido na bateria de aquecimento localizada na saída da dessalgadora, a água contida na fase dispersa também se solubiliza na fase óleo, deixando para trás sais precipitados, que assumem a forma cristalina e que são muito dificeis de serem removidos do óleo (BRASIL, 2003; WARREN, 2007; LUCHESE, 2010).

3.5 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CLORETOS

Os métodos clássicos podem apresentar resultados com exatidão e precisão, porém normalmente estão relacionados com longos tempos de análise, baixa sensibilidade e/ou limitações quanto ao tipo de amostra. Dentre os diferentes métodos existentes para a quantificação de cloretos, podem ser ressaltados os de titrimetria, raios-x, potenciometria e cromatografia de íons (ANTES, 2007; PEREIRA,2007).

3.5.1 Titrimetria

Existem três métodos para a determinação de cloretos utilizando a titrimetria: Métodos de Mohr, Volhard e Fajans. O método de Mohr é o mais comum, e baseia-se na reação do cloreto com a prata, na presença de cromato de potássio, que tem a função de indicador. Quando o cloreto é totalmente consumido, a prata reage com o cromato formando um precipitado amarelo. O pH do meio deve ser neutro para garantir resultados corretos para o ponto final da titulação (VOGLER, 1992; ANTES, 2007; PEREIRA,2007)

O método de Volhard baseia-se na titulação do excesso de nitrato de prata adicionado à solução amostra, utilizando uma solução padrão de tiocianato. Na titulação de Fajans, é utilizado um indicador de adsorção para a detecção do ponto final. No início da titulação, os íons cloreto em excesso aderem à superfície do cloreto de prata formado, conferindo carga negativa ao precipitado. Após o ponto de equivalência, os íons prata em excesso aderem ao precipitado e conferem carga positiva. O ponto de equivalência ocorre justamente na mudança de carga do precipitado (VOGLER, 1992; ANTES, 2007; PEREIRA,2007)

3.5.2 Raios-X

Os métodos de raios-X baseiam-se na excitação eletrônica dos elementos presentes na amostra. Podem ser equipamentos de energia dispersiva, com possibilidade de quantificar vários elementos de forma simultânea ou por comprimento de onda, onde se quantifica um elemento de cada vez. Apresenta limitações para a quantificação de elementos de baixo número atômico, sobretudo em baixas concentrações e pode apresentar problemas de efeito de matriz, sendo necessário adequar a matriz de calibração ao perfil de amostras a serem analisadas (ANTES, 2007; PEREIRA,2007)

É importante ressaltar que utilizando esta técnica, o cloro é quantificado tanto como elemento quanto como íon cloreto.

3.5.3 Potenciometria

A equação de Nerst pode ser utilizada para se obter o valor do potencial formado quando um metal está imerso em uma solução que contém íons deste metal. Baseando-se neste princípio, os haletos podem ser quantificados utilizando-se eletrodos íon-seletivos, onde uma diferença de potencial é formada pelo íon que migra por uma membrana seletiva ao íon de interesse. Para a detecção de cloretos, pode ocorrer interferência por sulfetos, cianetos e outros haletos, com limite de detecção de 1 mg/L, em solução (ANTES, 2007; PEREIRA,2007)

3.5.4 Cromatografia de íons

Utilizando resinas poliméricas de troca iônica contendo grupamentos catiônicos, os ânions presentes numa solução podem ser separados e, posteriormente, quantificados através de detectores de condutividade, apresentado limites de quantificação bem inferiores às técnicas anteriormente apresentadas (ANTES, 2007; PEREIRA,2007)

3.6 DETERMINAÇÃO DE CLORETOS EM PETRÓLEO E DERIVADOS

Os métodos normalmente utilizados para quantificar cloretos na matriz de petróleo são o ASTM D6470 e o ASTM D3230. O primeiro baseia-se na extração dos sais

presentes no óleo utilizando solventes que facilitam a lavagem da amostra pela fase aquosa adicionada, com posterior quantificação dos íons utlizando titulação potenciométrica. O segundo método está relacionado com a medição da condutividade do óleo, devido a presença de cloretos de sódio, magnésio e cálcio, comparando o valor medido com a curva de calibração previamente construída.

3.7 COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE OS MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE CLORETOS E JUSTIFICATIVAS DO ESTUDO REALIZADO

O método ASTM D6470 apresenta um procedimento relativamente longo, o que acarreta um tempo razoável entre o recebimento da amostra pelo laboratório e a emissão do resultado. Como normalmente é utilizado para o acompanhamento da qualidade da corrente que alimenta a unidade de destilação das refinarias, esse tempo pode representar o desenquadramento da carga por um longo período. Outro ponto relevante, é que a ebulição das fases aquosa e oleosa presentes no balão, ao ser vigorosa para otimizar a extração, pode gerar projeções, causando perda da amostra analisada e em casos extremos, a explosão do balão.

No método ASTM D3230, o tempo de análise da amostra de petróleo é pequeno, mediante um prévia calibração do equipamento. Com uma faixa de aplicação um pouco reduzida, a matriz de calibração deve ser bem próxima das amostras, para evitar erros de leitura na condutividade. Isso dificulta a utilização deste método em laboratórios que trabalham com a medição da salinidade de óleos com propriedades muito distintas, pois demandaria a confecção de muitas curvas de calibração.

Neste estudo, além de estar proposto um novo método para a quantificação dos sais presentes no petróleo, foi testada a eficiência do mesmo e do método padrão, ASTM D6470, na quantificação de sais em condições de sub e supersaturação, incluindo a presença de sais cristalinos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Para determinação do teor de sais nas amostras geradas no procedimento proposto para determinação dos sais não dissolvidos (presentes sob a forma de cristais), foram testados dois métodos baseados na extração aquosa dos sais e posterior quantificação por potenciometria identificados como ASTM D6470 e emulsificação.

4.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS

4.1.1 ASTM D6470

Uma massa de aproximadamente 40 gramas da amostra de petróleo, aquecida à 60ºC, é coletada em um bécher após uma homogeneização vigorosa do recipiente de origem, pesada em balança analítica com precisão de 0,1 g. São adicionados 40 ± 1 mL de tolueno quente (60ºC) ao bécher e a mistura é transferida para o balão de extração, fabricado conforme apresentado na Figura 2. Para a lavagem do resíduo de amostra presente no bécher, são utilizados 30 ± 1 mL de tolueno aquecido, adicionados em duas partes, e transferidos para o balão de extração. Devem ser adicionados também 25 ± 1 mL de etanol e 15 ± 1 mL de acetona, separadamente, no bécher e estes são transferidos para o balão de extração. A mistura é levada à ebulição por 2 minutos. Desligar o sistema de aquecimento e ao cessar a ebulição, adicionar 125 ± 1 mL de água deionizada e levar a nova mistura à ebulição por 15 minutos. Após o término do tempo, desligar o aquecimento e aguardar entre 5 a 10 minutos para separação das fases. Drenar a fase aquosa para um recipiente através de um papel de filtro posicionado em funil de vidro, para reter a fração oleosa que drena concomitantemente à fase aquosa. Conforme proposto na norma base, foi utilizado um sistema de borbulhamento com nitrogênio para minimizar os riscos de projeção durante as etapas de aquecimento.

Para a titulação dos sais presentes na fase aquosa, pesar aproxidamente 0,5 g de nitrato de bário sólido em um bécher de 150 mL. Adicionar 10 mL de uma solução de cloreto de sódio 1 mmol/L, 5 mL de ácido nítrico 5 mol/L e uma alíquota de 50 mL do extrato aquoso, avolumando a solução à 150 mL com acetona. Realizar a

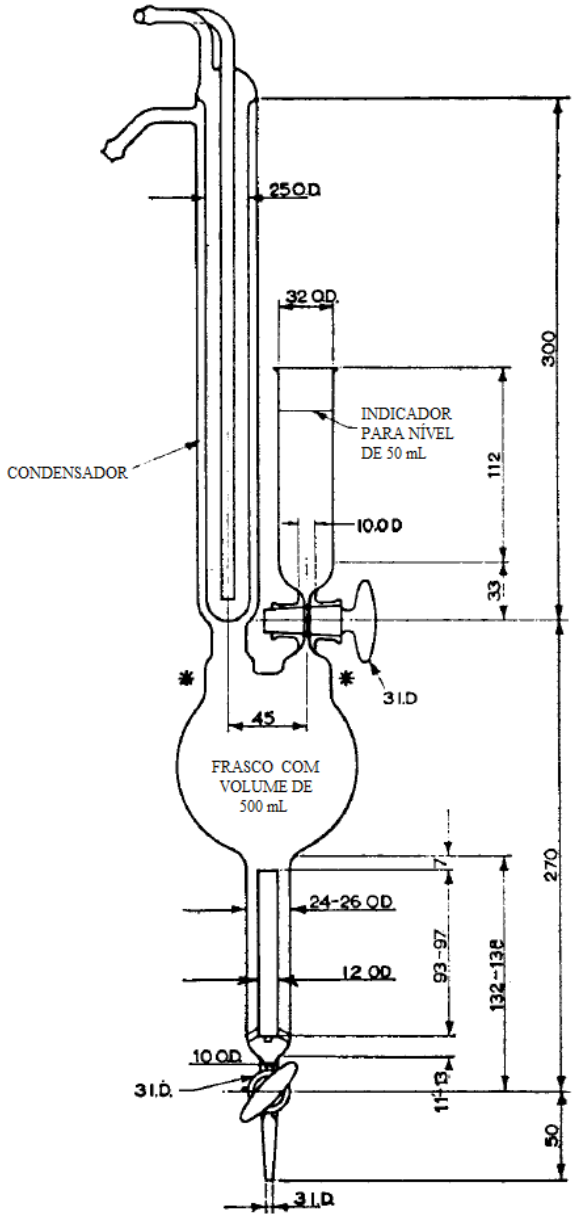


Figura 2: Aparato de extração segundo norma ASTM D6470 - medidas apresentadas em mm (Adaptado de ASTM, 1999).

titulação potenciométrica com nitrato de prata 0,01 mol/L, utilizando um agitador magnético e um eletrodo combinado de prata. O equipamento utilizado para a titulação potenciométrica do extrato aquoso foi o Titrando modelo 836, marca Metrohm, utilizando um eletrodo combinado de prata capeado com sulfeto de prata.

Em alguns testes, foi utilizado o procedimento com algumas modificações: a amostra e o tolueno foram adicionados ao balão de extração à temperatura ambiente; a água utilizada no branco foi filtrada no papel de filtro para considerar a contaminação pelo mesmo e o volume de extrato aquoso utilizado na titulação foi alterado para o consumo otimizado do titulante, isto é, para maiores concentrações salinas foram utilizados menore volumes de extratos. Para estes testes, o procedimento foi identificado como ASTM D6470 modificado.

O tempo médio de análise para ambos os procedimentos foi de aproximadamente 2 horas.

4.1.2 Emulsificação

Uma alíquota de aproximadamente 40 gramas da amostra de petróleo é pesada utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 g, em um bécher de 400 mL após uma homogeneização vigorosa do recipiente de origem. São adicionados 70 ± 1 mL de xileno, aquecido à 65ºC, no bécher e a mistura é agitada com um ultraturrax, marca IKA, modelo T25, equipado com haste dispersora modelo S25N18G, com velocidade de rotação de 13500 rpm (rotações por minuto). Após 30 segundos de agitação, são adicionados ao bécher 25 ± 1 mL de isopropanol e 15 ± 1 mL de acetona, um após o outro. Manter a agitação por 60 segundos e adicionar 125 ± 1 mL de água deionizada, em partes iguais de 20 ± 1 mL a cada 60 segundos. Manter a agitação até completar o tempo de 600 segundos. Após o término do tempo, desligar a agitação e transferir o conteúdo para dois tubos de centrífuga com capacidade de 100 mL cada. Utilizar uma centrífuga de laboratório para rotacionar os tubos por 30 minutos à 1800 rpm, aquecidos à 60ºC. Após a separação das fases, retirar uma alíquota da fase aquosa com uma pipeta volumétrica e proceder a titulação conforme o procedimento descrito anteriormente no item 3.1.1.

Após a primeira bateria de testes, foi observado que o procedimento de emulsificação apresentava resultados equivalentes ao procedimento ASTM D6470 modificado e foi realizado um planejamento fatorial, com o objetivo de encontrar os parâmetros otimizados para uma melhor eficiência de extração, apresentado na

Tabela 2. Com os resultados obtidos no planejamento, os parâmetros testados foram ajustados para as condições otimizadas e um novo grupo de amostras foi testado, para comparação com o procedimento ASTM D6470 modificado. O tempo médio de análise para este procedimento foi de aproximadamente 1 hora e 15 minutos.

Tabela 2: Parâmetros testados para o procedimento de emulsificação.

Variável	Limite inferior (-1)	Valor central (0)	Limite superior (+1)
Volume de xileno (mL)	40	55	70
Volume de água (mL)	40	83	125
Velocidade de agitação (rpm)	6.500	10.000	13.500
Tempo de agitação (min)	3,5	6,0	8,5

4.1.3 Teor de água em petróleo

Para a quantificação do teor de água das amostras de petróleo, foi o utlizada a técnica de Karl Fischer volumétrico, baseado na norma ASTM D4377. Após a agitação da amostra, uma alíquota é retirada utilizando uma seringa. A seringa é tarada em balança analítica com precisão de 0,1 mg, a amostra é injetada no vaso de titulação e a seringa é novamente posicionada na balança, para quantificação da massa adicionada. Informar a massa ao equipamento e aguardar o término da titulação. O equipamento utilizado para determinação do teor de água foi o Titrando 841, marca Metrohm, equipado com eletrodo de duplo pino de platina.

4.1.4 Teor de sedimentos em petróleo

Utilizando como norma base a ASTM D4807, este procedimento é normalmente utilizado para quantificação de sedimentos presentes no petróleo, através de filtração em membrana. A Figura 3 apresenta o aparato utilizado no procedimento.

Para realização do procedimento de filtração, a membrana de nylon, com 47 mm de diâmetro e tamanho de poros de 0,45 µm é aquecida em estufa na temperatura

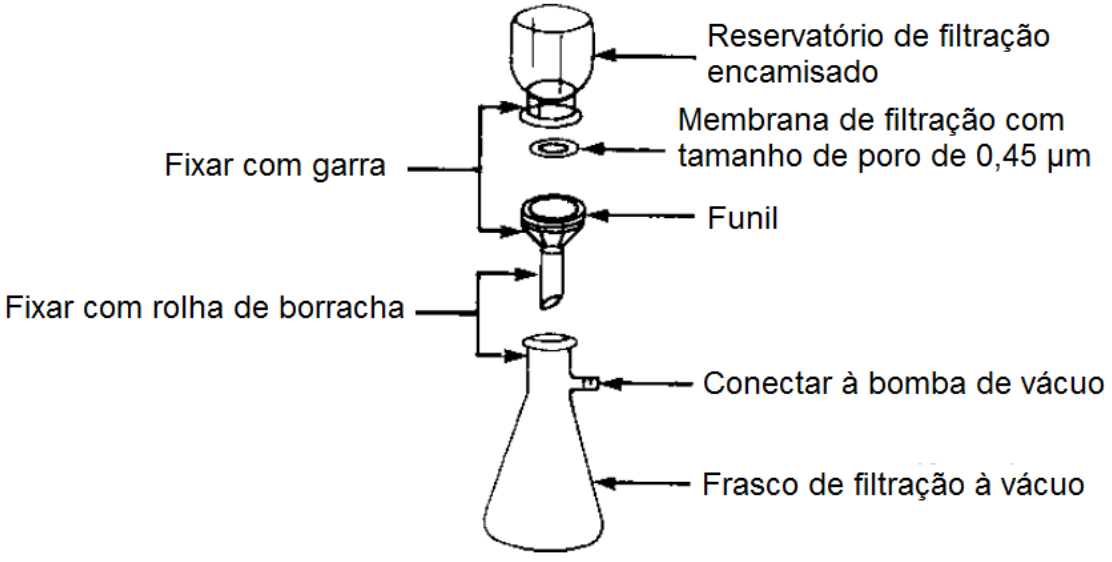


Figura 3: Aparato de filtração para teor de sedimentos (Adaptado de ASTM, 2005)

de 105ºC por 15 minutos para secagem. Após a secagem, a membrana é colocada em dessecador, sem dessecante, por pelo menos 5 minutos para resfriamento e mantida no mesmo até a utilização. Antes de realizar a filtração, a membrana é pesada em balança analítica com precisão de 0,0001 g. Após a montagem do sistema de filtração, uma massa de amostra de aproxidamente 10 gramas é pesada com a precisão de 0,0001 g em um bécher de 200 mL. São adicionados 100 mL de tolueno e a mistura é aquecida e mantida à 90ºC por 15 minutos, sob agitação, para solubilização das parafinas presentes no petróleo. A bomba de vácuo é ligada e a mistura é adicionada em três porções ao reservatório de filtração encamisado, e condicionado à 90ºC. A filtração deve ocorrer no tempo máximo de 30 minutos e caso a mesma ultrapasse o tempo recomendado, a massa de amostra pode ser reduzida. Após o término da filtração da última porção da mistura, o reservatório de filtração e o funil devem ser lavados com 50 mL de tolueno aquecido à 90ºC. Ao final da etapa de lavagem, a bomba permanece ligada por 2 minutos para filtração do solvente residual. O sistema de filtração é desmontado e a membrana contendo os sedimentos do óleo é levada à estufa por 15 minutos à 105ºC, resfriada em dessecador, sem dessecante, por pelo menos 5 minutos e pesada com precisão de 0,0001g. A quantidade de sedimentos é calculada pela diferença entre a massa final

e inicial da membrana, multiplicada por 100 e dividida pela massa de amostra, sendo expressa como % m/m de sedimentos por massa de óleo (ASTM, 2005).

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Com o objetivo de visualizar os cristais formados e presentes nas membranas, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Baseada na aplicação de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro sobre a superfície da amostra, a microscopia eletrônica de varredura permite aumentos maiores de até 300000 vezes, isto representa uma grande vantagem sobre a microscopia ótica, quando se deseja avaliar a morfologia de pequenos cristais salinos. Com a interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, algumas radiações são emitidas (por exemplo: elétrons secundários e/ou retroespalhados, raios-X característicos, fótons) e quando captadas de forma adequada podem fornecer informações sobre a composição, topografia da superfície e cristalografia (MALISKA, 2004; DEDAVID, 2007).

Para identificação da composição dos materiais, normalmente se utiliza o conjunto MEV-EDX (energia dispersiva de raios-X) pois enquanto o MEV possibilita a obtenção de imagens de alta resolução, o EDX possibilita a identificação imediata. Além da identificação mineral, ainda é possível obter o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados. (MALISKA, 2004; DEDAVID, 2007).

A técnica de EDX é normalmente utilizada para caracterização de elementos e baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre a região estudada, que causa a excitação dos elétrons mais externos dos elementos para níveis energéticos superiores. Ao retornarem para seu nível energético inicial, a energia anteriormente adquirida é liberada sendo emitida no comprimento de onda do espectro de raios-X. Com o detector instalado na câmara de vácuo do MEV é possível medir a energia associada a esse elétron e como os elétrons de cada átomo possuem energias distintas, é possível determinar os elementos químicos que estão presentes no ponto de incidência do feixe. (MALISKA, 2004; DEDAVID, 2007).

As análises de MEV foram realizadas nas membranas obtidas do procedimento de teor de sedimentos, com o objetivo de avaliar os sedimentos presentes, vislumbrando a identificação de cristais salinos. De cada membrana foi recortada uma porção central circular de 1 cm de diâmetro e aderida em suporte condutor de latão. Então foi recoberta por uma delgada camada de carbono, através do metalizador da marca Emitek, modelo K950X, a fim de torná-la condutora de eletricidade. Foi analisada ao microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL e modelo JSM6490LV, em imagens por elétrons retroespalhados, operando em alto vácuo e a 20 kV, com distância de trabalho de cerca de 10 mm. As microanálises por EDS foram obtidas através do sistema de microanálises acoplado ao microscópio, da marca Oxford e modelo Inca, e delas foram obtidos os espectros qualitativos (PETROBRAS, 2013a; PETROBRAS, 2013b).

A imagem por elétrons retroespalhados (*Backscattered Electron Image*), também conhecida por imagem composicional, representa em seus tons de cinza a variação da composição atômica média da feição imageada, isto significa que materiais de peso atômico maior produzirão imagens em tons de cinza mais claros, enquanto materiais de baixo peso atômico produzirão imagens mais escuras. (PETROBRAS, 2013b).

Para cada porção de membrana analisada, foram selecionadas pelo menos duas áreas, onde foram registradas na maior parte dos casos em aumentos crescentes de 200, 500 e 1.000 vezes.

4.2 AMOSTRAS SELECIONADAS PARA A COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS

Para realização de uma comparação robusta entre os procedimentos a serem testados, foram selecionadas amostras de petróleo com propriedades diferentes conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades das amostras de petróleo selecionadas.

Identificação do Petróleo	°API	Viscosidade (mPa.s) - 30 ºC	Tensão Interfacial ($mN.m^{-1}$)	Índice de Acidez ($mg\ KOH.g^{-1}$)
Petróleo 1	18,1	405	25,5	2,50
Petróleo 2	23,0	69	15,7	0,74
Petróleo 3	21,9	225	18,1	1,16
Petróleo 4	17,1	1253	30,5	-
Petróleo 5	20,5	332	20,5	0,80
Petróleo 6	17,7	1133	22,0	3,10
Petróleo 7	14,5	16990	-	0,90
Petróleo 8	14,5	19378	-	-

4.3 PROCEDIMENTO PROPOSTO PARA FORMAÇÃO DE CRISTAIS SALINOS

Para que fosse possível a avaliação da eficiência de extração dos sais sob a forma cristalina com as técnicas estudadas, foi proposto um procedimento para formação dos cristais salinos, que seriam quantificados pelo procedimento de teor de sedimentos (ASTM D4807) e identificados posteriormente através da análise da membrana por microscopia eletrônica de varredura.

Uma salmoura é preparada com a solubilização de uma quantidade conhecida de cloreto de sódio e água deionizada. Utilizando uma amostra de petróleo, é produzida uma emulsão sintética com a salmoura previamente preparada, através da agitação da mesma com um ultraturrax com haste dispersora modelo T25, com velocidade de 13500 rpm. A emulsão é destilada em sistema de destilação simples para retirada de uma fração da água, causando a precipitação de uma fração dos sais presentes, devido a saturação da fração aquosa residual.

Para o balanço de massa dos sais, alíquotas de cada etapa foram coletadas e o teor de sais foi determinado pelos dois procedimentos descritos anteriormente, enquanto o teor de água foi determinado pela técnica de Karl Fischer volumétrico. Os pontos de medição do teor de sais e a ordem das etapas encontra-se apresentado na Figura 4.

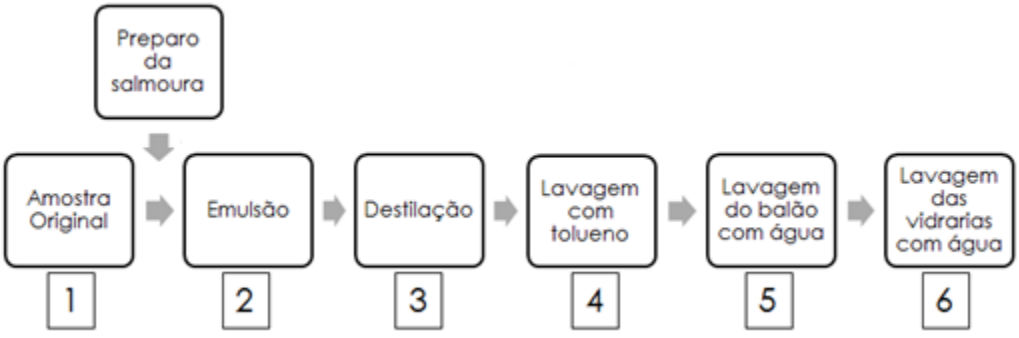


Figura 4: Etapas do procedimento de formação dos sais cristalinos com os pontos de amostragem.

A aparelhagem montada para o procedimento é apresentada na Figura 5.

Figura 5: Aparelhagem montada para o procedimento de formação do sal sob a forma cristalina.

A amostra do óleo a ser testado é transferido para um bécher de 1 litro e homogeneizado com o auxílio de uma bastão de vidro. Após a homogeneização, uma fração da amostra é transferida para um frasco para a quantificação do teor de sais e de água da amostra original. A fração de amostra remanescente no bécher é

pesada em balança analítica e é adicionada uma quantidade da salmoura previamente preparada, para que a emulsão apresente um teor de água desejado. Para os testes, foram preparadas emulsões com teor de salmoura de 3 %m/m. Após a pesagem, a amostra e a salmoura são dispersadas utilizando um ultraturrax equipado com haste T25, à 13500 rpm por 3 minutos. Após o preparo da emulsão, uma fração é transferida para um frasco para as análises de acompanhamento. A emulsão remanescente no bécher é transferida para o balão de destilação previamente tarado e a massa de emulsão é registrada. Para a montagem da aparelhagem de destilação, todas as partes móveis são pesadas antes e depois da destilação para o fechamento do balanço de massa. Após a destilação, as vidrarias são pesadas e a fração orgânica do destilado é transferida juntamente com o óleo do balão de amostra para um frasco para posterior quantificação. O resíduo do balão é lavado com tolueno e transferido para um frasco previamente tarado, para quantificação do teor de sais do resíduo orgânico. O balão de amostra é lavado com água deionizada que é transferida para um balão volumétrico para quantificação do teor de sais. As demais vidrarias são lavadas com água deionizada e a mesma é coletada em balão volumétrico para quantificação do teor de sais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADOS OBTIDOS NA COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS TESTADOS

Nas amostras de petróleo selecionadas foi determinado o teor de sais pelos dois métodos apresentados anteriormente, num estudo que envolveu três laboratórios: Lab 1 – Cenpes, Lab 2 – Escola de Química e Lab 3 - PUC. O teor de água foi determinado nas amostras para avaliação da homogeneidade das amostras recebidas em cada laboratório e das amostragens realizadas em cada determinação.

5.1.1 Resultados para o teor de sais do primeiro grupo de amostras

Os resultados obtidos para o teor de sais são apresentados na Tabela 4, onde os laboratórios e as amostras foram codificadas. As amostras foram analisadas em duplicata em cada método avaliado e o resultado apresentado é a média das duas replicatas. Para avaliação do método ASTM D6470 modificado, foram realizadas as análises também pelo método ASTM D6470, conforme a norma base.

Tabela 4: Teor de sais do primeiro grupo de amostras de petróleo para os diferentes métodos testados

Petróleo	Teor de Sais, base óleo (mg/kg)					Desvio Padrão (mg/kg)
	Método 1 ASTM D6470 modificado Lab 1	Método 2 ASTM D6470 Lab 1	Método 3 ASTM D6470 modificado Lab 3	Método 4 Emulsificação Lab 1	Método 5 Emulsificação Lab 2	
P1	16	18	19	15	12	3
P2	131	129	127	127	121	4
P3	216	200	201	204	196	8
P4	1875	1839	1678	1871	2363	258
P5	428	408	479	426	409	29
P6	161	165	148	166	202	20
P7	37	31	28	32	32	3
P8	24	22	20	23	28	3
Média	361	351	337	358	420	

È importante ressaltar que o teor de sais encontrado para a amostra P4 está acima da faixa de aplicação da norma ASTM D6470. Também foi avaliado o teor de água das amostras e calculado o teor de sais na água, através da relação teor de sais no óleo e teor de água no óleo, sendo apresentado na Tabela 5. O teor de água foi realizado em duplicata e o resultado apresentado é a média dos resultados.

Tabela 5: Teor de água e de sais na água para as amostras testadas.

Petróleo	Método 1 ASTM D6470 modificado Lab 1		Método 2 ASTM D6470 Lab 1		Método 4 Emulsificação Lab 1		Método 5 Emulsificação Lab 2	
	Teor de água (%m/m)	Teor de sais na água (mg/kg)	Teor de água (%m/m)	Teor de sais na água (mg/kg)	Teor de água (%m/m)	Teor de sais na água (mg/kg)	Teor de água (%m/m)	Teor de sais na água (mg/kg)
P1	0,06	26379	0,04	42786	0,03	50742	0,05	56422
P2	0,30	43357	0,28	46577	0,33	38810	0,37	33319
P3	0,32	67012	0,30	66473	0,36	57572	0,90	22673
P4	0,90	208807	1,01	177900	0,93	200342	1,50	170275
P5	0,47	92025	0,56	72675	0,36	119714	0,58	78669
P6	0,07	247835	0,05	369595	0,07	249283	0,07	252854
P7	0,31	11900	0,29	10343	0,29	11036	0,33	9937
P8	1,16	2040	1,13	1974	1,13	2050	1,15	2016
Média	0,45	87419	0,46	98540	0,44	91194	0,62	81392

É possível avaliar pelos resultados apresentados nas Tabelas 4 e 5 que os dois procedimentos testados para a quantificação do teor de sais apresentam resultados próximos. Porém, a dispersão dos valores de teor de sais na água foi maior que o teor de sais no óleo, ocasionado pela dispersão nos valores de teor de água obtidos em cada amostragem recebida nos diferentes laboratórios.

5.1.2 Avaliação estatística dos resultados obtidos para o primeiro grupo de amostras

Para a comparação dos dados foi utilizado o Teste-t pareado, comparando os métodos dois a dois. Este teste pode ser utilizado quando existe um emparelhamento natural de observações nas amostras, tal como quando um grupo de amostras é testado duas vezes. Com esta ferramenta de análise é possível

determinar se as observações efetuadas em duas condições distintas resultam de distribuições com médias de população iguais, sem a exigência de que as variâncias de ambas as populações sejam iguais (HARTMANN et. al, 1997; MASSART et. al , 1997).

Os resultados obtidos para esta avaliação são apresentados, de forma resumida, na Tabela 6, com as 10 (dez) combinações possíveis. É possível observar que todas as comparações testadas apresentaram valores de t calculado inferior ao t tabelado bi-caudal. Como conclusão pode-se dizer que as médias dos grupos de amostras para cada método são iguais.

Tabela 6: Resultados para o Teste-t pareado dos métodos testados, incluindo a amostra P4.

Métodos comparados	Método	Média	Variância	t calculado	t crítico bi-caudal
1 e 2	1	361	392557	1,98	2,36
	2	352	377921		
1 e 3	1	361	392557	0,91	2,36
	3	338	316265		
1 e 4	1	361	392557	1,78	2,36
	4	358	391951		
1 e 5	1	361	392557	-1,14	2,36
	5	431	624518		
2 e 3	2	352	377921	0,61	2,36
	3	338	316265		
2 e 4	2	352	377921	-1,51	2,36
	4	358	391951		
2 e 5	2	352	377921	-1,23	2,36
	5	431	624518		
3 e 4	3	338	316265	-0,80	2,36
	4	358	391951		
3 e 5	3	338	316265	1,08	2,36
	5	431	624518		
4 e 5	4	358	391951	-1,19	2,36
	5	431	624518		

A segunda avaliação estatística realizada foi a ODR (*orthogonal distance regression*) que compara através de uma regressão os resultados obtidos por duas metodologias. Quando se utiliza a regressão por mínimos quadrados, por exemplo, é assumido que a variável independendente é conhecida e o erro associado à esta variável é considerado insignificante. Porém, quando se compara dois métodos experimentais, tanto a variável independente quanto a dependente, apresentam erro

significativo associado, devendo ser utilizado outros métodos de regressão que considerem a presença de erro associado à variável independente, como a ODR. No trabalho de POCH e VILLAESCUSA (2012), é apresentado um comparativo entre diferentes métodos de regressão, e foi possível verificar que a regressão por distâncias ortogonais apresentou estimativas mais precisas tanto para dados com erros fixos quanto para dados com erros proporcionais. Na Figura 6, é apresentado como os resíduos são obtidos para o método dos mínimos quadrados e para o método da ODR. Como citado anteriormente, as regressões ortogonais foram realizadas com e sem a amostra P4.

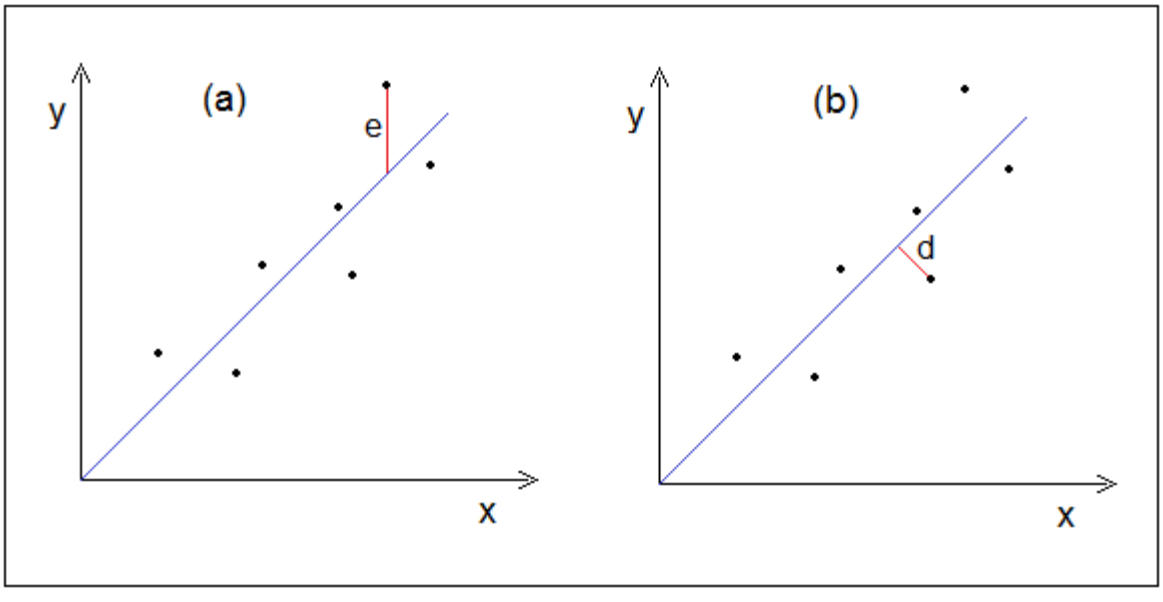


Figura 6: (a) Resíduos obtidos para o método dos mínimos quadrados (e) e (b) resíduos obtidos para o método da regressão das distâncias ortogonais (d).

As Figuras 7 e 8 apresentam a avaliação da comparação ASTM D6470 modificado e Emulsificação, ambos para o laboratório 1, com e sem a amostra P4, respectivamente. As demais comparações testadas são apresentadas no Anexo A.

Com base nos valores dos coeficientes angular e linear, é possível verificar que não há desvios proporcional e constante para as comparações apresentadas, já que os coeficientes com seus respectivos intervalos de confiança incluem o valor 1(um) e 0 (zero) para angular e linear, respectivamente.

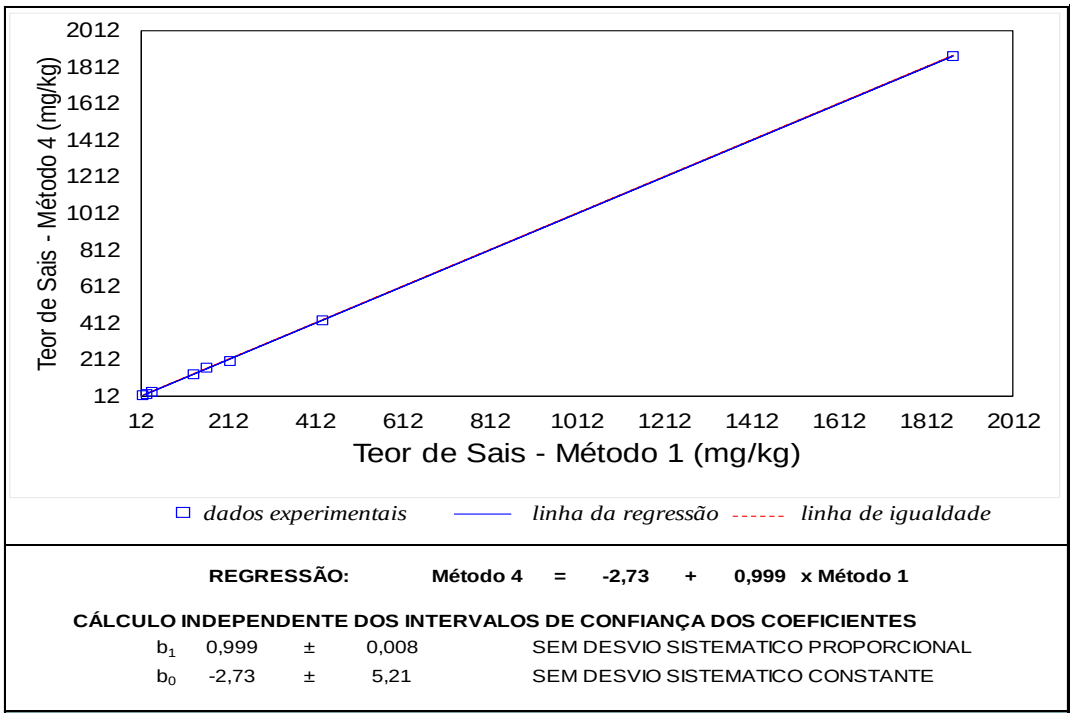


Figura 7: ODR para a comparação ASTMD6470 modificado e Emulsificação, incluindo a amostra P4.

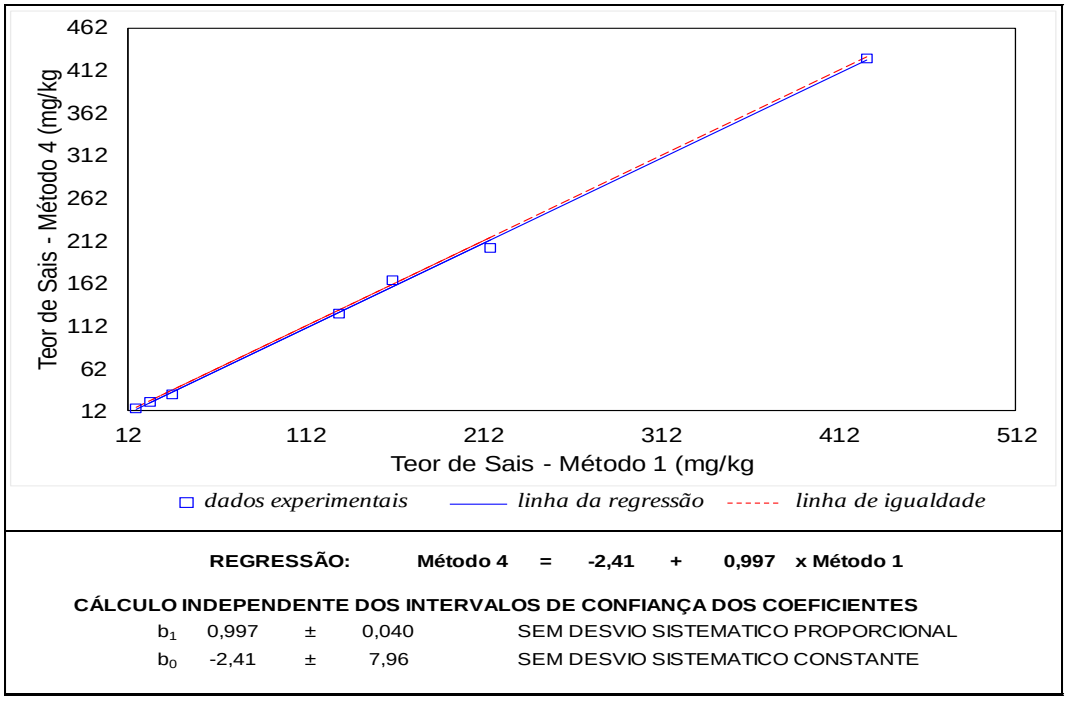


Figura 8: ODR para a comparação ASTMD6470 modificado e Emulsificação, retirando a amostra P4.

Foi avaliado o impacto da presença da amostra P4 para todas as combinações testadas com a regressão ortogonal e o resultado desta avaliação é apresentada de forma resumida nas Tabelas 7 e 8. É possível observar que para a maior parte das comparações, há uma influência negativa da amostra P4, já que a presença da mesma na avaliação estatística proporciona a existência de desvio sistemático proporcional. Este comportamento pode ser justificado pela maior variação verificada nos resultados de teor de sais para a amostra P4, influenciado principalmente pelo teor de água da alíquota retirada para cada análise. A variação observada para o teor de água, obtido para cada análise realizada, realça a preocupação com a necessidade de um procedimento de homogeneização robusto e adequado para os diferentes tipos de petróleos analisados.

Tabela 7: Resultados obtidos para a regressão ortogonal com a amostra P4.

		Laboratório 1			Laboratório 2	Laboratório 3
		ASTMD6470 Modificado	ASTMD6470	Emulsificação	Emulsificação	ASTMD6470 Modificado
Laboratório 1	ASTMD6470 Modificado		SIM	NÃO	SIM	SIM
	ASTMD6470	NÃO		SIM	SIM	SIM
	Emulsificação	NÃO	NÃO		SIM	SIM
Laboratório 2	Emulsificação	NÃO	NÃO	NÃO		SIM
Laboratório 3	ASTMD6470 Modificado	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	

Desvio sistemático constante

Desvio sistemático proporcional

Com os resultados obtidos nas Tabelas 7 e 8, é possível observar que o único par comparado que não apresenta desvios constante e proporcional, em ambos os casos, é o ASTM D6470 modificado x Emulsificação.

Com a média entre os três resultados gerados para cada amostra no método ASTM D6470 e a média entre os dois resultados gerados para cada amostra no procedimento de Emulsificação, foram calculados o Teste-t e a ODR, com e sem a amostra P4, e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 9 e nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

Tabela 8: Resultados obtidos para a regressão ortogonal sem a amostra P4.

		Laboratório 1			Laboratório 2	Laboratório 3
		ASTMD6470 Modificado	ASTMD6470	Emulsificação	Emulsificação	ASTMD6470 Modificado
Laboratório 1	ASTMD6470 Modificado		SIM	NÃO	NÃO	NÃO
	ASTMD6470	NÃO		SIM	NÃO	SIM
	Emulsificação	NÃO	NÃO		NÃO	SIM
Laboratório 2	Emulsificação	NÃO	NÃO	NÃO		NÃO
Laboratório 3	ASTMD6470 Modificado	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	

Desvio sistemático constante

Desvio sistemático proporcional

Tabela 9: Resultados para o Teste-t pareado dos métodos testados e apresentados de forma combinada, incluindo ou não a amostra P4.

	Métodos comparados	Média	Variância	t calculado	t crítico bi-caudal
Incluindo amostra P4	ASTM D6470	350	361161	-0,97	2,36
	Emulsificação	389	505017		
	Métodos comparados	Média	Variância	t calculado	t crítico bi-caudal
Retirando amostra P4	ASTM D6470	143	22364	0,16	2,45
	Emulsificação	142	20581		

Comparando os resultados apresentados nas Figuras 9 e 10, é possível observar o existência de desvio proporcional para a comparação incluindo a amostra P4.

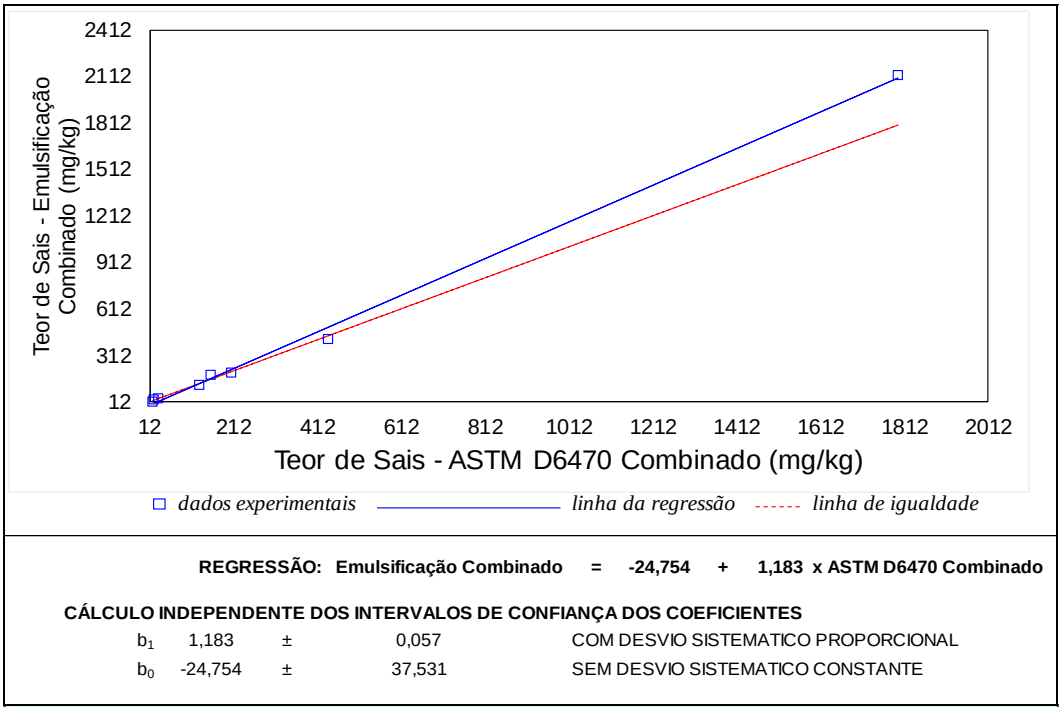


Figura 9: ODR para a comparação ASTMD6470 combinada e Emulsificação combinado, com a amostra P4.

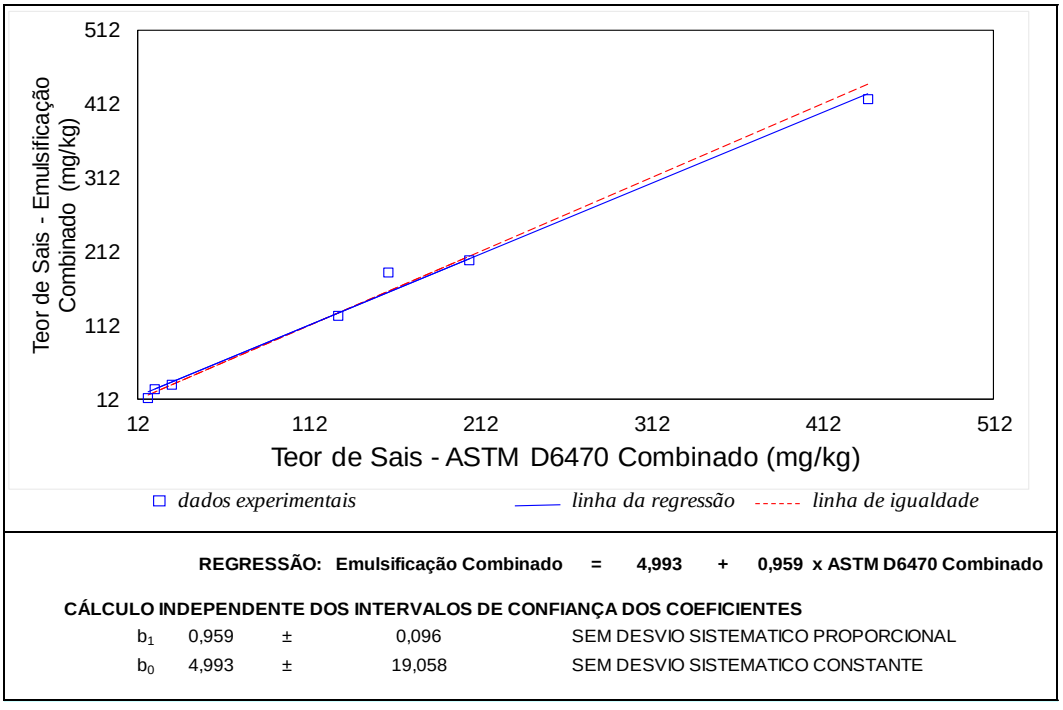


Figura 10: ODR para a comparação ASTMD6470 combinada e Emulsificação combinado, sem a amostra P4.

5.1.3 Resultados obtidos para o planejamento fatorial

Para otimizar o procedimento de emulsificação foi realizado um planejamento fatorial, visando avaliar se os parâmetros operacionais, baseados no procedimento segundo a norma base ASTM D6470, representam as condições otimizadas para extração dos sais do petróleo. Os parâmetros testados e os valores obtidos para cada um deles, estão apresentados na Tabela 2. Para o planejamento fatorial, foi utilizado o software *Design Expert*, versão 8.0.7.1 *trial*, obtido no site da empresa *Stat-Ease*.

O planejamento fatorial realizado contemplou quatro fatores à dois níveis de forma fracionada, com cinco pontos centrais, totalizando 29 análises realizadas. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 10, calculados e apresentados como massa de cloreto. A amostra de petróleo selecionada para o planejamento foi a amostra P1, obtida de uma nova amostragem, apresentando valor para o teor de sais em torno de 200 mg/kg.

É possível observar que as condições 5 e 6 apresentaram o mesmo valor de média para a massa de cloreto extraído. Estas condições representam os mesmos pontos para os fatores água e xileno e pontos contrários para os fatores velocidade e tempo. Como apenas os termos A (água) e B (xileno) apresentaram influencia significativa no modelo (> 5%), estes foram considerados para compor o modelo e os demais fatores foram considerados como erro. Para entender a razão deste comportamento, foram avaliadas as informações do modelo resultante, apresentadas na Tabela 11. Os demais fatores de interação não foram considerados no modelo fracionado selecionado, mesmo com alguns deles apresentando significância estatística.

Através da Figura 11, pode-se confirmar que os fatores C e D apresentam pequena influência na massa de cloreto extraída, frente aos fatores A e B. Para a condição de menor valor para o fator A (água) a extração de sais foi maior, enquanto que para o fator B (xileno), a condição de maior valor do fator significou numa maior extração que para o fator B (xileno), a condição de maior valor do fator

Tabela 10: Resultados encontrados no planejamento fatorial.

Corrida	A - Água (mL)	B - Xileno (mL)	C - Velocidade (rpm)	D - Tempo (min)	Massa extraída de cloreto na fase aquosa (mg)					Avaliação estatística dos resultados		
					1	2	3	4	5	Média	Desvio Padrão	Intervalo de confiança
1	1	1	-1	-1	2,13	2,04	2,06	-	-	2,08	0,05	0,05
2	-1	-1	1	1	2,13	1,97	2,05	-	-	2,05	0,08	0,09
3	1	-1	-1	1	1,92	1,78	1,87	-	-	1,86	0,07	0,08
4	1	-1	1	-1	1,52	1,66	1,62	-	-	1,60	0,07	0,08
5	-1	1	-1	1	2,19	2,19	2,26	-	-	2,21	0,04	0,05
6	-1	1	1	-1	2,21	2,19	2,22	-	-	2,21	0,02	0,02
7	-1	-1	-1	-1	2,04	1,98	2,00	-	-	2,01	0,03	0,03
8	1	1	1	1	2,11	2,02	1,98	-	-	2,04	0,07	0,08
C	0	0	0	0	1,98	2,02	2,17	2,06	1,97	2,04	0,10	0,09

Tabela 11: Informações do modelo obtido para o planejamento fatorial.

Condição	Termo	Efeito	Soma dos Quadrados	% Contribuição
Modelo	**A-Água**	**-0,23**	**0,31**	**33,58**
Modelo	**B-Xileno**	**0,26**	**0,39**	**42,50**
Erro	C-Velocidade	-0,07	0,03	2,76
Erro	D-Tempo	0,07	0,03	2,90
Erro	AB	0,07	0,03	3,51
Erro	AC	-0,08	0,04	4,54
Erro	AD	0,04	0,01	1,13
Erro	Curvatura	0,00	0,00	0,53
Erro	Erro Puro	-	0,08	8,54

significou numa maior extração de sais.

Na Figura 12, é apresentada a superfície tridimensional correlacionando os efeitos dos dois fatores considerados como relevantes com a massa de cloreto extraída, onde a região com cor vermelha representa uma maior massa extraída e a

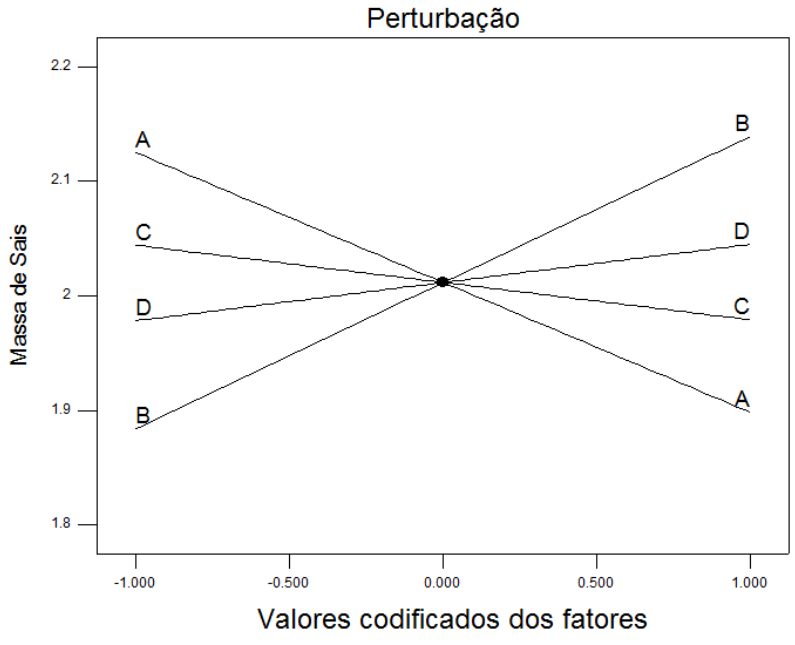


Figura 11: Efeitos dos diferentes fatores na massa de cloreto extraída.

cor azul a região de menor massa extraída.

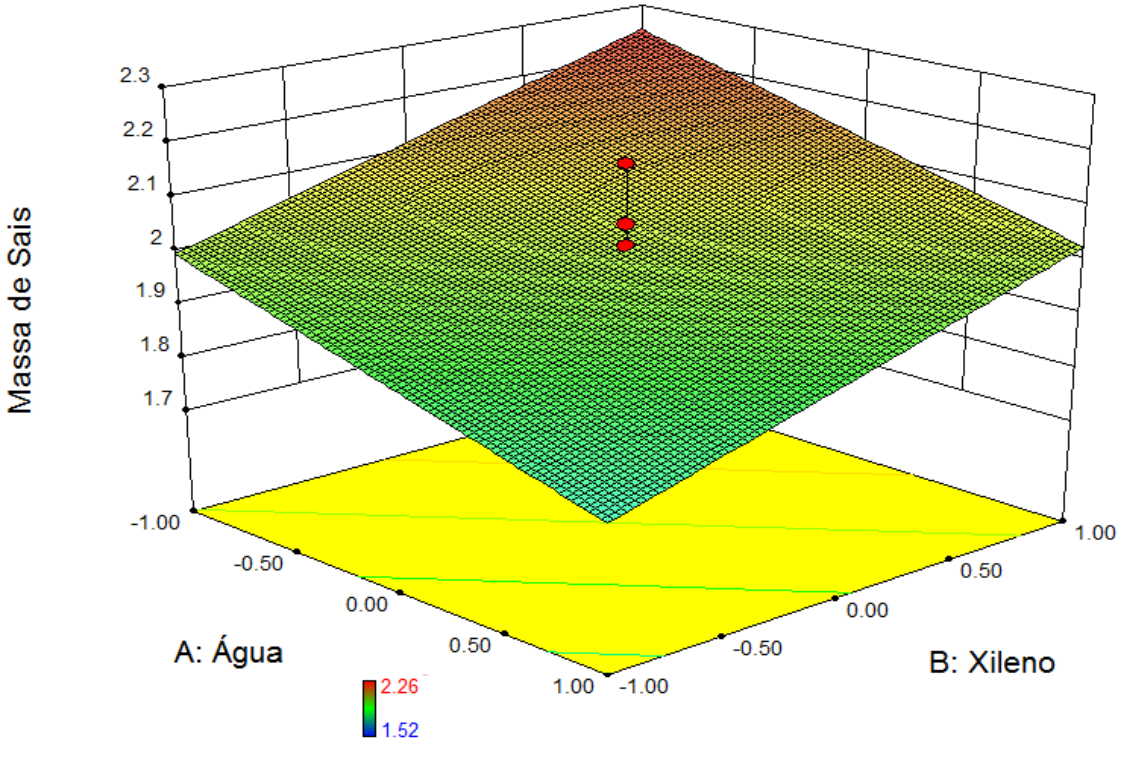


Figura 12: Superfície tridimensional da influência dos fatores A e B na extração de cloretos.

Para a seleção da condição ótima de extração, apesar dos fatores velocidade e o tempo apresentarem pequena influência, foram avaliados os gráficos cúbicos levando em consideração três efeitos simultâneamente, apresentados na Figura 13.

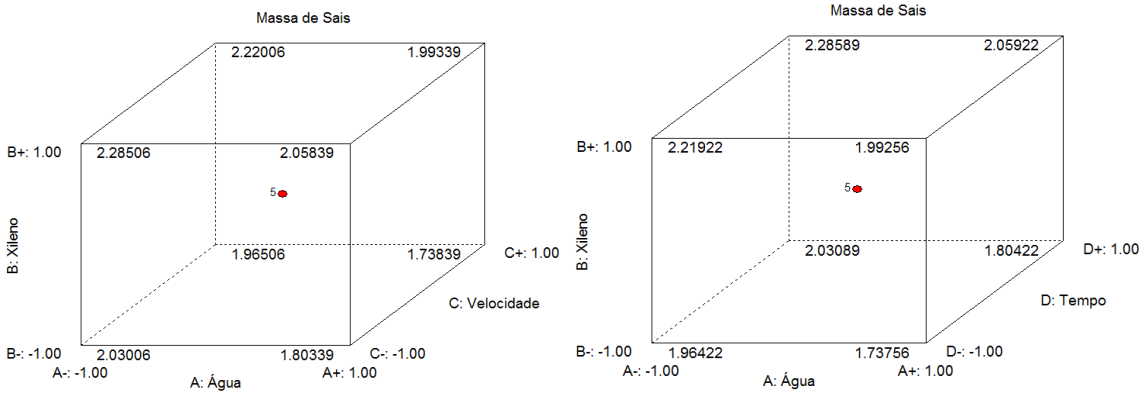


Figura 13: Avaliação da massa de sais extraídas para os diferentes valores dos fatores.

As condições otimizadas para o procedimento de emulsificação obtidas no planejamento fatorial encontram-se listadas na Tabela 12.

Tabela 12: Condições otimizadas para o procedimento de emulsificação.

Fator	Valor Otimizado	Codificação no modelo
A - Volume de água (mL)	40	-1
B - Volume de xileno (mL)	70	1
C - Velocidade (rpm)	6.500	-1
D - Tempo (min)	8,5	1

5.1.4 Resultados para o teor de sais do segundo grupo de amostras - procedimento de emulsificação otimizado

Após a otimização dos parâmetros para o procedimento de emulsificação, as comparações com o procedimento ASTM D6470 modificado foram repetidas com novas amostragens dos petróleos testados anteriormente. Também foram realizados os ensaios com o procedimento de emulsificação antes da otimização, para avaliação do efeito nas diferentes amostras testadas. Os resultados obtidos para a nova comparação estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Teor de sais das amostras de petróleo para os métodos ASTM D6470 modificado e emulsificação otimizado.

Petróleo	Teor de Sais, base óleo (mg/kg)				Desvio Padrão (mg/Kg)
	Método 1 ASTM D6470 modificado Lab 1	Método 2 Emulsificação Otimizado Lab 1	Método 3 Emulsificação Otimizado Lab 2	Método 4 Emulsificação Lab 2	
P1	193	242	224	175	30
P2	21	16	13	11	4
P3	117	132	121	127	7
P4	808	1024	841	938	98
P5	93	96	94	107	6
P6	27	25	25	24	1
P7	30	36	34	35	3
P8	3	1	6	1	2

Foi possível observar que apenas para algumas amostras o método otimizado apresentou maior extração do que os demais métodos testados. Dessa forma, é necessária uma melhor avaliação dos parâmetros otimizados, na tentativa de se obter um procedimento que apresente a maior extração de sais possível para diferentes grupos de amostras.

Foi possível observar para a amostra P8 uma grande dispersão dos resultados, porém cabe ressaltar que para a norma base ASTM D6470, o limite inferior da faixa de aplicação é 5 mg/kg e o limite de detecção é 2 mg/kg. Utilizando os mesmos limites para os procedimentos testados, pode-se concluir que os resultados obtidos encontram-se abaixo do limite de quantificação.

Para avaliação da homogeneidade das alíquotas analisadas, também foi determinado o teor de água e, com o teor de sais em base óleo, foi calculado o teor de sais para a base água. Estes resultados estão apresentados na Tabela 14.

Com os resultados apresentados na Tabela 14, é possível observar uma pequena dispersão nos teores de água das diferentes alíquotas quando comparadas para uma mesma amostra. Consequentemente, o teor de sais na água também

Tabela 14: Resultados encontrados para teor de água e o teor de sais em base água.

Petróleo	Método 1 ASTM D6470 modificado Lab 1		Método 2 Emulsificação Otimizado Lab 1		Método 3 Emulsificação Otimizado Lab 2		Método 4 Emulsificação Lab 2	
	Teor de água (%m/m)	Teor de Sais, base água (mg/kg)	Teor de água (%m/m)	Teor de Sais, base água (mg/kg)	Teor de água (%m/m)	Teor de Sais, base água (mg/kg)	Teor de água (%m/m)	Teor de Sais, base água (mg/kg)
P1	0,17	113526	0,17	142202	0,27	82845	0,29	60233
P2	0,05	42000	0,05	31840	0,05	26589	0,05	21960
P3	0,21	55714	0,21	62711	0,26	46490	0,27	46911
P4	0,55	146909	0,61	167827	0,59	142593	0,61	153818
P5	0,15	62000	0,15	63681	0,09	104172	0,11	97549
P6	0,06	45000	0,06	41146	0,04	63155	0,05	48349
P7	0,42	7143	0,42	8684	0,43	7828	0,43	8098
P8	0,19	1579	0,19	676	0,18	3121	0,20	571

apresentou uma pequena dispersão, para a maior parte dos resultados. Como apresentado para o primeiro grupo de amostras, uma avaliação estatística foi realizada nos dados gerados para o segundo grupo de amostras.

5.1.5 Avaliação estatística dos resultados obtidos para o segundo grupo de amostras

Para o segundo grupo de amostras também foram realizados mesmos testes estatísticos já citados anteriormente: Teste-t pareado e ODR. Os resultados calculados para o Teste-t de diferença das médias do segundo grupo de amostras encontram-se apresentados de forma resumida na Tabela 15.

Para todas as comparações testadas os valores de t calculado foram inferiores ao valor de t tabelado, mostrando a igualdade das médias obtidas para o gupo de amostras selecionado com os métodos testados.

A análise estatística utilizando a ODR foi realizada para segundo grupo de amostras para as 6 combinações possíveis entre os 4 métodos testados. Para avaliação do efeito da amostra P4 na análise, também foram realizados os cálculos

Tabela 15: Resultados obtidos para o teste-t pareado dos métodos testados, após otimização dos parâmetros, incluindo a amostra P4.

Métodos comparados	Método	Média	Variância	t calculado	t crítico bi-caudal
1 e 2	1	161	72267	-1,31	2,36
	2	196	118090		
1 e 3	1	161	72267	-1,52	2,36
	3	170	78980		
1 e 4	1	161	72267	-0,94	2,36
	4	177	98431		
2 e 3	2	196	118090	1,19	2,36
	3	170	78980		
2 e 4	2	196	118090	1,50	2,36
	4	177	98431		
3 e 4	3	170	78980	-0,53	2,36
	4	177	98431		

sem a amostra de alta concentração. A comparação realizada entre os procedimentos ASTM D6470 modificado (Método 1 – eixo x) e emulsificação otimizado (Método 2 – eixo y) é apresentada nas Figuras 14 e 15, incluindo ou não a amostra P4, respectivamente. Os demais gráficos gerados nas comparações encontram-se no Anexo A.

É possível observar pelas Figuras 14 e 15 que a presença da amostra P4 não altera o comportamento quanto ao desvio proporcional, mas altera quanto ao desvio sistemático constante. Quanto ao desvio proporcional, é importante ressaltar que o método de emulsificação otimizado apresentou sistematicamente resultados superiores quando comparado com o método ASTM D6470.

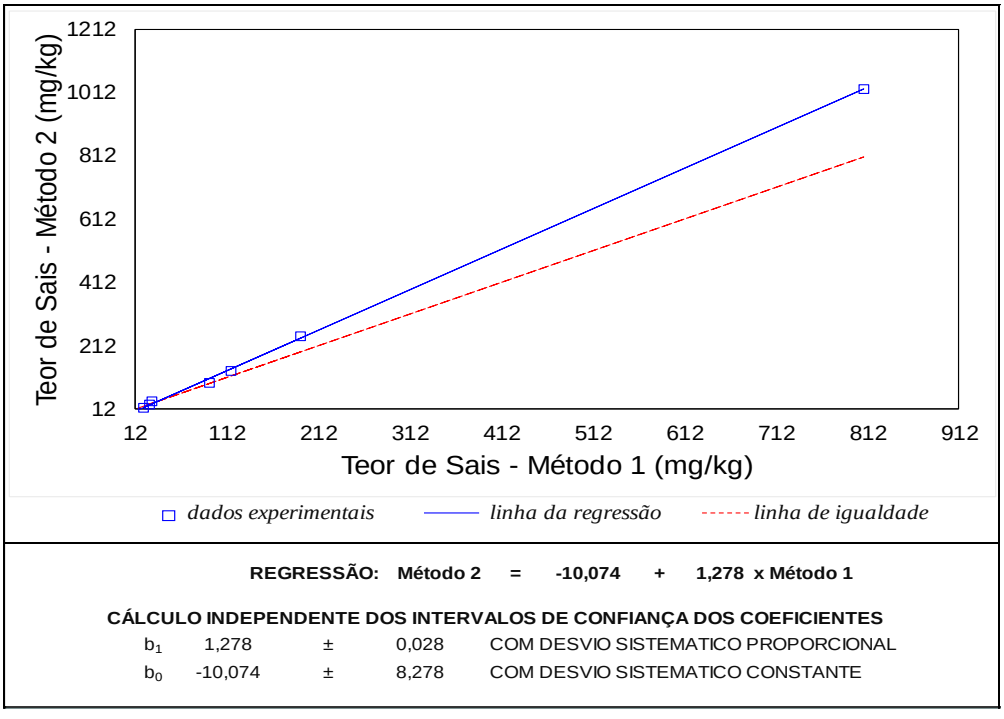


Figura 14: ODR para a comparação ASTMD6470 modificado e emulsificação otimizado, com a amostra P4.

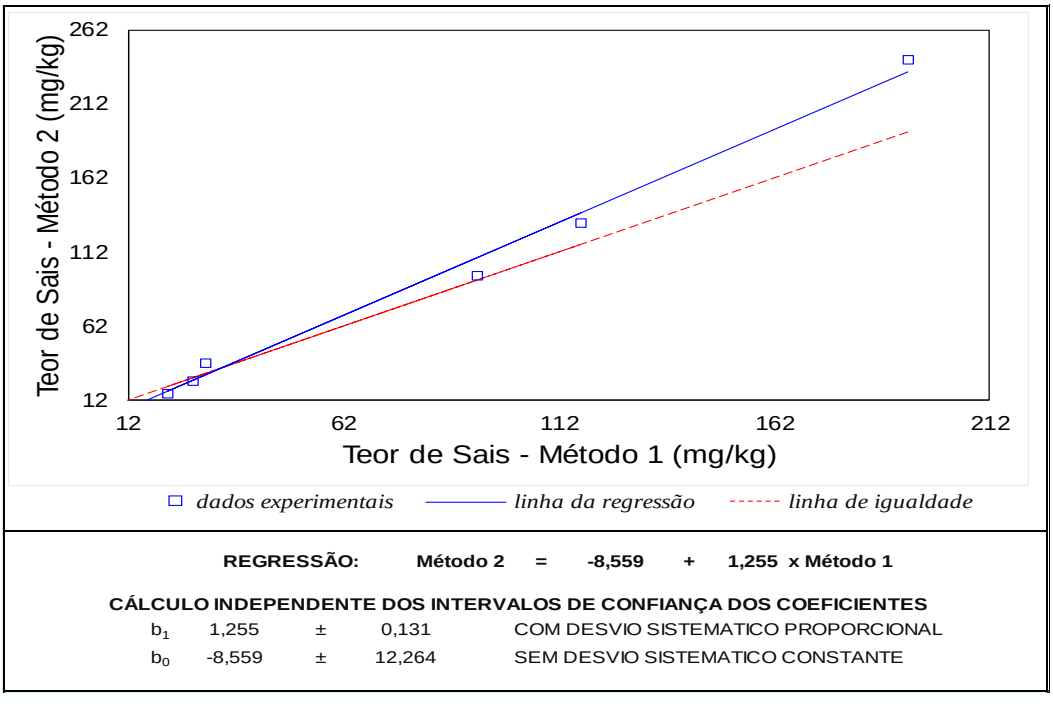


Figura 15: ODR para a comparação ASTM D6470 modificado e emulsificação otimizado, sem a amostra P4.

5.2 TESTE DE RECUPERAÇÃO DOS MÉTODOS TESTADOS

Para avaliação da eficiência de recuperação dos métodos utilizados na quantificação dos sais sob a forma cristalina, foram preparadas duas salmouras com concentrações conhecidas de cloreto de sódio. A amostra de óleo selecionada para o teste de recuperação foi um petróleo típico do pré-sal, que foi coletado durante o teste de longa duração (TLD) do respectivo poço de produção. Esse petróleo também foi utilizado como óleo base para os testes de quantificação de sais sob a forma cristalina. Foram preparadas emulsões com diferentes teores de salmoura, com o objetivo de avaliar os dois métodos para diferentes concentrações de sais.

Os resultados obtidos para o teste de recuperação das emulsões sintéticas analisadas são apresentados na Tabela 16, onde as amostras são identificadas pelo teor de água da salmoura, isto é, Emulsão 0,1% contém 0,1% m/m de água.

Com base nos resultados encontrados para o teste de recuperação é possível observar que o procedimento ASTM D6470 modificado apresenta resultados de recuperação inferiores aos obtidos pelo procedimento de emulsificação otimizado, principalmente para as concentrações mais altas. Para obter o resultado calculado, foram considerados o teor de sais original, o teor de água da emulsão e o teor de sais na salmoura emulsionada. Devido a oscilação do teor de água nas alíquotas retiradas para cada teste, alguns resultados apresentaram recuperação maiores que 100% e alguns resultados calculados foram diferentes para o procedimento de emulsificação frente ao procedimento ASTM D6470 modificado.

Tabela 16: Teor de sais das emulsões preparadas para o teste de recuperação.

Teor de sais para a salmoura de 50,17 g/L						
Amostra	ASTM D6470 Modificado			Emulsificação Otimizado		
	Resultado Calculado (%m/m)	**Resultado Experimental (%m/m)**	**Recuperação (%)**	**Resultado Calculado (%m/m)**	**Resultado Experimental (%m/m)**	**Recuperação (%)**
Original	-	0,0039		-	0,0035	
Emulsão 0,1%	0,0089	0,0082	92,0	0,0089	0,0078	87,5
Emulsão 0,5%	0,0290	0,0272	93,8	0,0305	0,0318	104,3
Emulsão 1,0%	0,0541	0,0522	96,5	0,0591	0,0577	97,7
Emulsão 2,0%	0,1042	0,1077	103,3	0,1118	0,1120	100,2
Emulsão 5,0%	0,2548	0,2300	90,3	0,2648	0,2660	100,5
Teor de sais para a salmoura de 250,18 g/L						
Amostra	ASTM D6470 Modificado			Emulsificação Otimizado		
	Resultado Calculado (%m/m)	**Resultado Experimental (%m/m)**	**Recuperação (%)**	**Resultado Calculado (%m/m)**	**Resultado Experimental (%m/m)**	**Recuperação (%)**
Original	-	0,0039		-	0,0035	
Emulsão 0,1%	0,0289	0,0280	96,8	0,0289	0,0308	106,5
Emulsão 0,5%	0,1290	0,1088	84,3	0,1290	0,1210	93,8
Emulsão 1,0%	0,2541	0,2041	80,3	0,2541	0,2390	94,1
Emulsão 2,0%	0,5043	0,4283	84,9	0,5043	0,4830	95,8
Emulsão 5,0%	1,2548	1,0673	85,1	1,2548	1,0600	84,5

5.3 RESULTADOS ENCONTRADOS PARA O TESTE DE QUANTIFICAÇÃO DOS CRISTAIS SALINOS

5.3.1 Testes iniciais

O procedimento definido para cristalização parcial dos sais presentes nas emulsões foi o de desidratação por destilação. A amostra de petróleo contendo água é aquecida em sistema de destilação simples e o destilado é coletado em um balão imerso em um banho de gelo seco e acetona. Dessa forma, os hidrocarbonetos destilados permanecem líquidos enquanto água congela dentro do balão. A fração

orgânica é devolvida à amostra que foi desidratata, para recompô-la. Com a evaporação de uma fração da água presente na emulsão, os sais presentes precipitam sob a forma cristalina.

Dentre as amostras disponíveis para os testes iniciais do procedimento de produção dos sais sob a forma cristalina, foram selecionadas três amostras oriundas de campos de produção distintos, sendo duas de origem pré-sal e uma de origem pós-sal. Na Tabela 17 é apresentada algumas propriedades das amostras originais testadas.

Tabela 17: Propriedades das amostras dos testes iniciais dos sais sob a forma cristalina.

Amostra	Origem	°API	Teor de água (% m/m)	Teor de Sais (% m/m)
Óleo I	Pré-sal	29	0,04	0,0063
Óleo II	Pré-sal	24	0,41	0,1081
Óleo III	Pós-sal	24	0,05	0,0047

Inicialmente foi realizado uma destilação para cada amostra de petróleo, com o objetivo de avaliar o comportamento das amostras para o procedimento proposto. As emulsões foram preparadas com a adição de aproximadamente 3 %m/m de salmoura saturada em NaCl a cada um dos óleos. O balanço para o processo de destilação das três amostras é apresentado na Tabela 18.

Tabela 18: Balanço do teor de água para a destilação das três amostra de óleo.

Amostra	Temperatura final de destilação (°C)	Teor de água inicial (%m/m)	Teor de água final (%m/m)	Retirada de água (%)	Perdas de massa na destilação (%)
Óleo I	175	2,92	0,25	91,36	2,65
Óleo II	200	2,57	0,24	90,66	1,06
Óleo III	200	2,22	0,20	90,99	2,07

É possível observar que o procedimento de desidratação foi bem efetivo quanto a retirada de água para as três amostras, apresentado valores de retirada superiores à

90%. Os valores encontrados para as perdas na destilação também não foram significativos, mas cabe ressaltar que nos testes iniciais algumas vidrarias não foram pesadas. Para os testes finais, o procedimento foi alterado e as mesmas foram consideradas para o balanço de massa. Como apresentado na Figura 4, foram definidos 6 pontos de medição para o teor de sais no procedimento, mas para os testes iniciais, não foi considerada a lavagem das vidrarias com água deionizada, sendo considerada apenas a lavagem do balão de amostra, apresentando dessa forma 5 pontos de medição. Na Tabela 19, são apresentados os teores de sais obtidos para cada etapa e o balanço de massa dos sais, expresso em massa e em percentual. As análises de teor de sais foram realizadas apenas pelo procedimento ASTM D6470 modificado. Os pontos de medição selecionados para acompanhar o balanço, identificados como 1, 2 e 3, foram os seguintes:

- Ponto 1: Massa de sal inicial do petróleo + adicionada - calculada através do teor quantificado de sais da amostra multiplicado pela massa de óleo total acrescido da massa de sal adicionado através da salmoura.
- Ponto 2: Massa de sal na emulsão – calculada através da multiplicação do teor de sais na emulsão preparada pela massa de emulsão.
- Ponto 3: Massa de sal no petróleo após destilação – calculado através da multiplicação do teor de sais no destilado pela massa de destilado.

Pelos resultados obtidos para os testes iniciais é possível observar que os balanços apresentaram desvios bem menores para o óleo III, único das amostras de origem pós-sal.

Realizando o cálculo do teor de sais na água, utilizando os valores de teor de água e teor de sais no óleo para cada etapa do procedimento, foi possível observar que a quantidade de sais presentes no destilado encontra-se muito acima do limite de solubilidade. Os resultados expressos como grau de saturação foram calculados dividindo o teor de sais na água para cada condição pelo valor 0,36 %m/m que é o limite de solubilidade do cloreto de sódio na água. Os resultados calculados para os três óleos testados são apresentados na Tabela 20.

Tabela 19: Teor de sais e balanço de massa para os testes iniciais do procedimento de sal cristalino.

Amostra	Teor de Sais (% m/m)		
	Óleo I	Óleo II	Óleo III
Óleo Original	0,0063	0,1081	0,0572
Óleo Emulsão	0,7253	0,9806	0,8529
Óleo Após Destilação	0,5695	0,5529	0,5612
Resíduo Orgânico	0,2535	0,0238	0,1387
Água de Lavagem	0,0003	0,0022	0,0012
Ponto de Medição	Balanço de Sais (g)		
	Óleo I	Óleo II	Óleo III
1 - Inicial + Adicionado	1,65	1,72	2,01
2 - Emulsão	1,49	1,92	1,99
3 - Destilado	1,27	1,63	1,94
Diferenças no balanço	Balanço de Sais (%)		
	Óleo I	Óleo II	Óleo III
Entre 1 e 2	-9,60	11,37	-0,82
Entre 1 e 3	-23,43	-5,28	-3,39
Entre 2 e 3	-20,53	-21,20	-3,35

Tabela 20: Grau de saturação das amostras dos três óleos testados.

Óleo I		
Amostra	Teor de sais na água (%m/m)	Grau de saturação
Óleo Original	0,18	0,50
Emulsão	0,25	0,69
Após Destilação	2,26	6,28
Óleo II		
Óleo Original	0,26	0,73
Emulsão	0,38	1,06
Após Destilação	2,35	6,53
Óleo III		
Óleo Original	0,09	0,26
Emulsão	0,35	0,97
Após Destilação	2,26	6,27

O aparecimento dos cristais salinos no balão de destilação foi verificado após a transferência do óleo residual para outro recepiente, conforme mostrado na Figura 16.

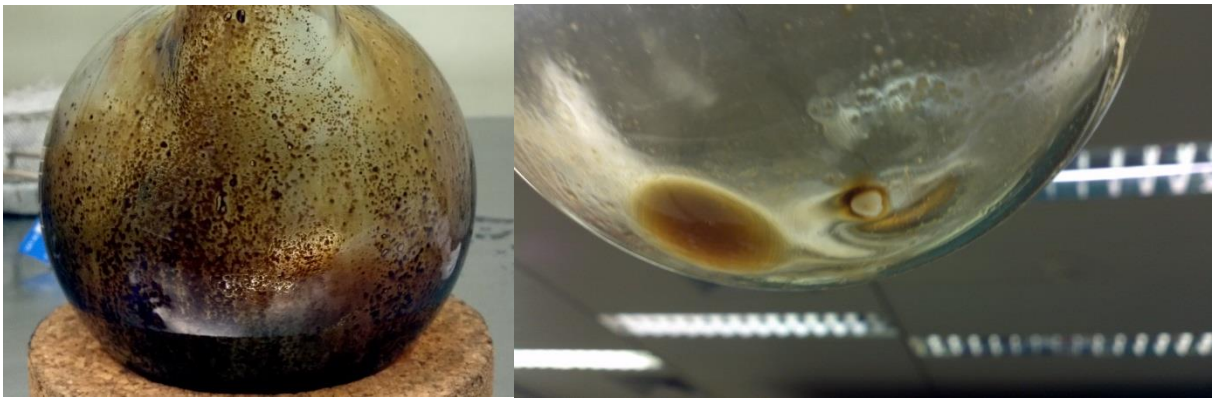


Figura 16: Cristais salinos gerados no procedimento de desidratação.

Para verificar se a baixa eficiência na extração de altas concentrações salinas do procedimento ASTM D6470 modificado estava relacionada com a realização de apenas uma etapa de extração, foram realizadas duas extrações consecutivas em todas as amostras originais e de resíduo orgânico e três extrações consecutivas nas amostras de emulsão e destilado, devido à sua alta concentração salina.

Após a quantificação dos sais, as amostras de cada etapa dos três óleos testados foram enviadas para realização dos testes de teor de sedimentos, com o objetivo de confirmar a presença e quantificar os sais sob a forma cristalina nas amostras de destilado e a ausência destes nas demais etapas. Os resultados obtidos para o teste de sedimentos das amostras dos testes iniciais estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Teor de sedimentos encontrados para as amostras dos testes iniciais.

Amostra	Teor de Sedimentos (%m/m)		
	Óleo I	Óleo II	Óleo III
Óleo Original	0,011	0,109	0,031
Óleo Emulsão	0,585	0,878	0,158
Óleo Destilado	0,315	0,241	0,323

Conforme descrito por Cloud *et al*. (2010), as emulsões de água em óleo são instáveis em altas temperaturas e na presença de grande quantidade de tolueno. Com a adição de 100 mL de tolueno à uma pequena quantidade de amostra,

aquecidos à 90ºC, pode ocorrer a desestabilização da emulsão e consequente precipitação dos sais presentes na fase aquosa, justificando a quantificação de grande quantidade de sedimentos identificados nas amostras de emulsão dos óleos I e II. Na Figura 17, é possível observar os cristais formados no bécher de solubilização da amostra, enquanto na Figura 18, é possível observar os cristais retidos nas membranas de filtração.

Figura 17: Cristais formados no bécher de solubilização da amostra.

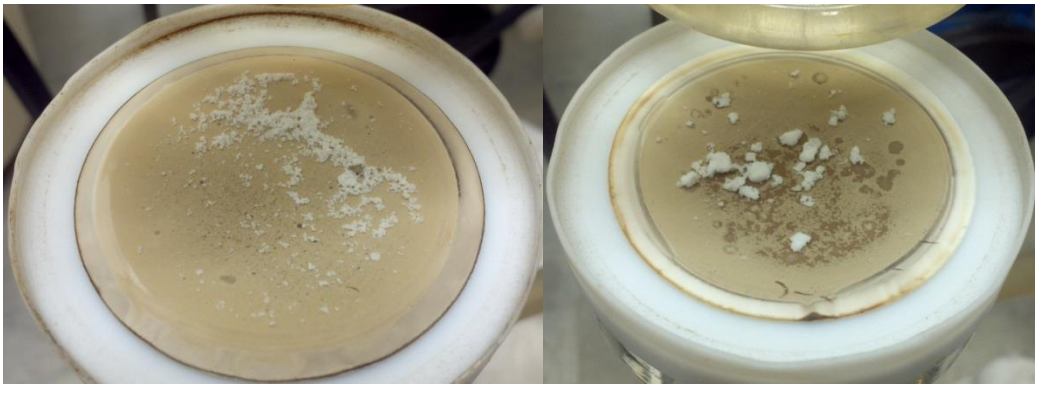


Figura 18: Cristais formados na membrana de filtração.

As membranas foram enviadas para análise de microscopia eletrônica de varredura para análise dos cristais formados. Os maiores agregados são vistos a

olho nu, mas o morfologia dos cristais é melhor observada com a utilização de um microscópio. Foi analisada a composição elementar dos cristais com a utilização do raio-x de energia dispersiva acoplada ao microscópio eletrônico.

Nas Figuras 19, 20 e 21 é possível ver os cristais identificados nas amostras originais dos óleos I, II e III, repsectivamente.

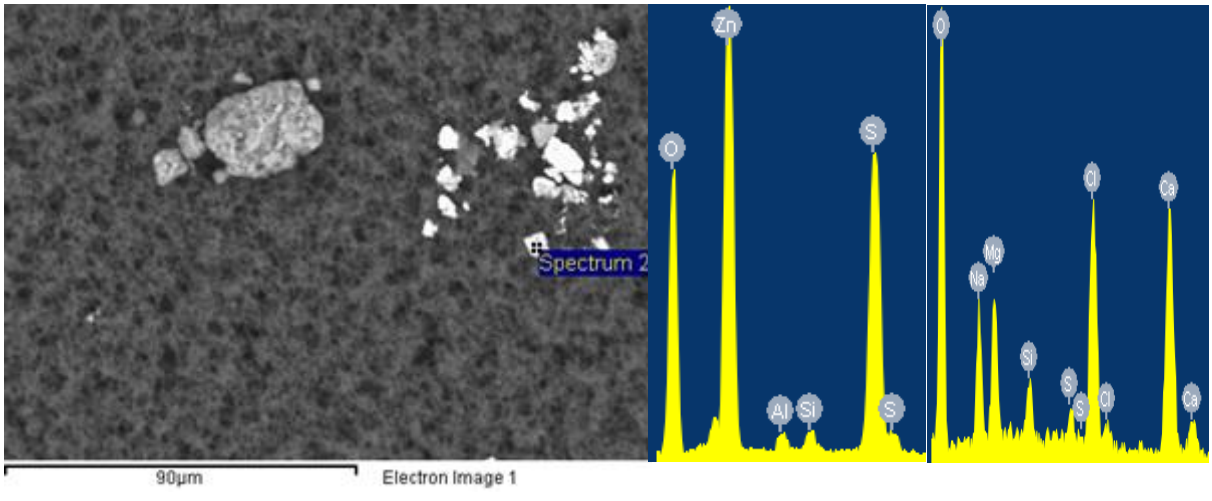


Figura 19: Análise de MEV-EDS - amostra original do óleo I

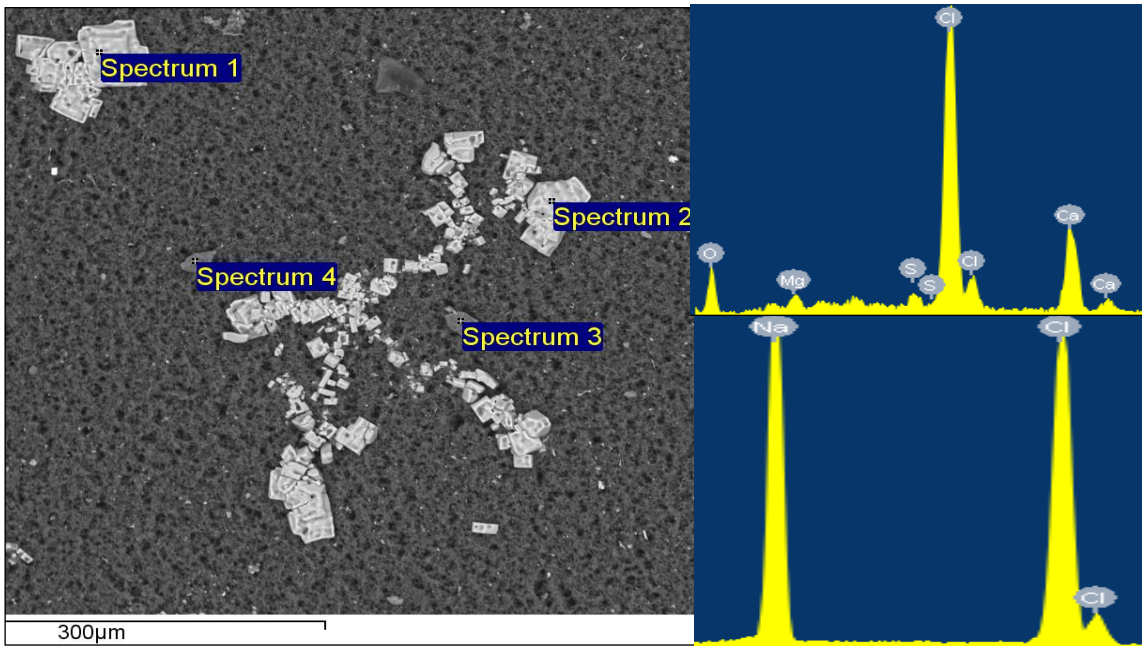


Figura 20: Análise de MEV-EDS - amostra original do óleo II

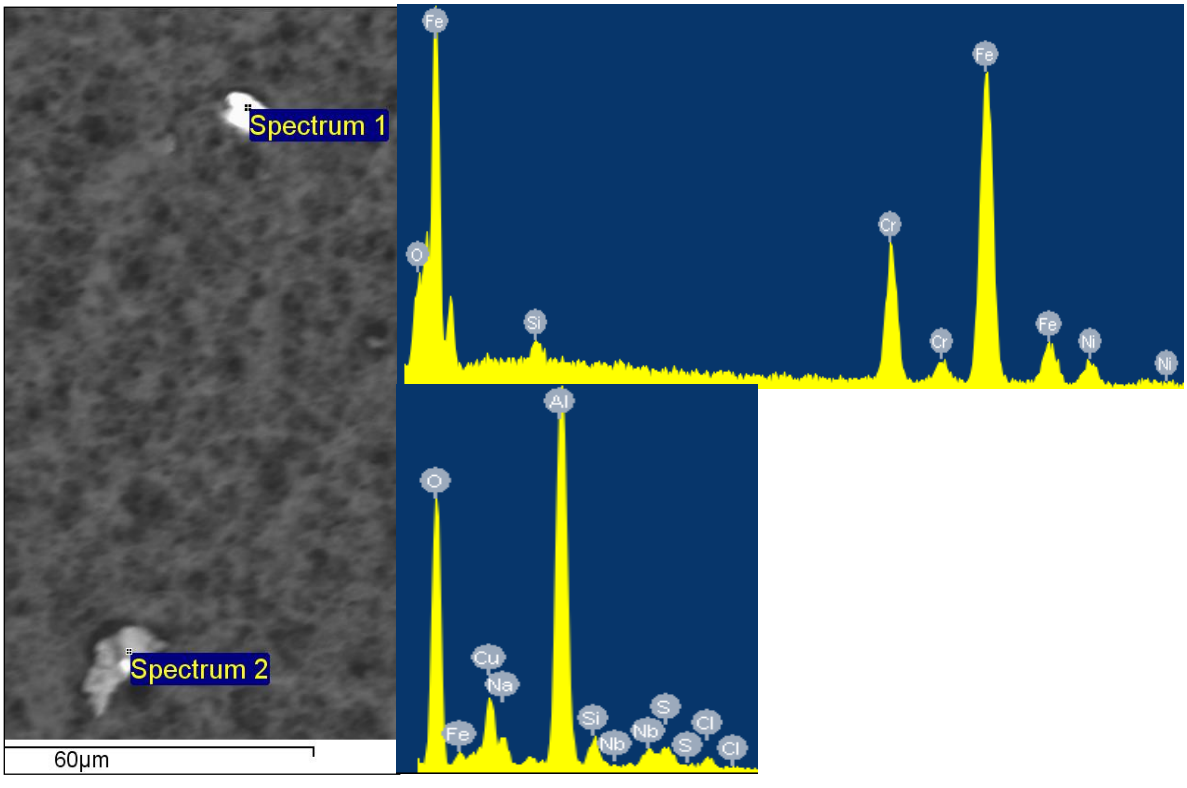


Figura 21: Análise de MEV-EDS - amostra original do óleo III

É possível observar que no óleo II foram identificados cristais de cloreto de sódio, uma vez que neste óleo já havia um teor de sais bem mais alto que nos demais. Para os óleos I e III, foram identificados cristais de composição mista, que podem ser oriundos da formação ou carreado das tubulações no processo de produção, como por exemplo os sais de ferro, identificado na Figura 21.

Para as amostras de emulsão e de destilado, foram identificados muitos cristais de cloreto de sódio, em virtude da alta concentração deste sal que foi adicionado ao óleo através da salmoura na emulsão. Nas Figuras 22 à 29 são mostrados os cristais identificados, apresentando sequencialmente as imagens geradas dos cristais da amostra de emulsão e de destilado de cada óleo.

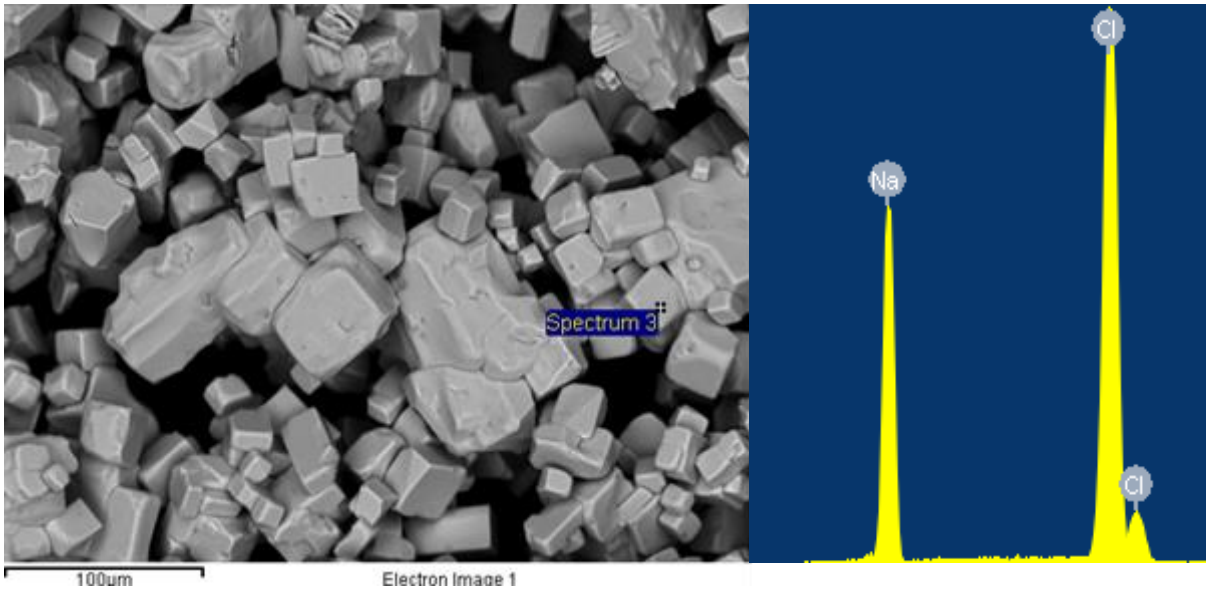


Figura 22: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo I

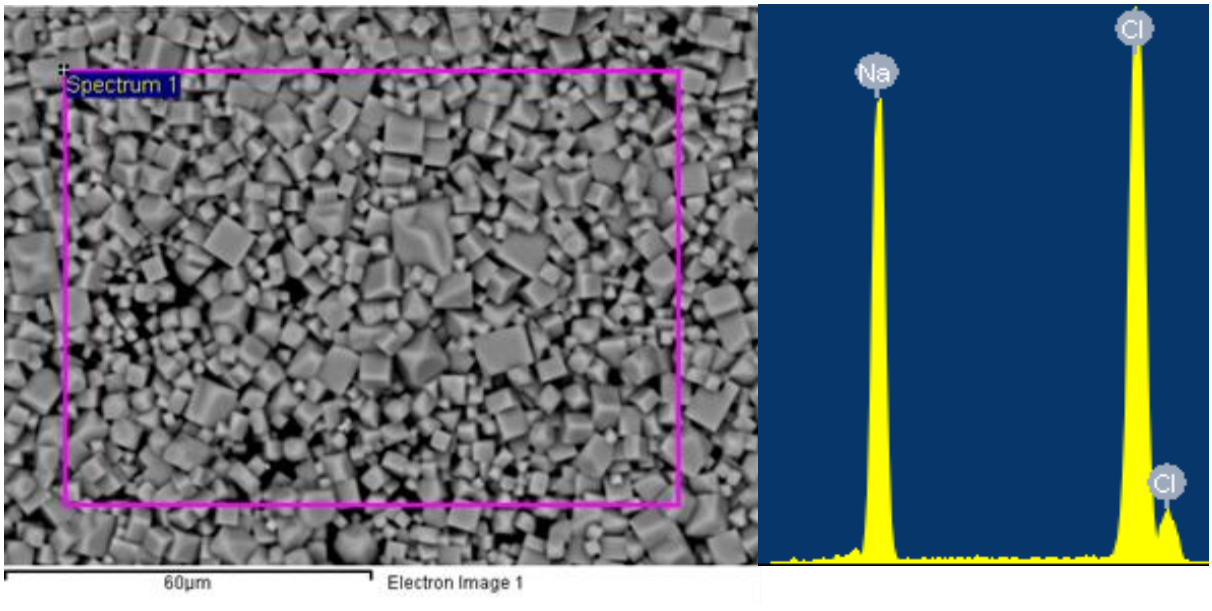


Figura 23: Análise de MEV-EDS – amostra do óleo I após destilação

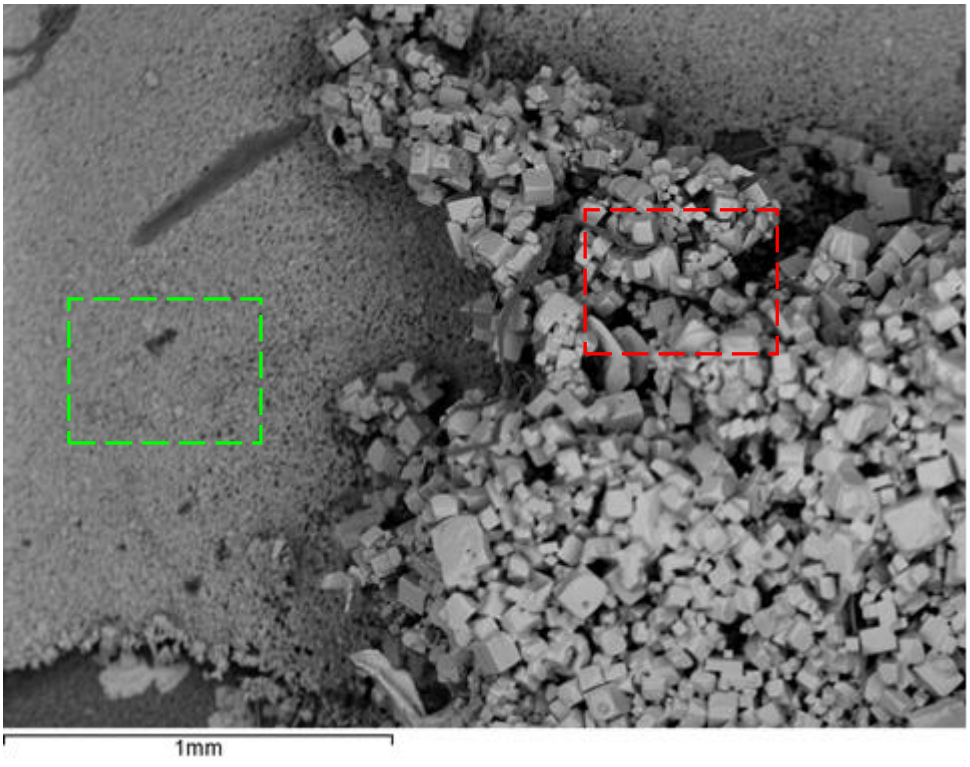


Figura 24: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo II, identificando duas áreas de análise.

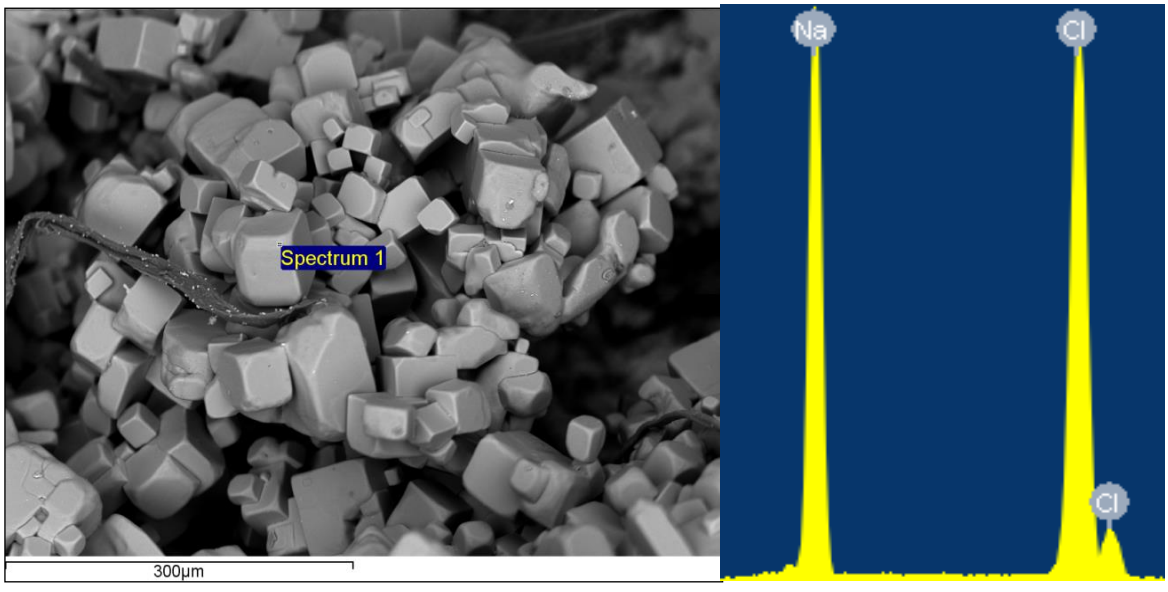


Figura 25: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo II, análise dos cristais maiores.

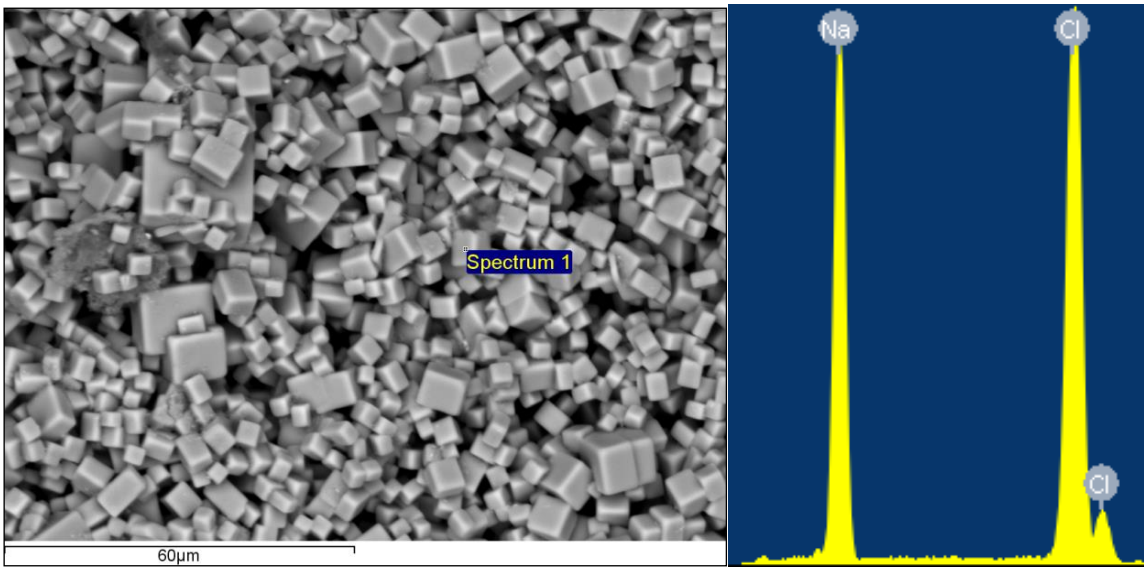


Figura 26: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo II, análise dos cristais menores.

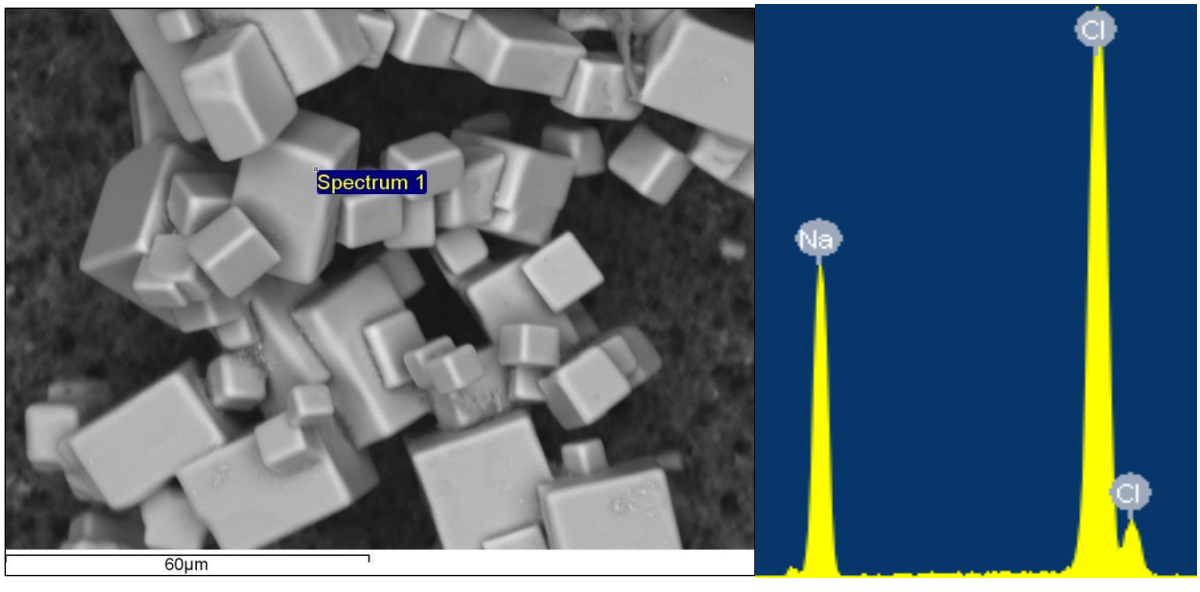


Figura 27: Análise de MEV-EDS - amostra do óleo II após destilação.

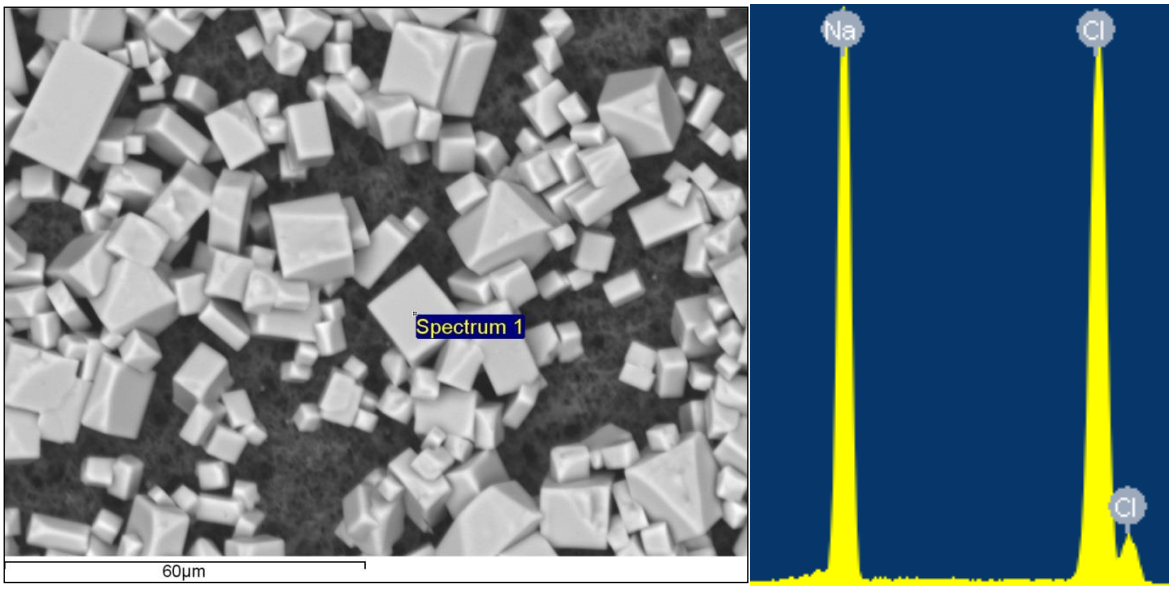


Figura 28: Análise de MEV-EDS - amostra de emulsão do óleo III.

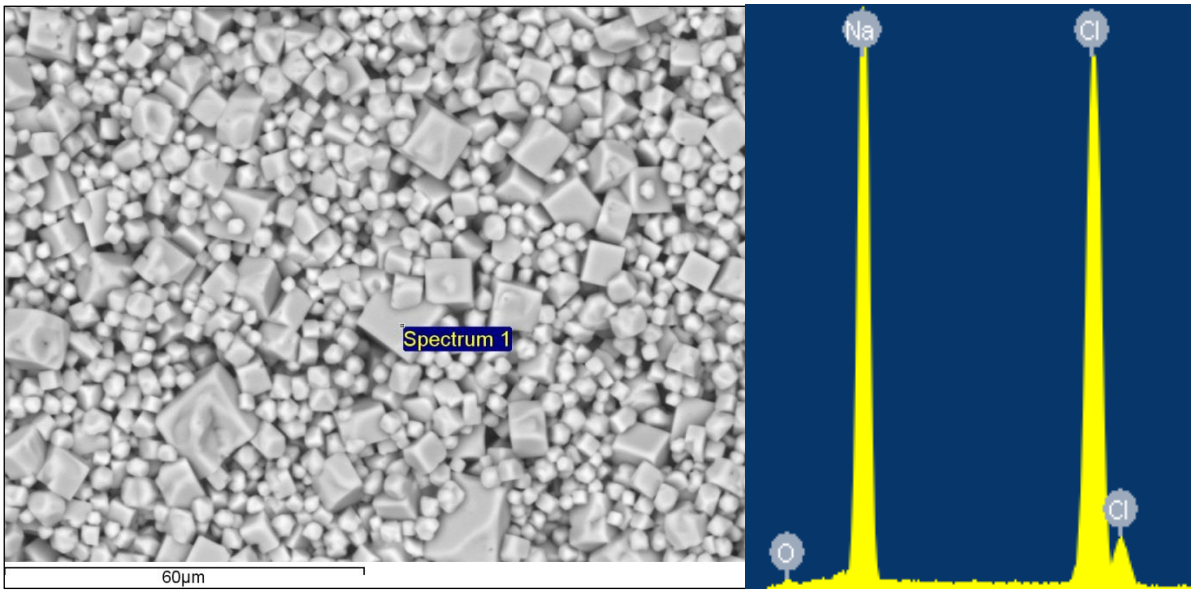


Figura 29: Análise de MEV-EDS - amostra do óleo III após destilação.

Como foi observada a presença de um grupo de cristais de menor tamanho nas amostras após destilação quando comparado com as amostras de emulsão, é possível inferir que os cristais de menor tamanho foram gerados no processo de destilação.

5.3.2 Testes intermediários

Para avaliar o balanço de sais foram realizadas mais 2 destilações com o óleo I, pois conforme apresentado na Tabela 19, o balanço entre os pontos de medição 2 e 3, que são os pontos de emulsão e de destilado, apresentaram grande diferença para os óleos I e II, ambos da região do pré-sal. Para estas destilações, a quantificação dos sais foi realizada pelo procedimento ASTM D6470 modificado e pelo procedimento de emulsificação.

Na Tabela 22, estão apresentados os resultados para a retirada do teor de água nas duas destilações do óleo I.

Tabela 22: Balanço do teor de água para as duas destilações do óleo I.

Amostra	Temperatura final de destilação (ºC)	Teor de água inicial (%m/m)	Teor de água final (%m/m)	Retirada de água (%)	Perdas de massa na destilação (%)
Óleo I - Destilação a	150	2,78	1,32	52,62	-0,31
Óleo I - Destilação b	150	2,38	0,88	63,19	0,52

Como foi utilizada uma temperatura mais baixa para o término da destilação que as destilações iniciais, a porcentagem de retirada de água foi menor, mas ainda apresentando resultados expressivos para o processo de desidratação. Na Tabela 23 são apresentados os balanços percentuais entre os três pontos de medição. Os demais dados encontram-se apresentados no Anexo B.

Tabela 23: Balanço de massa para os testes iniciais do procedimento de sal cristalino nas duas destilações do óleo I.

Pontos de medição	**Balanço de Sais (%)**			
	Destilação 1		**Destilação 2**	
	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	ASTM D6470 modificado	Emulsificação
Entre 1 e 2	17,56	10,25	3,99	19,86
Entre 1 e 3	0,89	2,97	-8,70	12,74
Entre 2 e 3	-30,04	-13,99	-22,39	-10,50

É possível observar que os resultados obtidos tanto para os teores de sais, quanto para a massa de sais pelo procedimento de emulsificação são maiores que os obtidos pelo método ASTM D6470 modificado, para as amostras de alto teor de sais (emulsão e destilado) e menores para as amostras originais, conforme anteriormente identificado no teste de recuperação realizado para as duas metodologias. Quanto aos balanços, é possível observar que entre os pontos 1 e 2 e pontos 1 e 3, a diferença encontrada para o procedimento de emulsificação foi superior. No entanto, entre os pontos 2 e 3, foi observada uma diferença menor, comprovando a melhor eficiência deste procedimento na quantificação de amostras de alto teor de sais.

Comofoi verificada a precipitação dos sais presentes em solução pela adição de tolueno no procedimento de teor de sedimentos, foram retiradas alíquotas de uma amostra de emulsão e de destilado e estas foram centrifugadas para avaliar a possibilidade de sedimentação dos cristais salinos presentes na amostra de destilado. Após 30 minutos à 1800 rpm (rotações por minuto), foi observada a presença dos cristais no fundo do tubo de centrífuga, conforme apresentado na Figura 30.

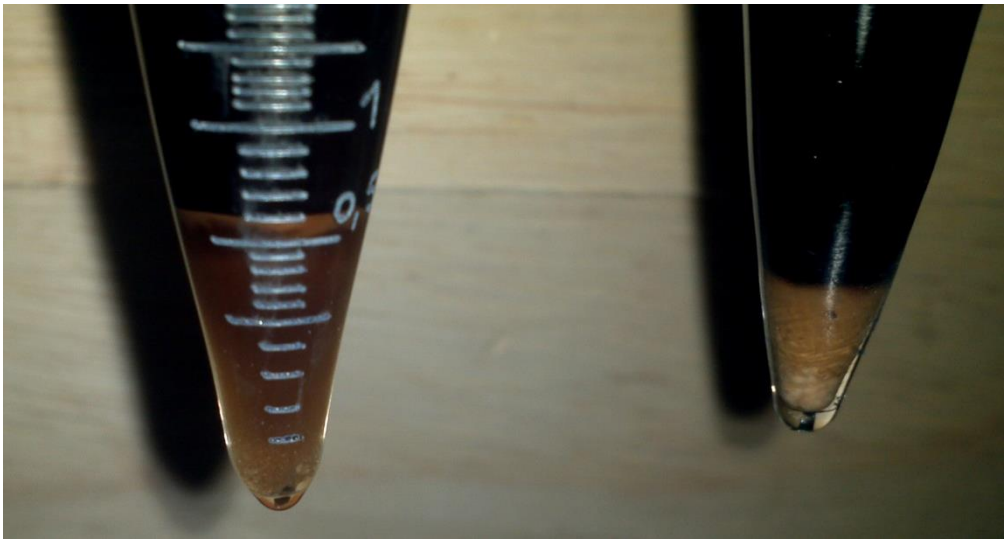


Figura 30: Cristais salinos identificados para amostra após destilação à direita, ausentes na amostra de emulsão, à esquerda.

5.3.3 Testes finais

Para avaliar se as observações relatadas estavam relacionadas apenas com a alta concentração salina da salmoura e consequentemente das emulsões, como nas primeiras 5 destilações apresentadas, foram realizadas mais 8 destilações com o óleo I, com concentrações diferentes de cloreto de sódio na salmoura e com temperatura final de destilação mais baixa, para que a retirada de água fosse menor. Os resultados obtidos são apresentados identificando as destilações de 1 a 8.

Na Tabela 24 são apresentadas as concentrações salinas da salmoura para cada destilação, identificando a temperatura final de destilação e os resultados obtidos para a desidratação.

Tabela 24: Balanço do teor de água para as destilações 1 a 8 realizadas com o óleo I.

Identificação	Concentração de sais na salmoura (g NaCl/100g H_2O)	Temperatura final de destilação (ºC)	Teor de água inicial (%m/m)	Teor de água final (%m/m)	Retirada de água (%)	Perdas de massa na destilação (%)
Destilação 1	4,98	115	2,75	1,77	35,76	0,1
Destilação 2	4,98	115	3,3	2,71	17,84	0,52
Destilação 3	4,98	115	3,06	1,73	43,33	0,11
Destilação 5	27,00	115	2,39	1,22	49,14	-0,01
Destilação 7	34,23	105	2,28	0,23	89,92	0,81
Destilação 8	34,23	105	2,37	0,76	67,7	0,13

As destilações 4 e 6 não foram consideradas pois foram obtidos valores inconsistentes. Para as destilações 7 e 8, mesmo com a alteração da temperatura final de destilação, a retirada de água atingiu valores bem elevados.

Na Tabela 25 são apresentados os balanços de massa calculados para as 3 destilações com baixa concentração de sais na salmoura realizadas com o óleo I. Os demais dados encontram-se apresentados no Anexo B.

Para a destilação 1, foram observadas as mesmas diferenças encontrados anteriormente para as destilações com alta concentração de salmoura, tanto para o procedimento ASTM D6470 modificado quanto para o procedimento de

Tabela 25: Balanço de massa para as destilações 1, 2 e 3 do óleo I.

Pontos de medição	Balanço de Sais (%)					
	Destilação 1		Destilação 2		Destilação 3	
	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	ASTM D6470 modificado	Emulsificação
Entre 1 e 2	4,38	14,17	6,59	15,80	32,21	3,30
Entre 1 e 3	-9,14	-1,71	8,17	35,98	9,63	5,27
Entre 2 e 3	-20,68	-21,98	2,41	5,63	14,51	3,18

emulsificação. Para as destilações 2 e 3, foram observados valores menores para as diferenças nos balanços, e estas podem ser relacionadas com a própria variação dos métodos de quantificação e das etapas do procedimento.

Na Tabela 26, são apresentados os resultados das destilações 5, 7 e 8. Na destilação 5, foram obtidos grandes diferenças para os balanços na maioria dos pontos para ambos os métodos utilizados na quantificação. Os balanços das destilações 7 e 8, confirmaram o que já havia sido identificado em alguns testes anteriores. O procedimento de emulsificação tende a apresentar resultados superiores aos obtidos pelo procedimento ASTM D6470 modificado para amostras de alta concentração. Por essa razão os balanços entre os pontos 1 e 2 e 1 e 3, apresentaram grandes diferenças. Porém quando é avaliado o balanço entre os pontos 2 e 3, ambos os métodos apresentaram comportamento semelhantes de pequena diferença.

Tabela 26: Balanço de massa para as destilações 5, 7 e 8 do óleo I.

Pontos de medição	Balanço de Sais (%)					
	Destilação 5		Destilação 7		Destilação 8	
	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	ASTM D6470 modificado	Emulsificação
Entre 1 e 2	2,22	19,45	-0,36	14,84	2,84	32,21
Entre 1 e 3	-15,68	-7,72	-4,23	12,06	3,86	35,98
Entre 2 e 3	-27,39	-35,57	-7,53	-4,74	1,96	5,63

As Figuras 31 e 32 apresentam o resumo dos balanços para as seis destilações do óleo I, quantificados pelos procedimentos ASTM D6470 e Emulsificação.

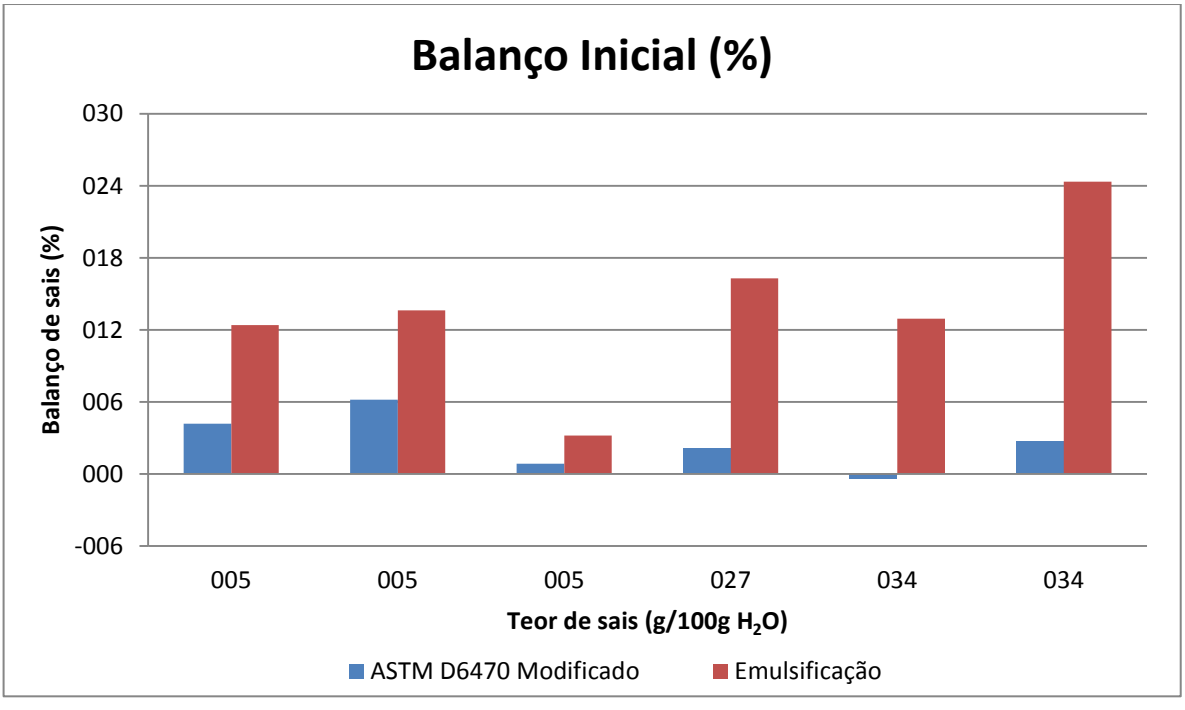


Figura 31: Balanço para os pontos 1 e 2 utilizando os procedimentos ASTMD6470 modificado e emulsificação.

A partir das 6 destilações apresentadas é possível observar que as diferenças dos balanços foram pequenas, na maior parte dos casos, para todas as faixas de teor de sais testadas. Nos balanços entre os pontos 1 e 2, as maiores diferenças observadas foram para o procedimento de emulsificação, pois conforme já descrito anteriormente, este procedimento apresentou nos testes realizados uma menor eficiência para eficiência de extração para baixas concentrações e uma maior eficiência de extração para altas concentrações de sais. Nos balanços entre os pontos 2 e 3, que seria a condição de antes e depois de destilação, ambos os métodos apresentaram bons resultados.

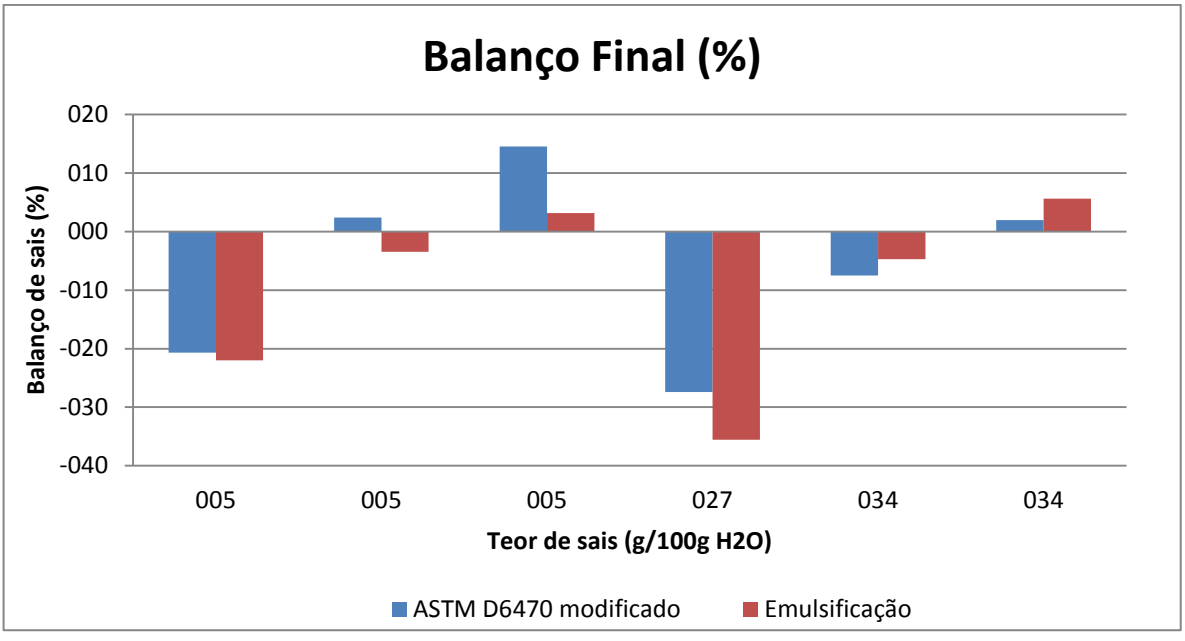


Figura 32: Balanço para os pontos 2 e 3 utilizando os procedimentos ASTMD6470 modificado e emulsificação.

5.3.4 Testes adicionais

Dentre as observações realizadas no procedimento de produção dos sais sob a forma cristalina, foi verificado que em várias destilações o teor de água quantificado na etapa de emulsão era inferior à massa de salmoura adicionada no preparo da emulsão. Para avaliar se o procedimento de emulsificação estava sendo ineficiente na dispersão homogênea da fase aquosa, o procedimento foi repetido em outro laboratório, onde o teor de água foi quantificado no equipamento presente no laboratório. Foram realizados testes com o óleo I e com o óleo P2 para avaliar a diferença de comportamento para óleos de origens diferentes. Os resultados obtidos para este teste encontram-se apresentados na Tabela 27.

Os desvios observados na quantificação do teor de água foram similares para as duas amostras, e para as duas velocidades de rotação. Para avaliar se a emulsão produzida apresentava instabilidade, foram retiradas alíquotas após o término do tempo do processo de dispersão, a primeira com o turrax ligado e a segunda com o turrax desligado e o teor de água foi verificado, não apresentando diferença para as duas condições. Para verificação do tamanho das gotas formadas no preparo das

Tabela 27: Resultados obtidos na verificação do procedimento de produção das emulsões sintéticas.

Amostra	Concentração de sais (g NaCl/100g H2O)	Velocidade de rotação (rpm)	Diâmetro médio das gotas (µm)	Teor de água original (%m/m)	Teor de água adicionado (%m/m)	Teor de água quantificado (%m/m)	Desvio observado (%)
Óleo I	26,85	13600	2,73	0,03	3,00	2,36	22,11
	26,85	6600	5,40	0,03	2,45	2,05	17,34
P2	26,85	13600	4,19	0,73	3,00	3,04	18,50

emulsões, foram realizadas análises utilizando a microscopia ótica. Utilizando o software disponibilizado pelo fabricante do equipamento, foi determinado o diâmetro das bolhas observadas para avaliação da distribuição dos tamanhos, conforme apresentado nas Figuras 33 à 35.

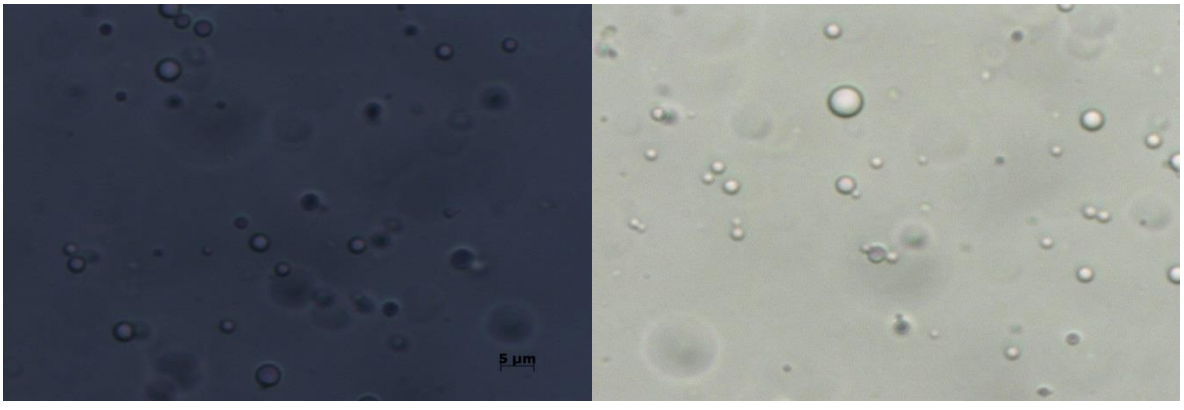


Figura 33: Gotas identificadas para a amostra de óleo I, com velocidade de 13600 rpm.

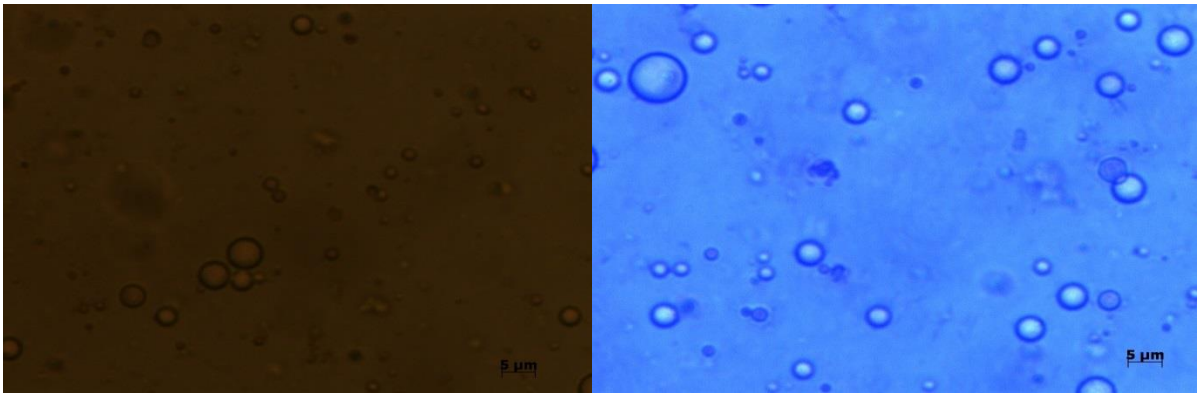


Figura 34: Gotas identificadas para a amostra do óleo P2, com velocidade de 13600 rpm.

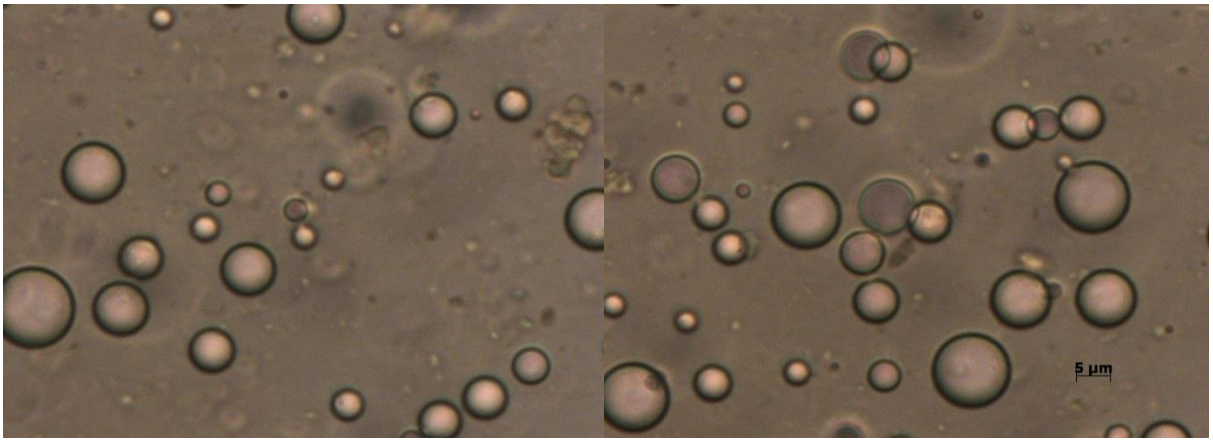


Figura 35: Gotas identificadas para a amostra do óleo 1, com velocidade de 6600 rpm.

Para avaliação da distribuição do tamanho de gotas para os dois óleos testados, foi contruído um histograma para cada condição, apresentados de forma combinada na Figura 36.

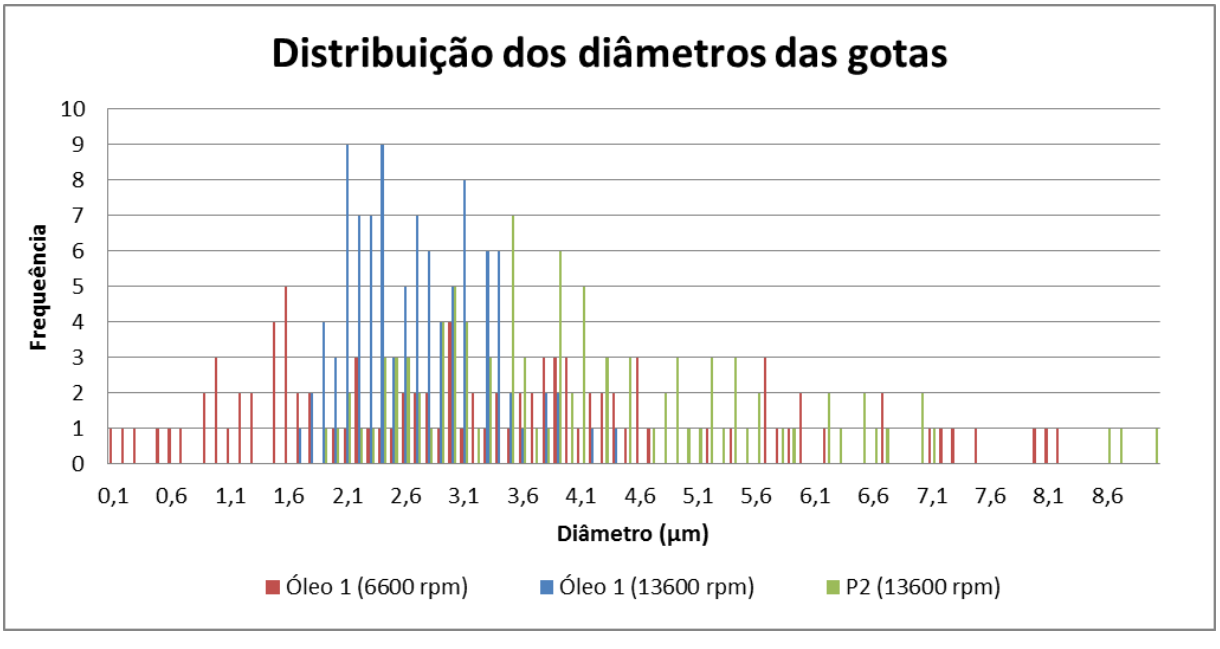


Figura 36: Distribuição do tamanho de gotas para as emulsões preparadas.

É possível observar que os diâmetros médios obtidos para a agitação de maior rotação foram inferiores ao obtido para a agitação de menor rotação, devido a maior taxa de cisalhamento. Entre as duas emulsões produzidas sob maior rotação, a que continha óleo I, que possui menor viscosidade, apresentou menor diâmetro médio e

menor dispersão. Porém, conforme apresentado na Tabela 27, os desvios apresentaram-se muito próximos para as três condições testadas não havendo influência na quantificação do teor de água.

Como nas três condições testadas o teor de sais da salmoura era o mesmo, foram preparadas emulsões com diferentes concentrações de sais na salmoura e foi analisado o teor de água das mesmas. Os resultados obtidos para o teor de água das amostras encontra-se apresentado na Figura 37.

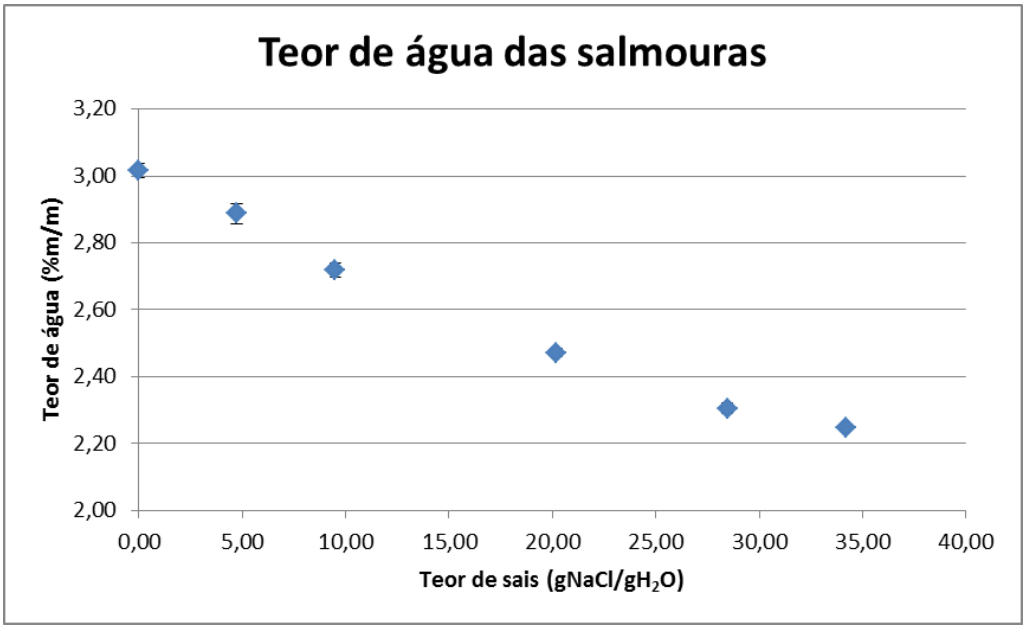


Figura 37: Quantificação do teor de água das salmouras com diferentes concentrações.

Inicialmente foi considerada a possibilidade de interferência dos sais na quantificação do teor de água, uma vez que o eletrodo utilizado na quantificação do teor de água é sensível à condutividade da solução presente no vaso de titulação.

Para confirmar que o desvio observado não estava relacionado com a fração oleosa presente na emulsão, foram preparadas diferentes salmouras e estas foram analisadas diretamente. Porém, o comportamento observado para a análise direta das salmouras foi similar ao obtido na análise das emulsões. As densidades das salmouras foram determinadas e encontram-se apresentadas na Figura 38.

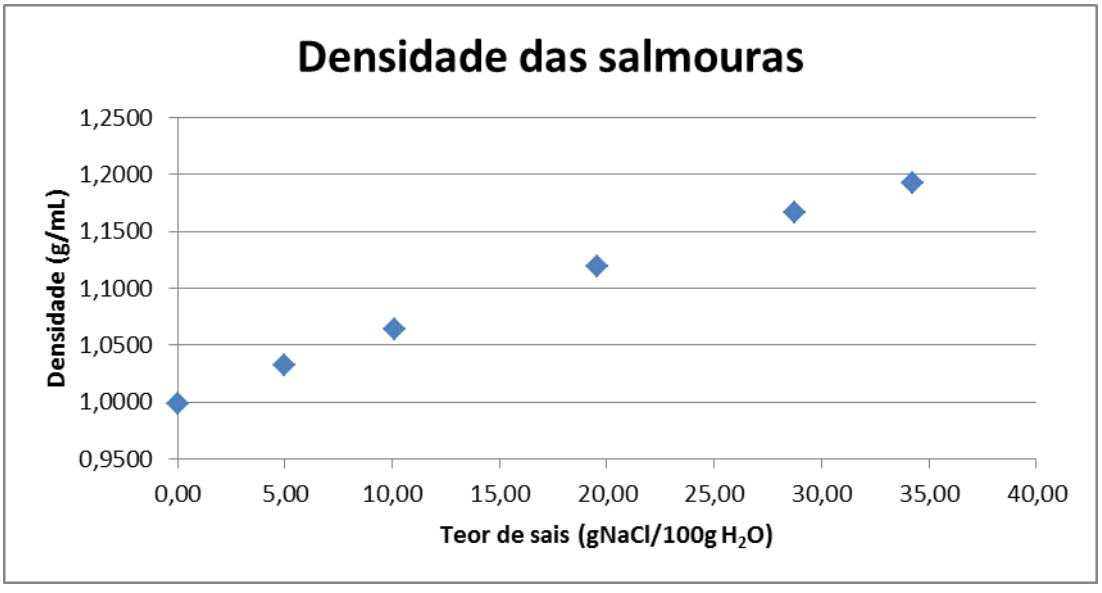


Figura 38: Densidade das salmouras para os diferentes teores de sais.

Após a análise dos parâmetros relacionados com a determinação do teor de água, foi constatado que como o método quantifica a massa de água e não de salmoura, sendo os desvios proporcionais ao teor de sais presente, pois para uma maior salinidade, há menos água para uma mesma massa de salmoura. Atribuindo os desvios à massa de sal presente em cada concentração de salmoura, pode-se confirmar a quantificação exclusiva da água presente na salmoura quando se utiliza o método de Karl Fischer e comparando os valores calculados e experimentais para o teor de água, pode-se observar pequenas diferenças confirmando a confiabilidade do método. A Figura 39 apresenta as combinações entre a massa de água determinada experimentalmente e a massa de sais presente na salmoura.

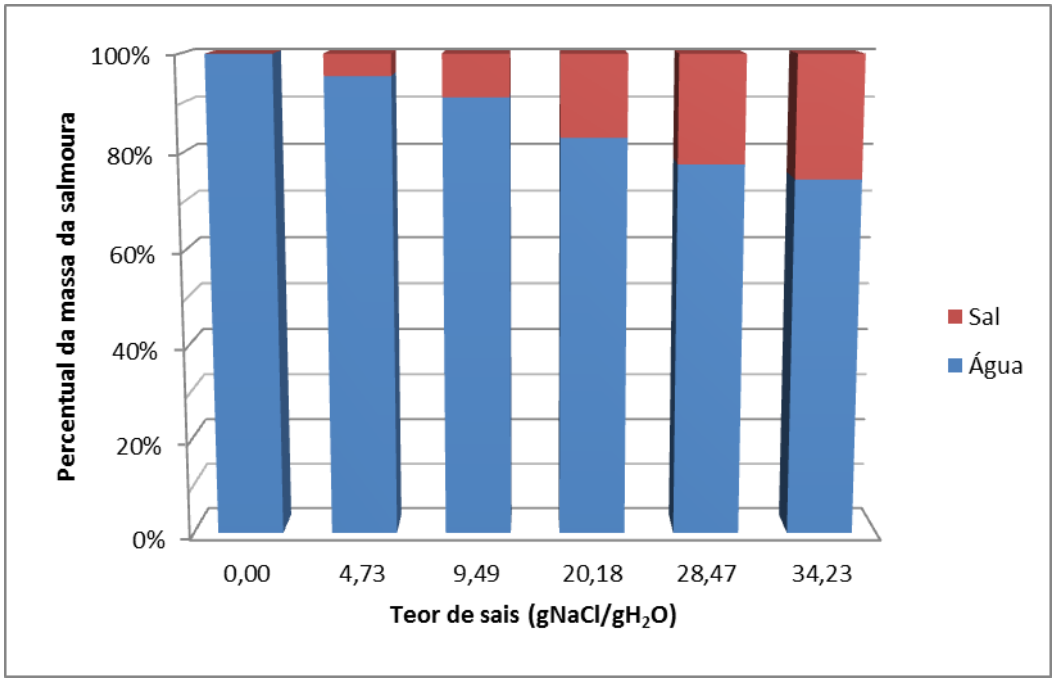


Figura 39: Contribuição dos sais na massa da salmoura.

5.4 AVALIAÇÃO DOS FATORES RELEVANTES PARA O PROCEDIMENTO DE TEOR DE SEDIMENTOS

Conforme verificado experimentalmente, o procedimento utilizado para a quantificação do teor de sedimentos nos petróleos provoca a precipitação dos sais dissolvidos presentes, quantificando-os juntamente com os cristais salinos. Para avaliação dos efeitos relacionados com a precipitação, foram realizados testes em diferentes condições. As condições testadas foram as seguintes:

1) Amostra filtrada diretamente, sem prévia solubilização ou aquecimento;
2) Amostra solubilizada no tolueno e filtrada à frio;
3) Amostra aquecida à 90ºC e filtrada diretamente;
4) Amostra solubilizada e filtrada à 90ºC, conforme procedimento padrão.

Os testes foram realizados nas amostras das 3 etapas do procedimento de sal cristalino: original, emulsão e destilado. Para avaliar a influência do teor de sais no procedimento, foram selecionadas amostras de emulsão e destilado de baixo e alto teor de sais na salmoura conforme apresentado na Tabela 28.

Tabela 28: Amostras utilizadas no teste do procedimento de sedimentos.

Codificação utilizada	Etapa	Concentração de sais, base óleo (%m/m)	Teor de água (%m/m)
1A	Original	0,0185	0,10
1B	Emulsão	0,1471	2,75
1C	Emulsão	0,6461	2,39
1D	Destilado	0,1136	1,77
1E	Destilado	0,3958	1,22

Os ensaios foram realizados em duplicata utilizando em torno de 1 (um) grama de amostra para todas as condições, pois nos testes realizados inicialmente com uma maior quantidade de amostra foi observado o entupimento dos poros da membrana de filtração. Na Tabela 29, é apresentado o teor de sedimentos encontrado para as amostras em cada uma das 4 condições propostas.

Tabela 29: Teor de sedimentos das amostras para cada condição.

Codificação utilizada	Teor de sedimentos (% m/m)			
	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4
1A	0,85	0,50	0,67	0,05
1B	0,80	0,38	0,46	0,09
1C	1,19	0,56	1,05	0,30
1D	0,52	0,10	0,31	0,08
1E	0,85	0,49	0,65	0,15

Apesar das flutuações observadas nos resultados para as diferentes condições testadas, é possível observar para todas as amostras que a quantidade de sedimentos apresenta-se na seguinte ordem: 1, 3, 2 e 4. Para avaliação da composição dos sedimentos determinados em cada condição testada, as membranas foram analisadas utilizando o procedimento apresentado na Figura 40.

Comparando o efeito avaliado em cada etapa, com os resultados obtidos, pode-se concluir que a filtração à frio com ou sem adição de tolueno resulta numa maior quantidade de sedimentos retidos nas membranas. A condição 4, que utiliza o

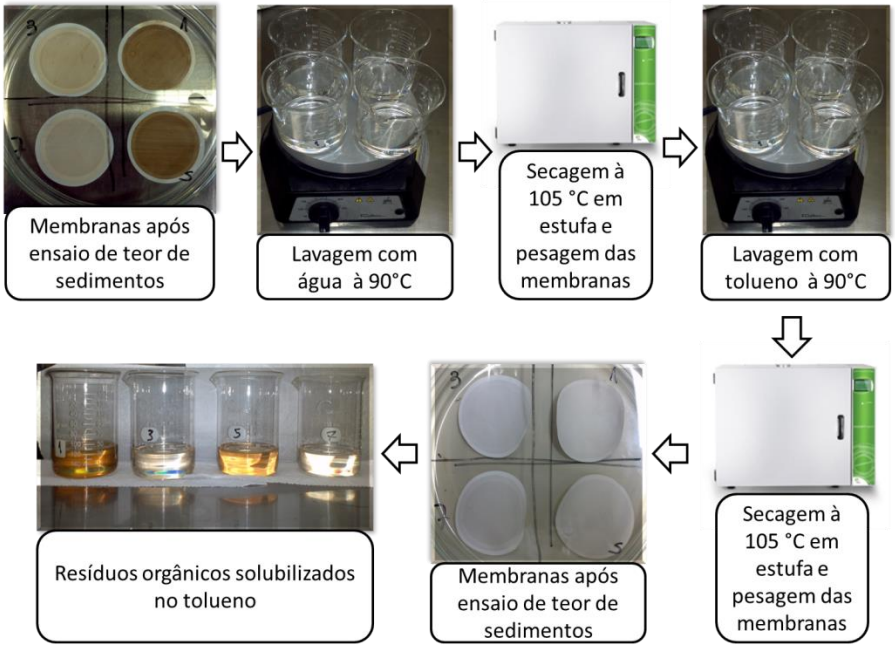


Figura 40: Procedimento para avaliação da composição dos sedimentos.

solvente e a alta temperatura, apresenta a maior solubilização dos componentes da amostra, representando num menor teor de sedimentos quantificado. Para avaliar o perfil dos sedimentos retidos, as membranas foram lavadas com água e tolueno, segregando desta forma, os sedimentos pela solubilidade. Os resultados são apresentados na Figura 41.

De uma forma geral, para as condições 1 a 3, a fração solúvel em tolueno foi maior que a fração solúvel em água, enquanto que para a condição 4, o resultado foi o inverso. As condições 2 e 4 apresentaram resultados inferiores para a fração solúvel em tolueno, pois a alta temperatura possibilita a solubilização da fração orgânica do petróleo, principalmente das parafinas, que representam uma fração significativa do óleo utilizado no teste. Observando a fração solúvel em água, os resultados obtidos foram diferentes do esperado, já que os sais presentes nas amostras 1B e 1C estão solubilizados na água da emulsão enquanto que nas amostras 1D e 1E, uma fração dos sais encontrava-se precipitado no meio. Foi possível verificar, para a maior parte dos resultados, que para maiores teores de sais, maior é aquantificação de sedimentos. Com a massa de amostra utilizada, é

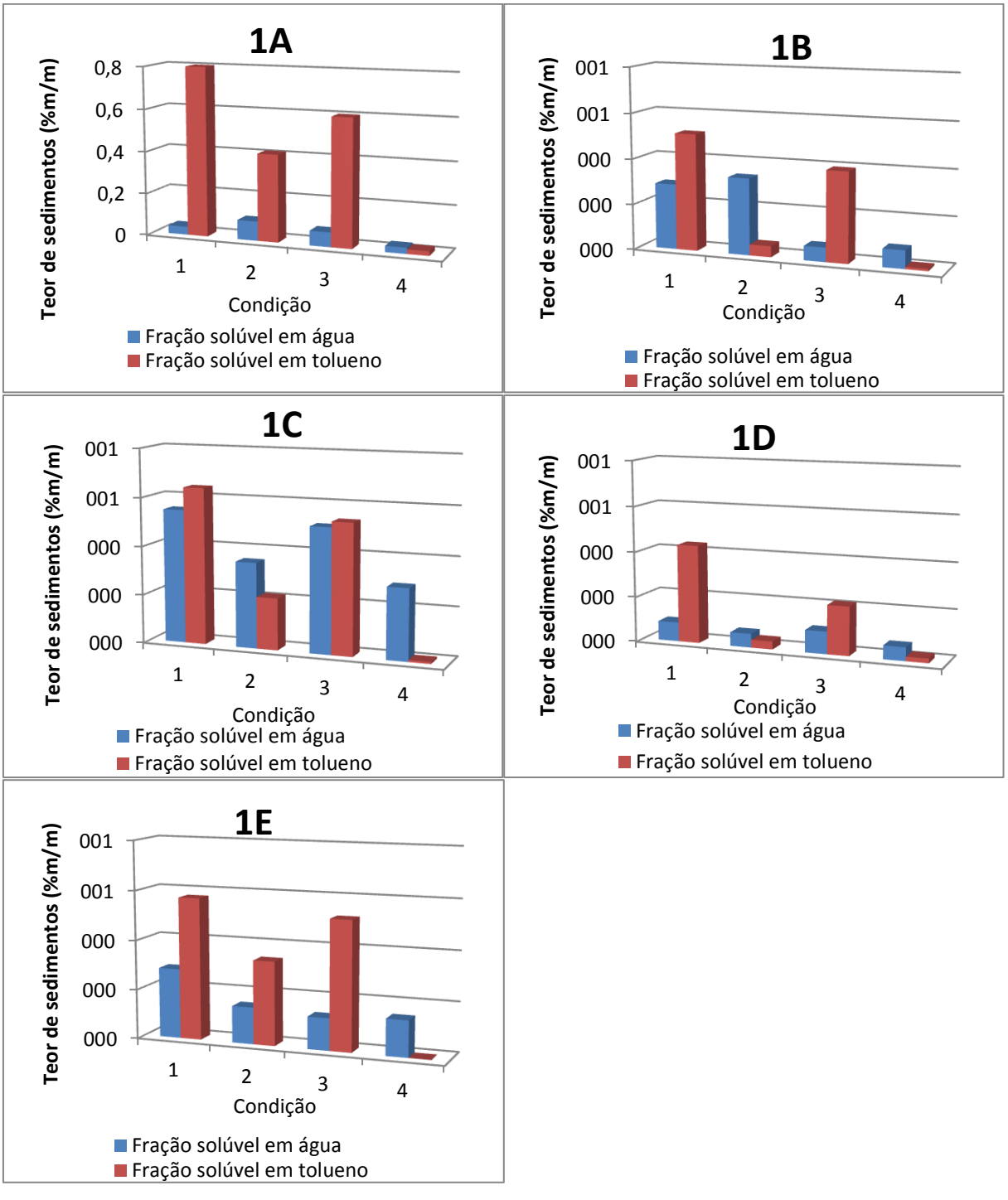


Figura 41: Sedimentos segregados em frações solúveis em água e tolueno para as 5 etapas.

possível calcular a massa de sais presente em cada teste, utilizando o teor de sais anteriormente determinado. A solução aquosa contendo a fração solúvel, obtida para cada condição foi titulada com nitrato de prata para quantificação dos sais presentes.

Na Figura 42 são apresentados os comparativos entre as quantidades de sais envolvidas em cada teste, calculados pelas duas formas. É possível observar que para as amostras 1A e 1B, os resultados para a fração solúvel em água foram superiores a massa de sais na amostra. Para as amostras 1C, 1D e 1E, os resultados para a massa de sais na amostra foram superiores aos demais. De uma forma geral, pode-se observar que apenas uma parte do que foi solúvel na água era de sais, sendo possível considerar que uma fração do óleo foi solúvel na água quente.

Com o objetivo de avaliar o perfil dos cristais retidos nas membranas, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura nas membranas obtidas para as 4 condições nas amostras 1C e 1E, pois o teor de sais das amostras era maior, permitindo a observação dos cristais em quantidades significativas. As imagens geradas no microscopio eletrônico são apresentados nas Figuras 43 a 50.

Comparando as imagens geradas pelo MEV, não foram observadas diferenças significativas entre as duas amostras nas 4 condições testadas. Foram identificados cristais de tamanho e forma distintas para todas as situações apresentadas nas imagens, não sendo possível relacionar os fatores envolvidos em cada condição com a morfologia dos cristais formados.

É possível concluir que, no procedimento de teor sedimentos, quando realizado conforme a norma base (ASTM D4807), apenas uma pequena contribuição de fração orgânica é observada, apresentando quase totalidade de sedimentos salinos. Para as demais condições testadas, a retenção de teores mais elevados de sais na membrana, pode estar relacionada com o entupimento dos poros da membrana por uma grande fração orgânica depositada na mesma, impedindo a passagem dos sais solúveis no meio. O objetivo da realização dos testes nas 4

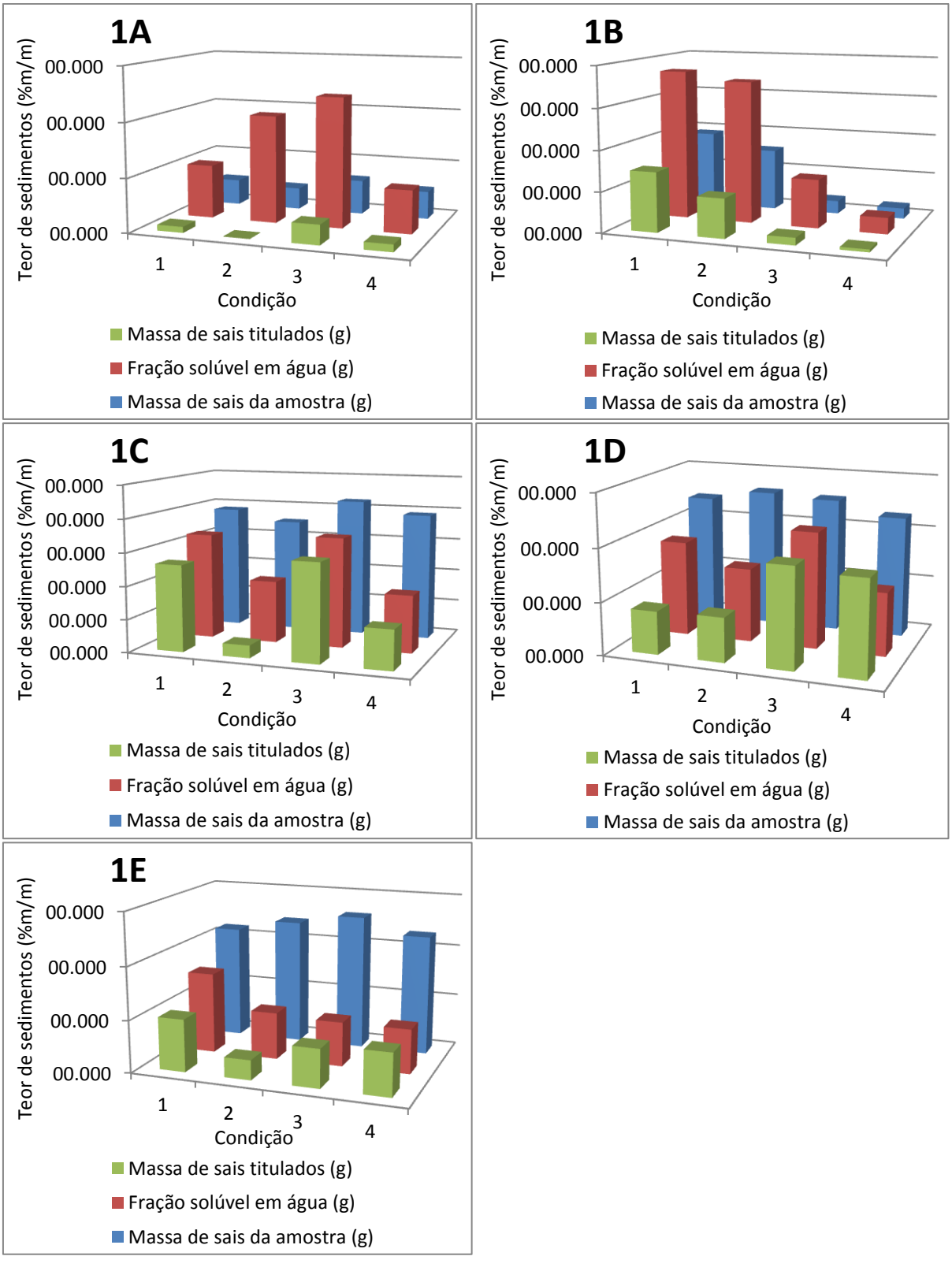


Figura 42: Comparação entre as massas de sais quantificadas em cada condição.

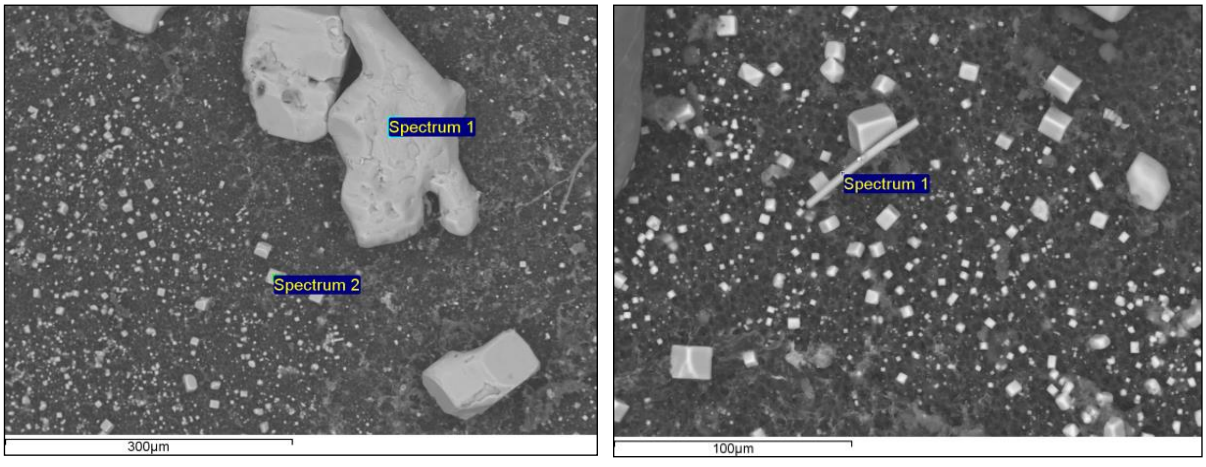


Figura 43: Cristais formados na membrana para amostra 1C, na condição 1.

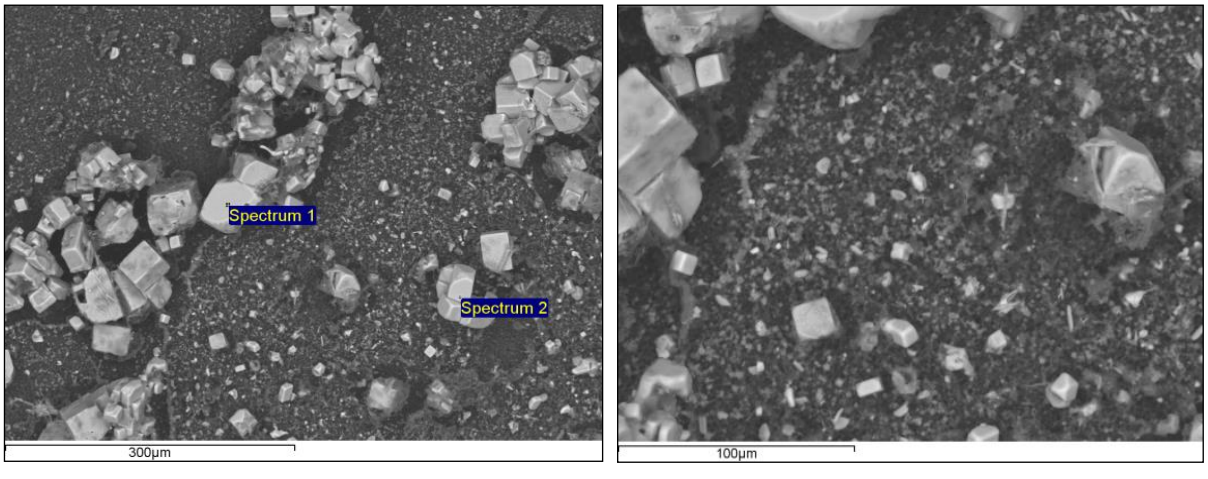


Figura 44: Cristais formados na membrana para amostra 1C, na condição 2.

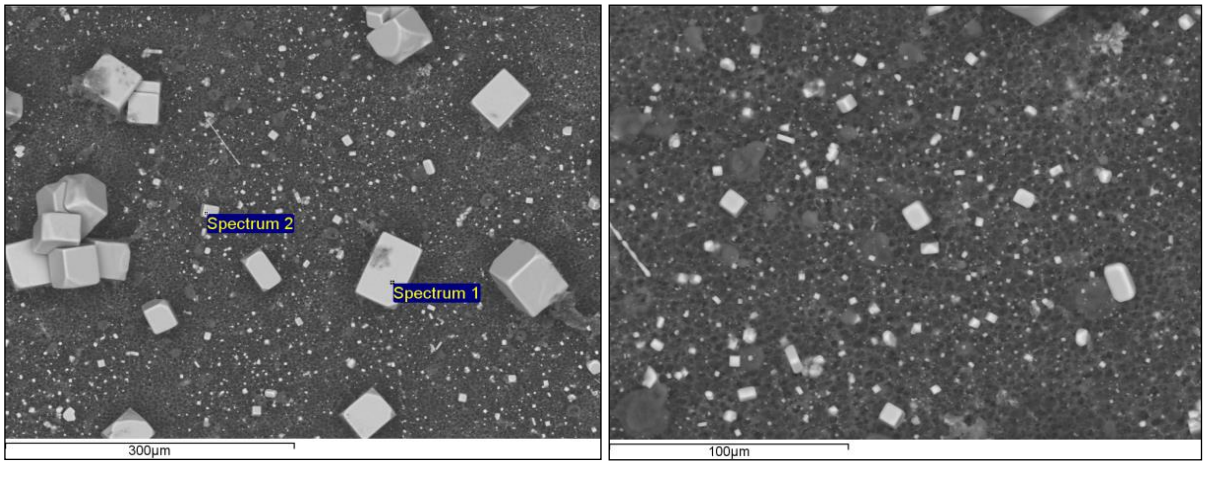


Figura 45: Cristais formados na membrana para amostra 1C, na condição 3.

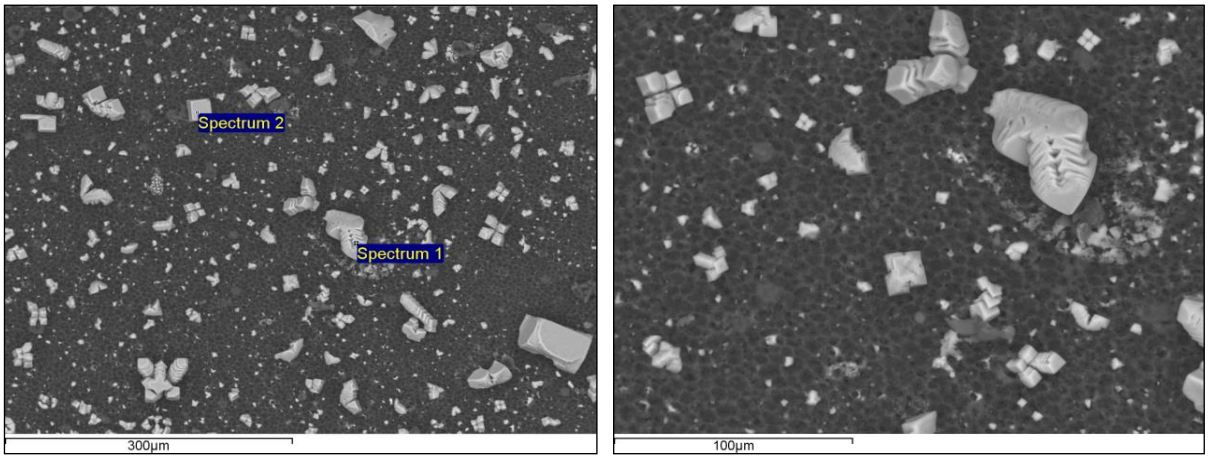


Figura 46: Cristais formados na membrana para amostra 1C, na condição 4.

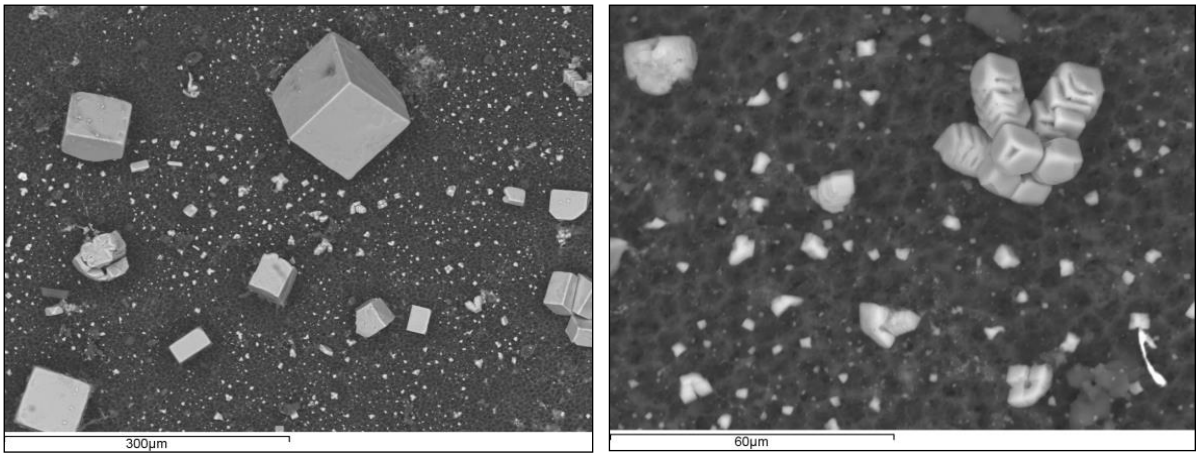


Figura 47: Cristais formados na membrana para amostra 1E, na condição 1.

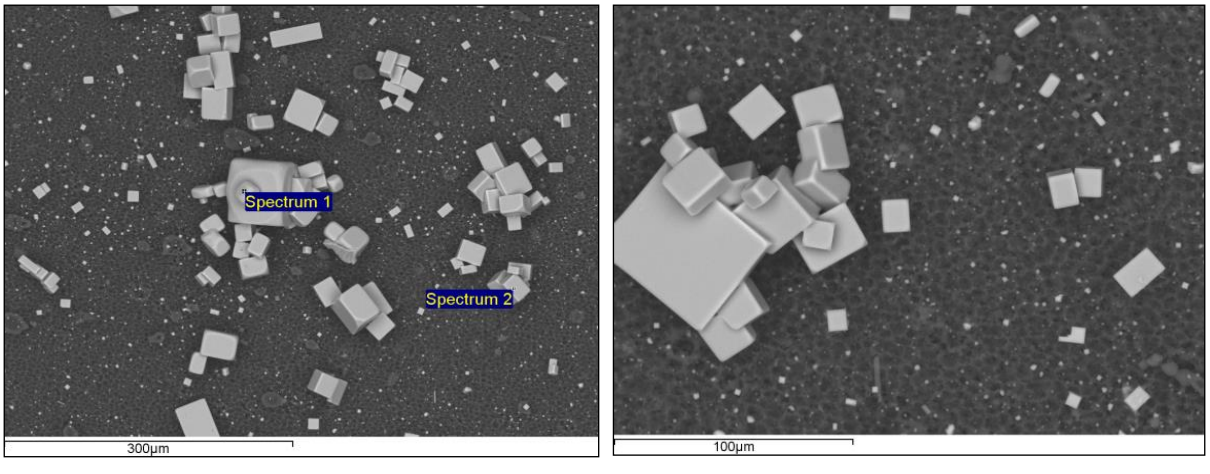


Figura 48: Cristais formados na membrana para amostra 1E, na condição 2.

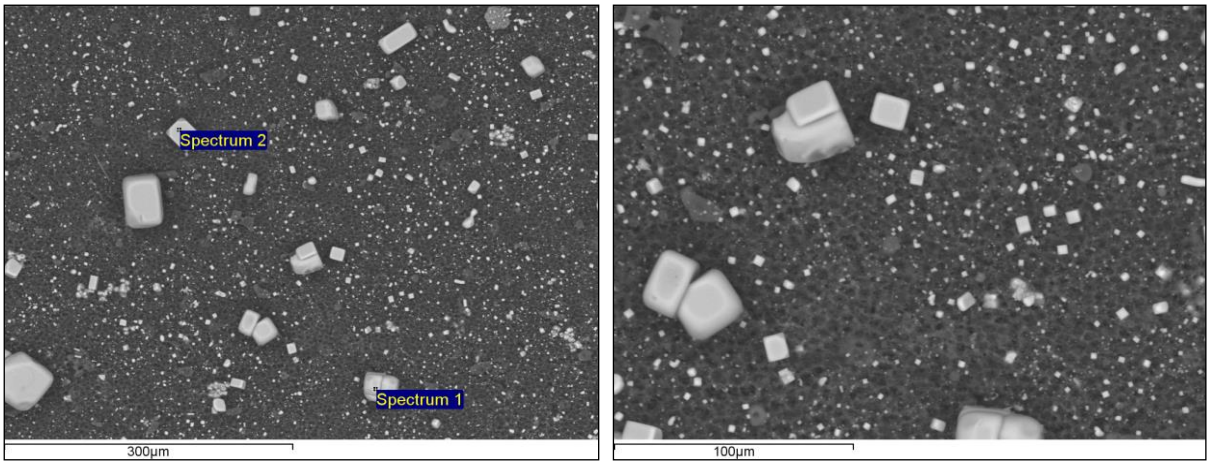


Figura 49: Cristais formados na membrana para amostra 1E, na condição 3.

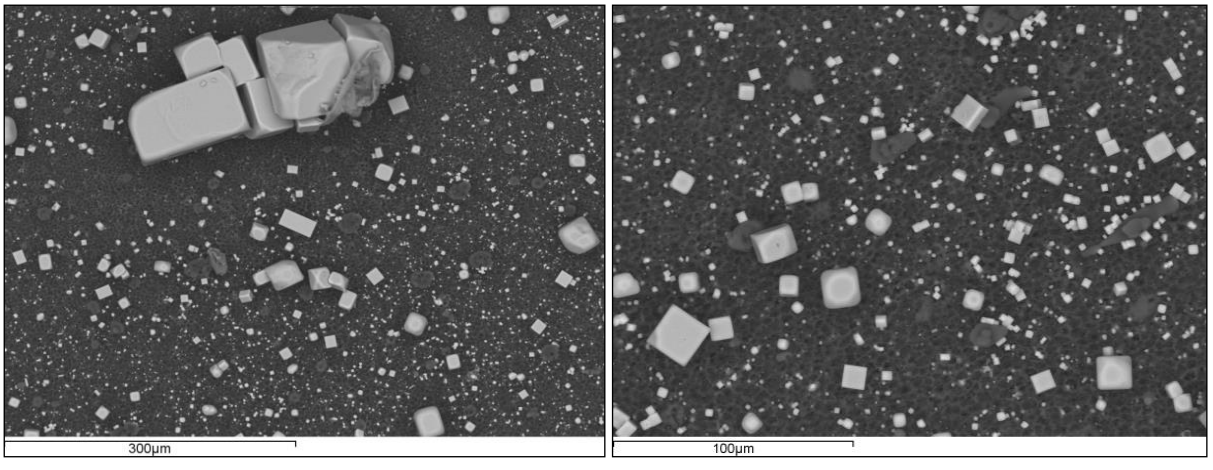


Figura 50: Cristais formados na membrana para amostra 1E, na condição 4.

condições propostas foi avaliar a influência dos efeitos causados pela temperatura e pela presença do solvente (tolueno). Conforme descrito por Cloud *et a.l* (2010), ambos os efeitos tem ação prejudicial na estabilização das emulsões, mas apenas a separação das fases não acarretaria na quantificação execessiva dos sais solúveis. Deve se levar em consideração a solubilização da água da emulsão tanto no petróleo quanto no tolueno, que torna-se significativa com o aumento da temperatura, fazendo com que o sal assuma a forma cristalina, ficando retido na membrana de filtração.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSÕES

Na comparação realizada entre os métodos testados para a quantificação de sais em petróleo, foi obtida uma boa correlação para as amostras selecionadas, colocando dessa forma, o método de emulsificação como uma alternativa à norma comumente utilizada, que apresenta um longo tempo de análise e risco de projeções. Foram realizados alguns testes estatísticos, que mostraram sensibilidade à presença de uma amostra de alto teor quando comparado com as demais, relacionada principalmente com a variação do teor de água nas alíquotas retiradas desta amostra. Isso ressalta a importância da homogeneidade na amostragem, identificando a necessidade de um procedimento robusto para homogeneização das amostras.

A otimização realizada no procedimento de emulsificação apresentou resultados significativos para a maior parte dos óleos testados, mas é necessário avaliar a robustez da otimização para mais alguns óleos, devido à grande variabilidade das propriedades dos diferentes petróleos existentes.

Os testes de recuperação realizados demonstraram que o método alternativo apresenta resultados de recuperação superiores ao procedimento ASTM D6470 modificado, que já tinha apresentado resultados superiores ao procedimento segundo a norma ASTM D6470, conforme apresentado na primeira comparação entre os procedimentos.

O procedimento proposto para formação dos sais sob a forma cristalina foi realizado de forma eficiente, alcançando o objetivo de realizar o processo de desidratação, com a consequente formação dos cristais salinos. Os balanços de massa realizados para os sais apresentaram desvios aleatórios associados ao grande número de etapas do procedimento e a dispersão dos próprios métodos de quantificação, identificando a boa eficiência de ambos os métodos na quantificação dos sais, mesmo sob a forma de cristais.

Não foi possível quantificar a fração dos cristais salinos formados no processo de desidratação utilizando o procedimento de teor de sedimentos, uma vez que neste procedimento, os sais solúveis também são quantificados. Foram realizados testes em diferentes condições para avaliar a influência de cada etapa do procedimento na quantificação dos sais como sedimento. Os resultados nestes testes não foram conclusivos quanto ao teor de sais, pois a quantidade de sais retidos nas membranas apresentou-se aletória para as etapas e as amostras. Os cristais salinos formados foram analisados por MEV, mas não apresentaram morfologia com diferenças significativas para as diferentes condições. Quanto à fração orgânica retida nas membranas, pode-se concluir que tanto o tolueno quanto à temperatura influenciam significativamente na sua solubilização (condições 2 e 3). Quando os efeitos são conjugados (condição 4), observa-se pequena contribuição desta fração como sedimento.

6.2 PERSPECTIVAS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A comparação entre os dois métodos testados para a quantificação de sais envolveu um grupo de amostras com propriedades distintas, mas para comprovar de forma mais robusta a eficiência do novo método proposto, seria recomendado ampliar ainda mais a faixa de amostras testadas, tanto para concentrações mais baixas, vislumbrando uma aplicação do mesmo no acompanhamento das dessalgadoras, quanto para valores de ºAPI mais altos, na tentativa de abranger os óleos provenientes da região do pré-sal, que são mais leves que os óleos utilizados na comparação.

Na otimização realizada para o novo método proposto, foi selecionado apenas um óleo, o que acarretou numa condição otimizada de extração para este óleo. Quando comparado os resultados obtidos para os demais óleos testados, foi possível observar que a condição de melhor extração nem sempre foi a condição otimizada proposta. Dessa forma, seria importante realizar o procedimento de otimização com mais de um tipo de óleo, na tentativa de aumentar a abrangência dos parâmetros

otimizados, ou realizar vários procedimentos de otimização, alcançando parâmetros otimizados para óleos de diferentes faixas.

Os testes foram realizados utilizando salmouras preparadas apenas com cloreto de sódio, que é o sal de maior quantidade na água produzida com o petróleo. Alguns óleos, recentemente produzidos, têm apresentado quantidades relativamente altas de cloretos de cálcio e magnésio, quando comparados com o histórico de produção. Para avaliar a representatividade do procedimento proposto para esses óleos, devem ser realizados testes adicionais com salmouras contendo os cloretos de cálcio e magnésio, juntamente com o cloreto de sódio, confirmando se o comportamento observado nos testes realizados neste estudo se aplicam. Alguns estudos já relacionaram a redução do pH de topo com a hidrólise desses sais nas torres de destilação, e seria importante avaliar o impacto deste comportamento na quantificação dos sais presentes após destilação.

Para as condições testadas nas membranas do procedimento de sedimentos, não foi possível observar claramente a influência das mesmas na precipitação dos sais. Como estudo adicional, os parâmetros envolvidos poderiam ser avaliados com maior detalhamento visando esclarecer e entender tal influência.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SAHHAF, T.; ELSHARKAWY, A. e FAHIM, M., *Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions: Effect of Oil Atomaticity, Resins to Asphaltene Ratio, and pH of Water*. In: Petroleum Science and Technology, 26. p. 2009 – 2022. 2008.

ALVES, R.P.; OLIVEIRA, R.C. *How to establish a mathematical model for the electrostatic desalting process based on pilot plant studies*. In: *2006 SPE Annual Technical Conference and Exhibition,* SPE 102790, San Antonio, Texas, 24-27 September, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for sediment in crude oil by membrane filtration*. ASTM D4807, 2005, reapproved 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for salt in crude oils (potentiometric method)*. ASTM D6470, 1999, reapproved 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*. Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter*. ASTM D4052, 1996, reapproved 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*. Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration*. ASTM D4377, 2000, reapproved 2011.

ANTES, F.G. Decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado por piroidrólise para a determinação de cloro. 2007. 102p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química Analítica – Rio Grande do Sul.

BRASIL, N.I. *Tratamento de petróleo desidratação/dessalgação*. Comunicação Interna. PETROBRAS S.A., 2003.

CHRISMAN, E.; LIMA, V.; MENECHINI, P. *Asphaltenes – Problems and Solutions in E&P of Brazilian Crude Oil*. In: ABDEL-RAOUF, M.E. *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization*. InTech, Croacia, 2012. Cap. 1, p. 3-27.

CLARK, P.E.; PILEHVARI, A. *Characterization of crude oil-in-water emulsions*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 9, n. 3, p. 165-181, 1993.

CLOUD, R. W., MARSH, S. C., LINARES-SAMANIEGO, S., POINDEXTER K. (2010). *Further Investigations into the Nature of Salt Spheres and Inorganic Structures at the Crude Oil− Water Interface*. Energy & Fuels, 24(4), 2376-2382.

COUTINHO, R.C.C. *Estudo da estabilidade de emulsões de água em petróleos*.

2005. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CUNHA, P.S.M.D. *Modelagem Matemática do Processo de Desidratação Eletrostática de Petróleos*. 2008. 125 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química – Rio de Janeiro.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EDIPUCRS, 2007.

FERREIRA, B.M.S. *Efeito da radiação micro-ondas sobre o desempenho desemulsificante de um poli (óxido de etileno-b-óxido de propileno) em emulsões de petróleo*. 2012. 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – Rio de Janeiro.

FORTUNY, M.; SILVA, E. B.; MELO, R. L.; NELE, M.; COUTINHO, R. C.; SANTOS, A. F. *Measuring Salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure*. *Fuel*, *87*, p. 1241-1248, 2008.

GHANNAM, M. T. *Water-in-crude oil emulsion stability investigation*. Petroleum science and technology, v. 23, n. 5-6, p. 649-667, 2005.

HARTMANN, C.; SMEYERS-VERBEKE, J.; PENNINCKX, W.; MASSART, D. L. Detection of bias in method comparison by regression analysis. Analytica Chimica Acta 338 (1997) p.19-40.

IIDA, P. H.; SCHEER, A. P.; SANTOS, B. M. *Estudo do Efeito da Água em Emulsões de Petróleo*. In: 4° PDPETRO, Campinas, São Paulo, Brasil, 21 a 24 de Outubro de 2007.

KILPATRICK, P. K; SPIECKER, M. *Asphaltene emulsions*. In: SJÖBLOM, J. Encyclopedic handbook of emulsion technology. New York: Marcel Dekker, 2001. 736 p. p. 707-701.

KOKAL, S. *Crude-oil emulsions: a state-of-the-art review*. SPE Production & Facilities, v. 20, n. 1, p. 5-13, 2005.

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

LUCHESE, C. L. *Avaliação do desempenho de um novo produto químico no processo de dessalgação do petróleo*. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Engenharia Química – Rio Grande do Sul.

MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina. 2004.

MASSART, C.; VANDEGINSTE, B.G.M.; DEJONG, S.; LEWY, P.J.; SMEYERS-VERBEKE, J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics - Part A, Chapter 8, Straight line regression and calibration, 1997, pp. 171-230.

MCLEAN, J.D.; KILPATRICK, P.K. *Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 196, n. 1, p. 23-34, 1997a.

MCLEAN, J.D.; KILPATRICK, P.K. *Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-oil emulsions.* Journal of Colloid and Interface Science, v. 189, n. 2, p. 242- 253, 1997b.

MELO, E. M. *Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados*. 2007. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) – Universidade de Tiradentes, Aracaju.

MORIGAKI, M. K., CHIMIN, R. Q., SAD, C. M. D. S., FILGUIERAS, P. R., de CASTRO, E. V., DIAS, J. C. *Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo*. *Quim. Nova*, *33*(3), 607-612, 2010.

NACE INTERNATIONAL, *Effects of Nonextractable Chorides on Refinery Corrosion and Fouling*. Item N°. 24226, 2005.

PEREIRA, J.S.F. Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas. 2007. 115p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química Analítica – Rio Grande do Sul.

PETROBRAS, *Análise morfológica e composicional de amostra geológica e não-geológica por MEV/EDS*. PE-4CC-00171-K, 2013b.

PETROBRAS, *Metalização de amostras com carbono*. PE-4CC-00075-I, 2013a.

RAMALHO, J.B.V,S. Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação. 2009. 120 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – Rio de Janeiro.

RAMALHO, J.B.V.S. *Emulsão água-em-óleo no Processamento Primário de Petróleo.* Apostila Interna – Universidade Petrobras – PETROBRAS S.A., 2011.

SCHRAMM, L.L. “Petroleum emulsions: basic principles”. In: SCHRAMM, L.L. *Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Advances in Chemistry Series 231, American Chemical Society, Washington, DC, 1992. Cap. 1, p. 1-49.

SHALABY, H.M. “Refining os Kuwait’s heavy crude oil: material challenages”. *Workshop on Corrosion and Protection of Metals*, 2011.

SJÖBLOM, J. *et al*. *Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance*. Advances in Colloid and Interface Science, v. 100-102, p. 399-473, 2003.

SPEIGHT, J. G. *Handbook of petroleum product analysis*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2002.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K., *The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability.* In: Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 41, p. 3389-3404, 2002.

THOMAS, J. E., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., FILHO, C. V., XAVIER J. A. D., MACHADO, J. C. V., FILHO, J. E. S., PAULA, J. L., ROSSI, N. C. M., PITOMBO, N. E. S., GOUVEA, P. C. V. M., CARVALHO, R. S., BARRAGAN, R. V., *Fundamentos de engenharia de petróleo* – 2.ed- Rio de janeiro: Interciência, Petrobras, 2004.

VOGEL, A.I. "Análise Química Quantitativa". Editora Guanabara Koogan S.A., 1992. Rio de Janeiro, RJ.

WARREN, K. W. *Emulsion Treating*. In: LAKE, L. W. *Petroleum Engineering Handbook*. Society of Petroleum Engineers, Texas, 2007. V. 3, Cap. 3, p. 61-49.

ANEXO A

Regressões ortogonais obtidas para as comparações entre os métodos

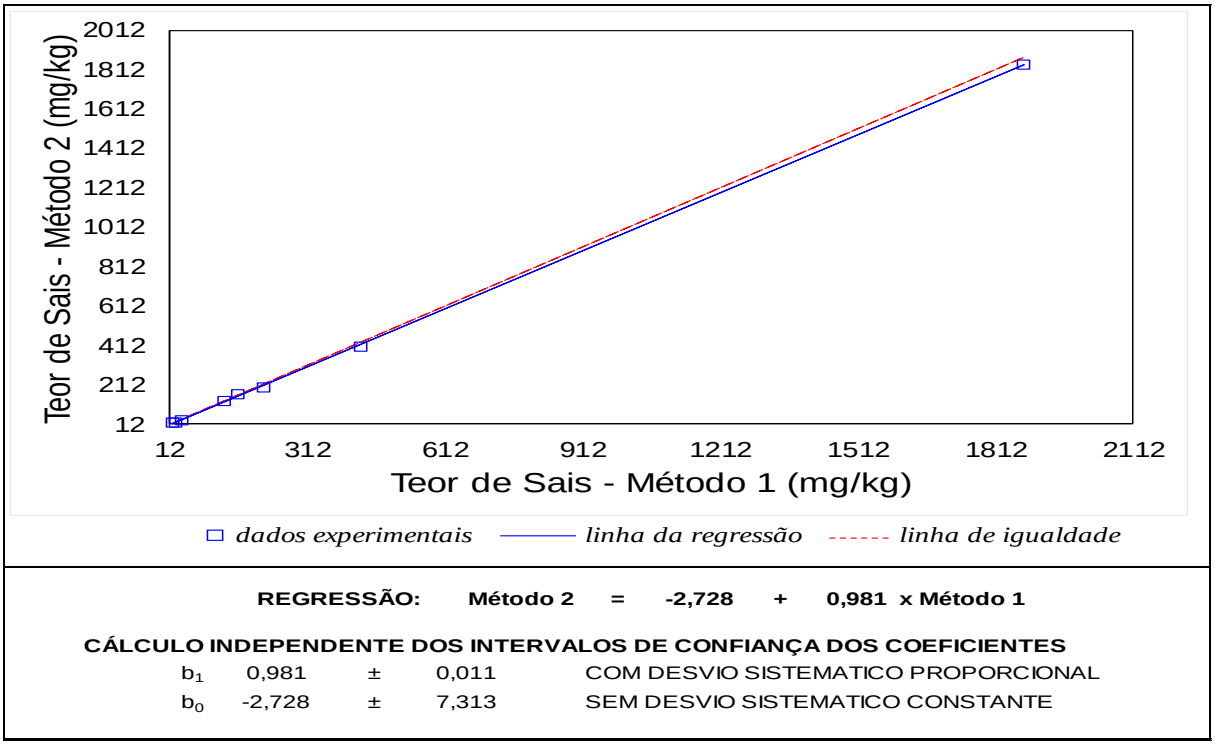


Figura 51: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 2, para o primeiro grupo de amostras.

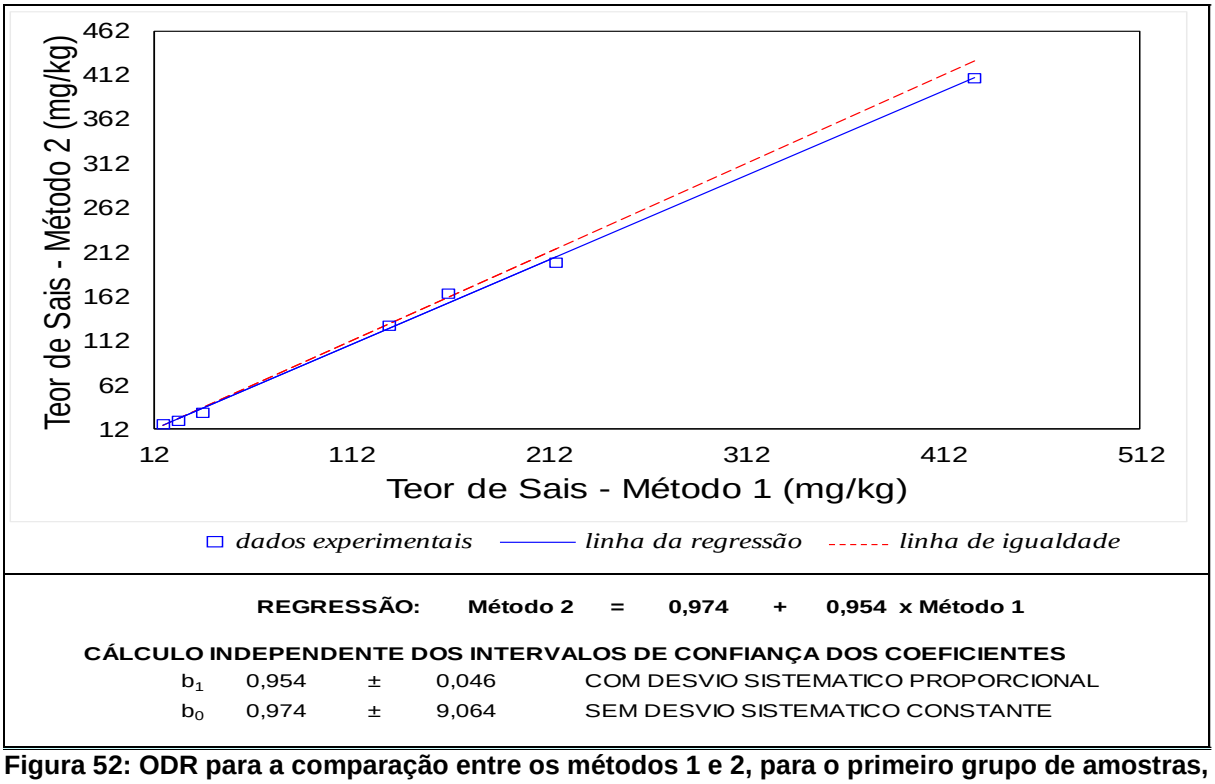
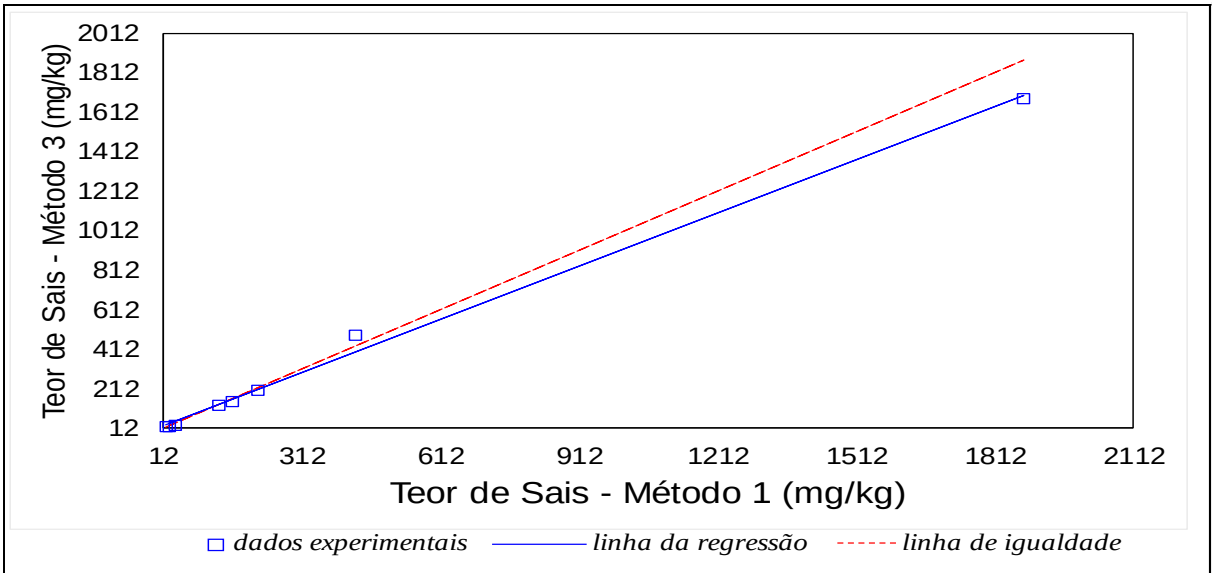


Figura 52: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 2, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4.

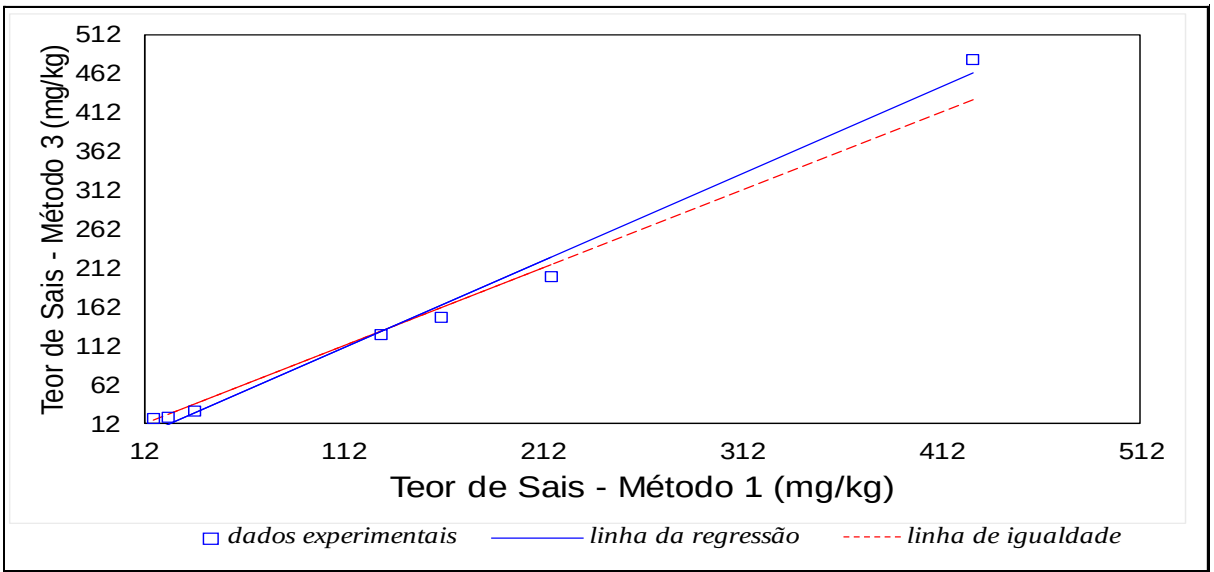


REGRESSÃO: Método 3 = 13,488 + 0,897 x Método 1

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,897	±	0,053	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	13,488	±	36,578	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 53: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 3, para o primeiro grupo de amostras.

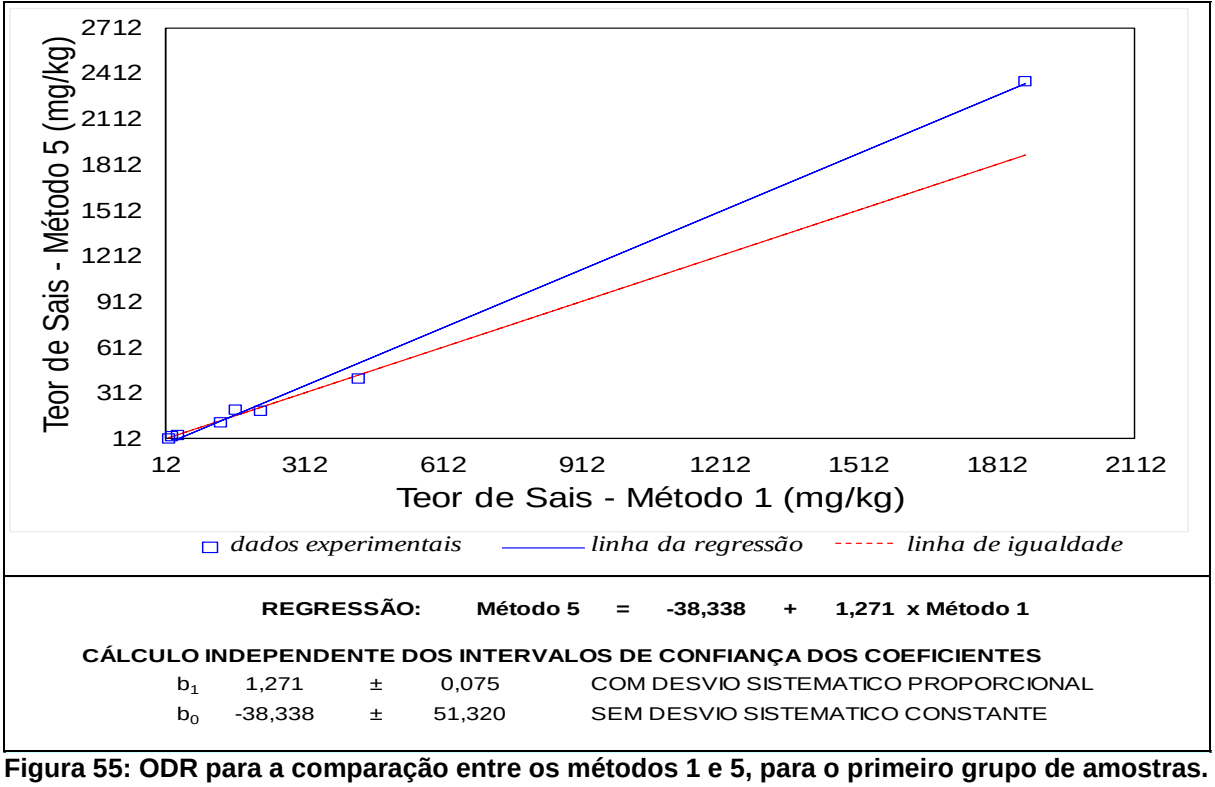


REGRESSÃO: Método 3 = -15,784 + 1,118 x Método 1

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,118	±	0,125	SEM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-15,784	±	24,709	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 54: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 3, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4.

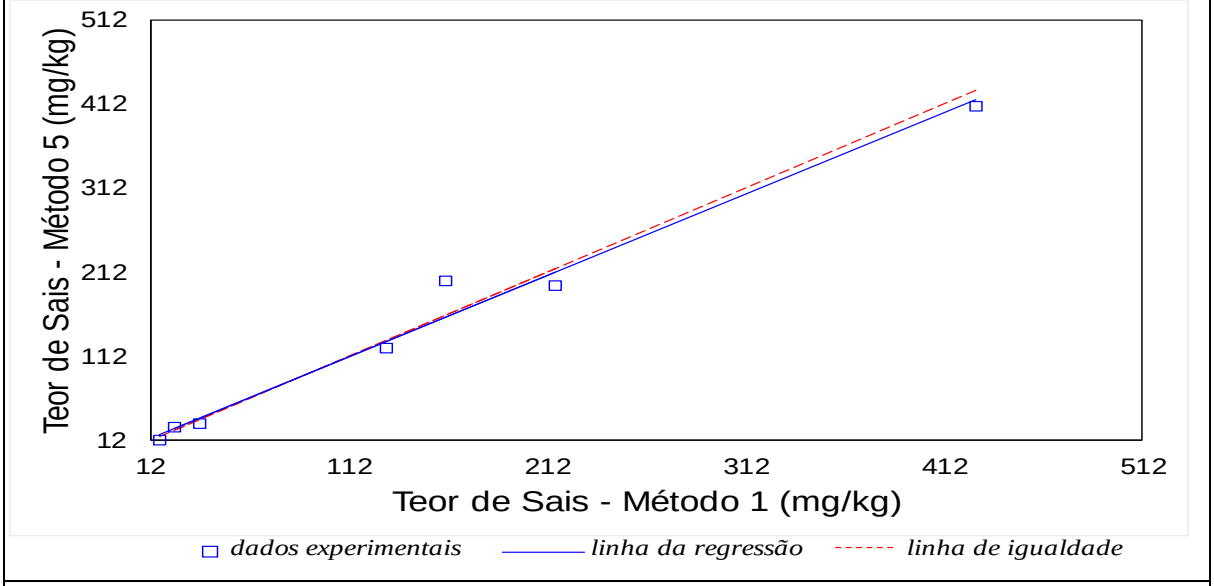


REGRESSÃO: Método 5 = -38,338 + 1,271 x Método 1

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,271	±	0,075	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-38,338	±	51,320	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 55: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 5, para o primeiro grupo de amostras.

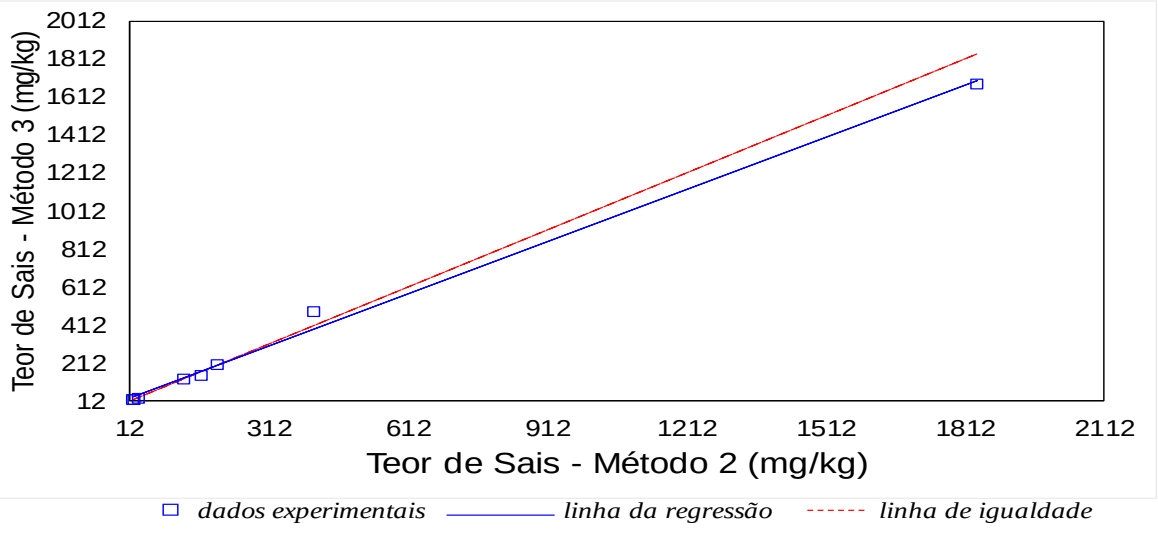


REGRESSÃO: Método 5 = 2,887 + 0,967 x Método 1

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,967	±	0,156	SEM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	2,887	±	30,903	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 56: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 5, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4.

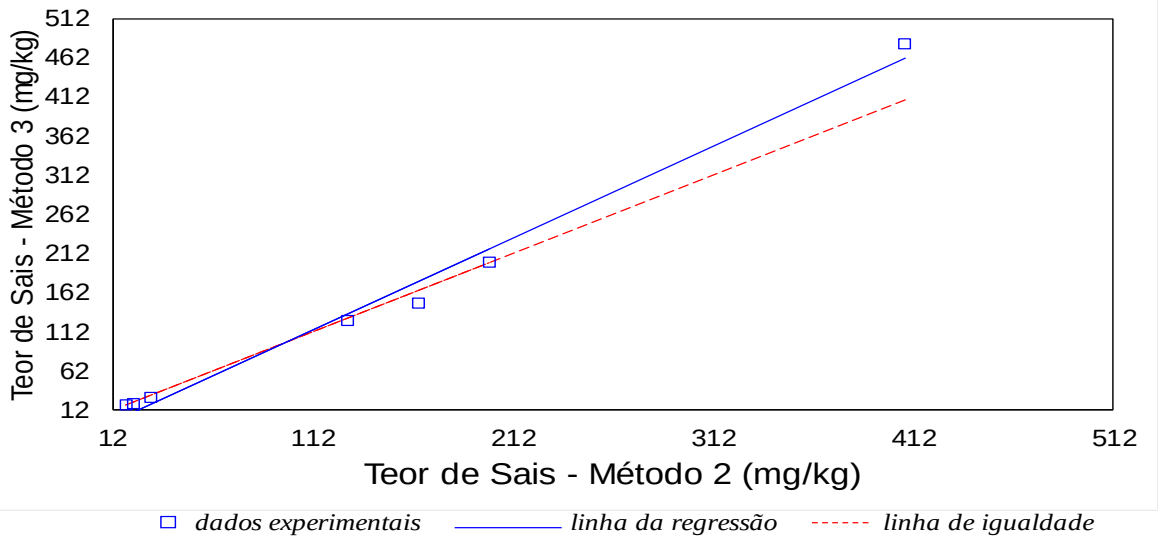


REGRESSÃO: **Método 3 = 15,985 + 0,915 x Método 2**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,915	±	0,060	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	15,985	±	40,552	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 57: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 3, para o primeiro grupo de amostras.

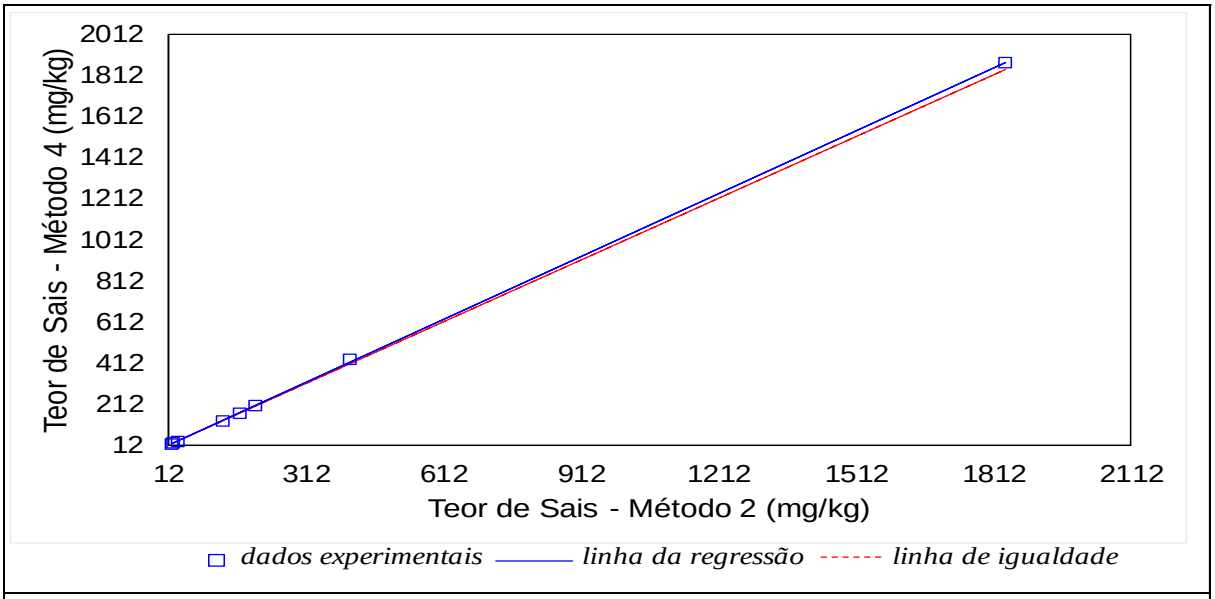


REGRESSÃO: **Método 3 = -16,983 + 1,172 x Método 2**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,172	±	0,145	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-16,983	±	27,555	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 58: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 3, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4.

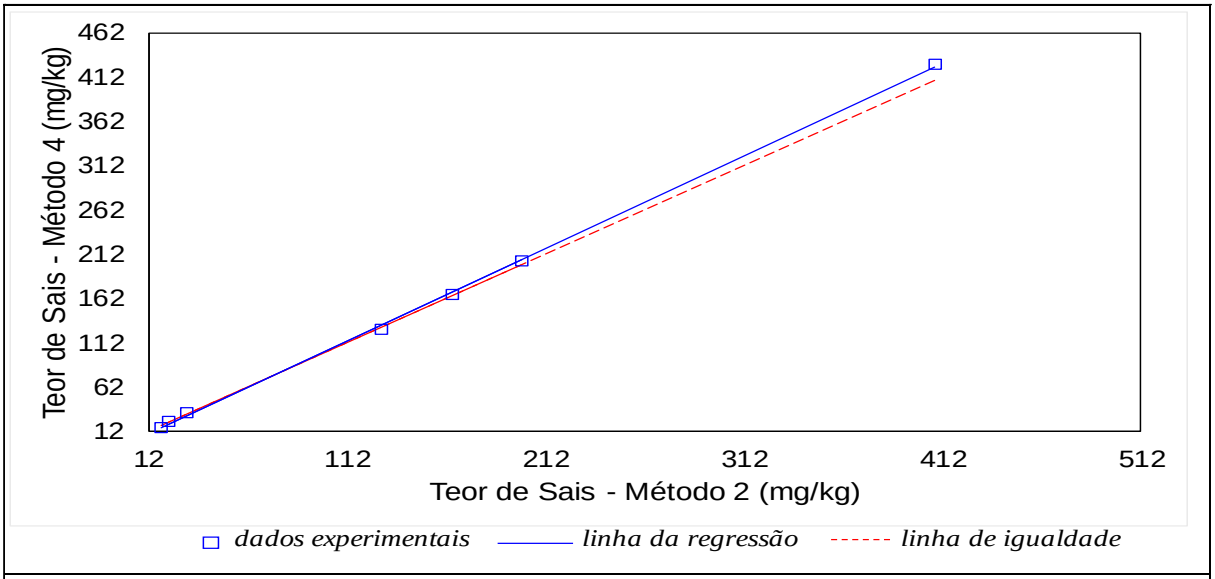


REGRESSÃO: Método 4 = 0,047 + 1,018 x Método 2

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,018	±	0,007	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	0,047	±	5,033	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 59: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 4, para o primeiro grupo de amostras.

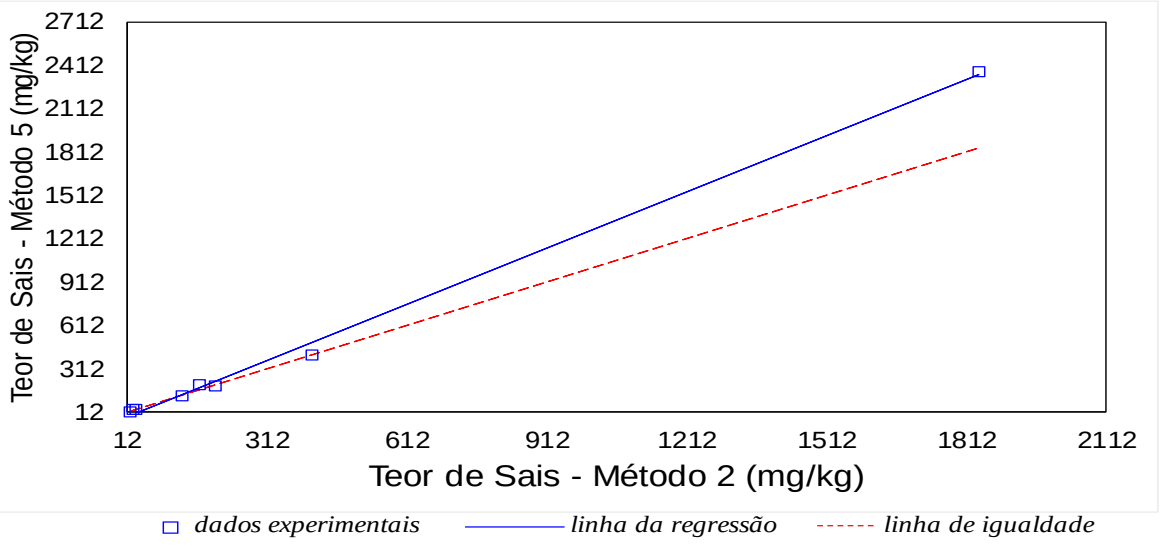


REGRESSÃO: Método 4 = -3,422 + 1,045 x Método 2

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,045	±	0,026	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-3,422	±	4,991	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 60: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 4, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4.

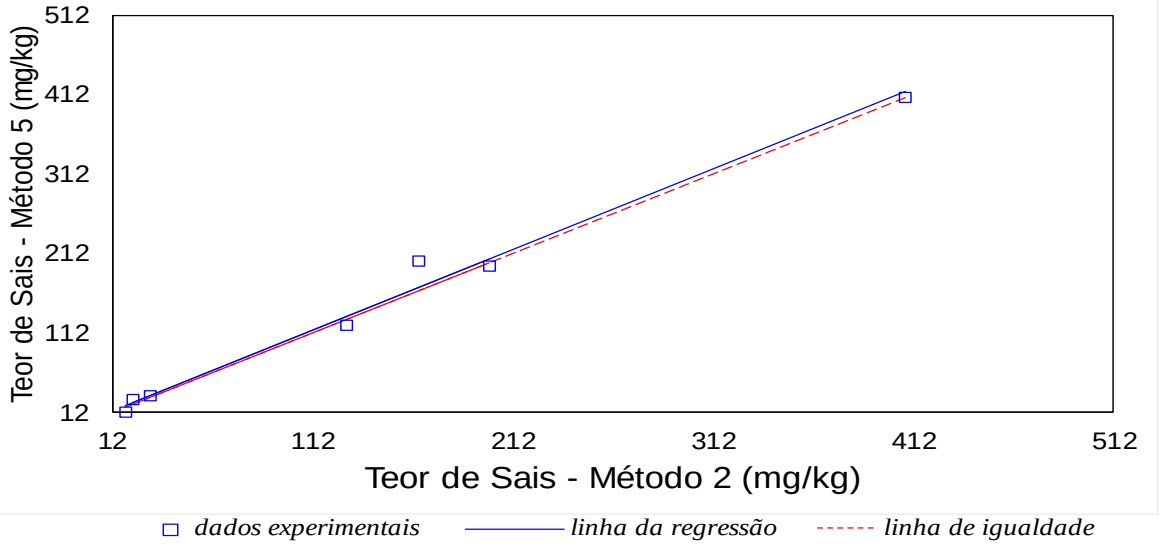


REGRESSÃO: **Método 5 = -34,767 + 1,295 x Método 2**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,295	±	0,065	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-34,767	±	43,986	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 61: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 5, para o primeiro grupo de amostras.

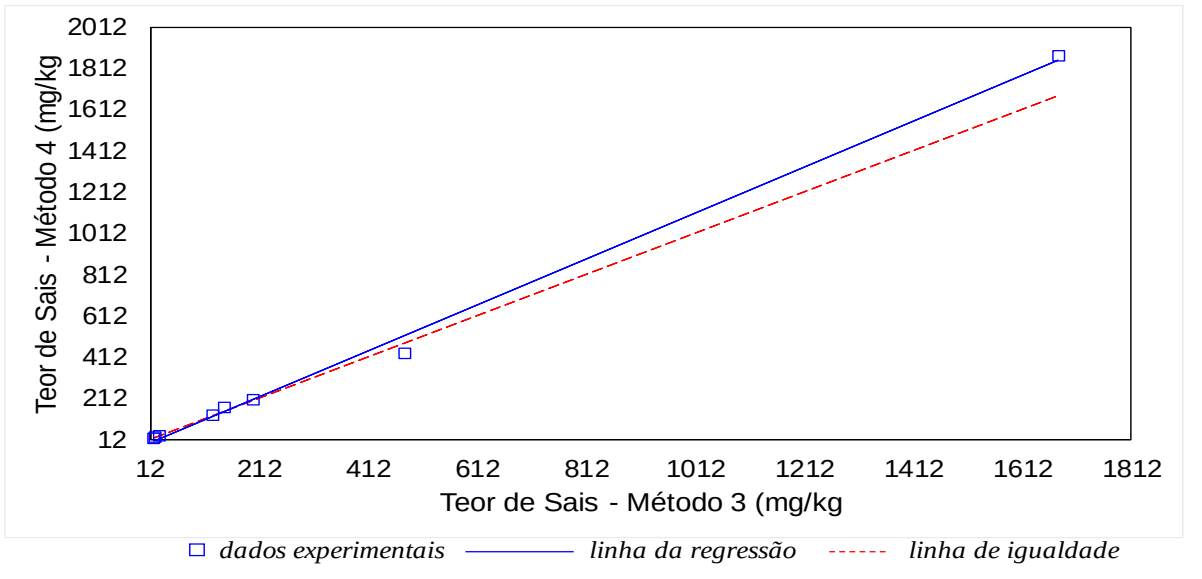


REGRESSÃO: **Método 5 = 1,847 + 1,015 x Método 2**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,015	±	0,126	SEM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	1,847	±	23,988	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 62: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 5, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4.

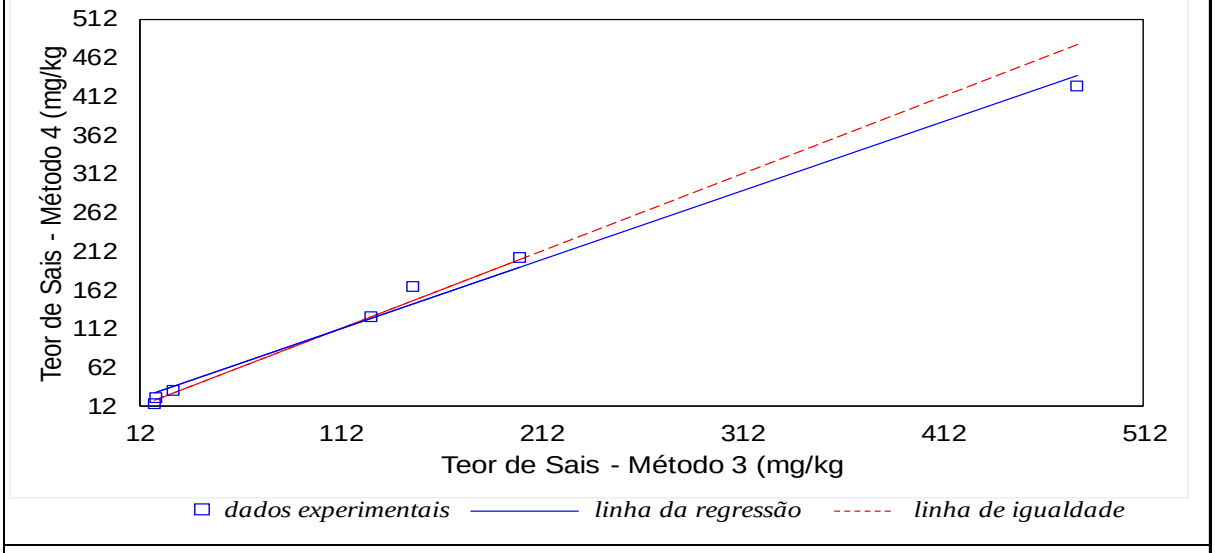


REGRESSÃO: **Método 4 = -17,749 + 1,113 x Método 3**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,113	±	0,066	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-17,749	±	41,219	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 63: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 4, para o primeiro grupo de amostras.

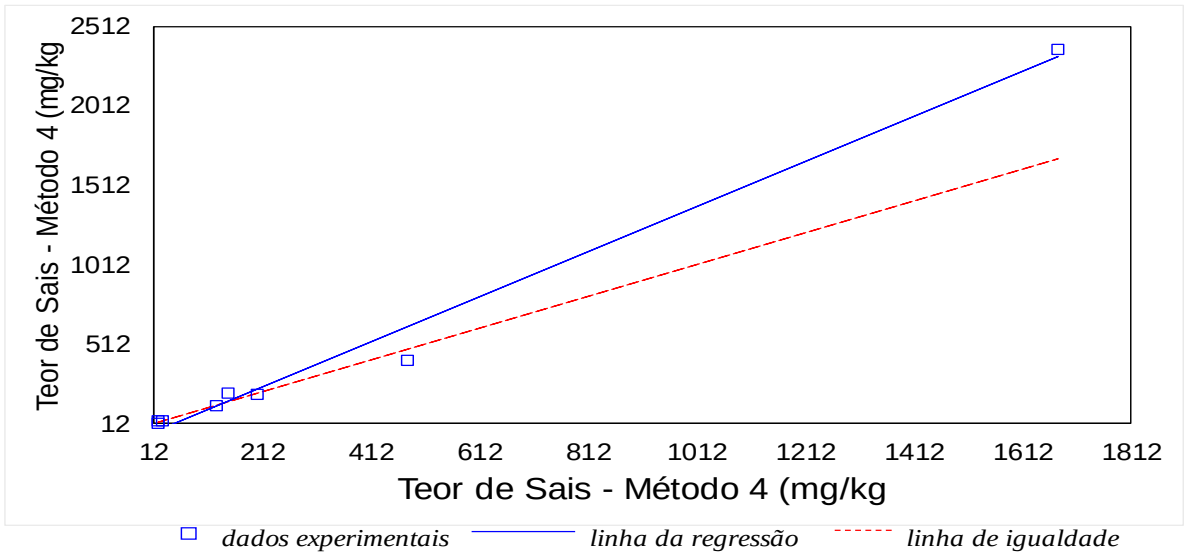


REGRESSÃO: **Método 4 = 11,666 + 0,892 x Método 3**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,892	±	0,094	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	11,666	±	19,853	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 64: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 4, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4.

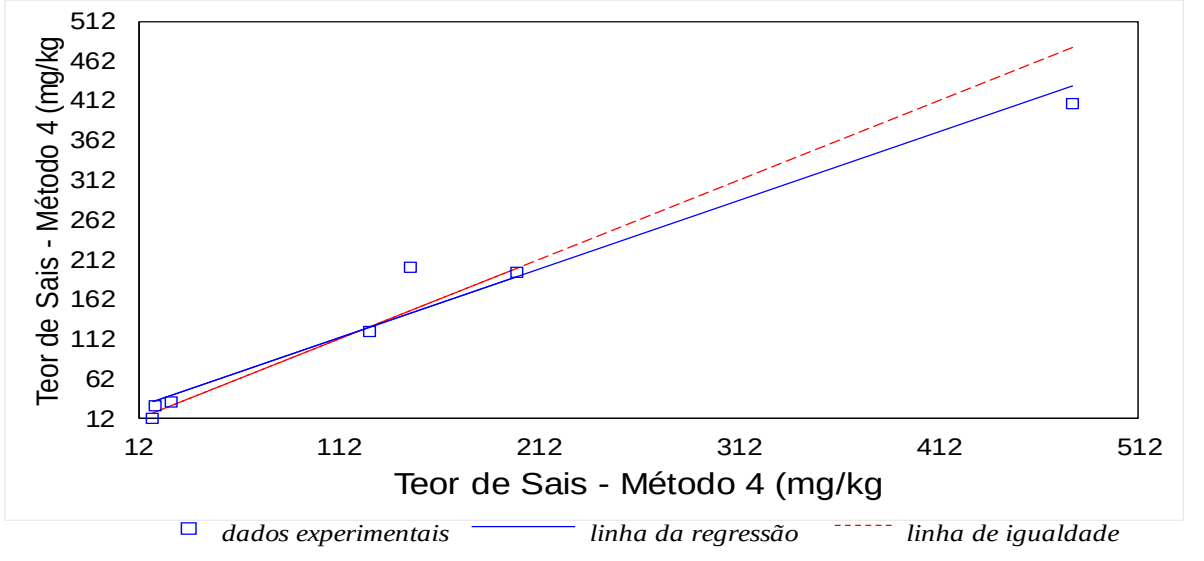


REGRESSÃO: Método 5 = -58,199 + 1,418 x Método 3

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,418	±	0,162	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-58,199	±	101,107	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 65: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 5, para o primeiro grupo de amostras.

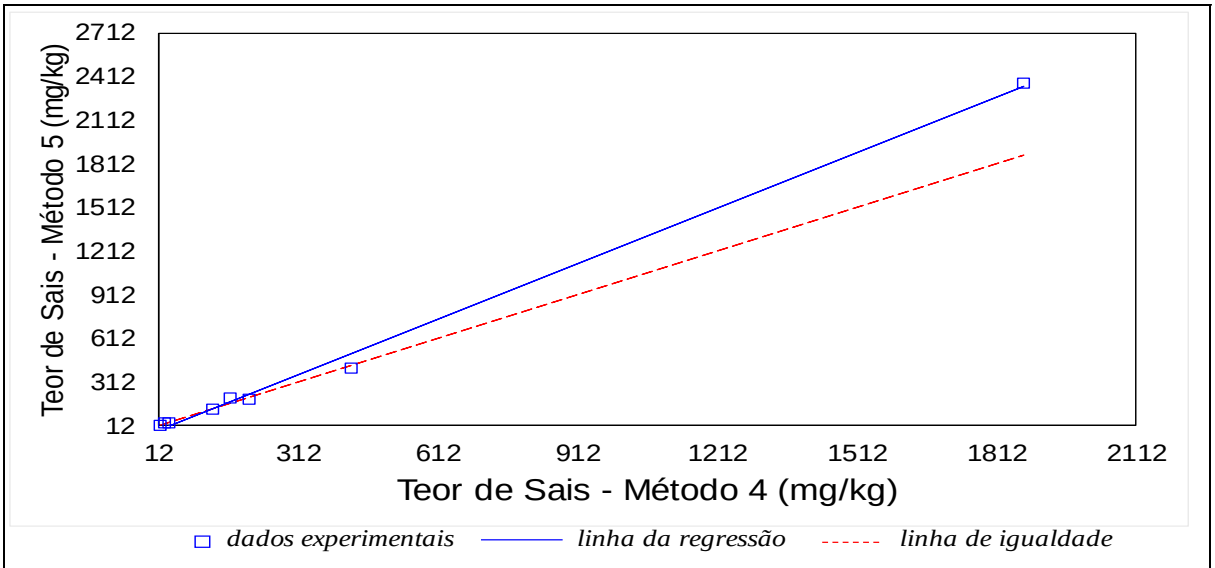


REGRESSÃO: Método 5 = 16,776 + 0,864 x Método 3

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,864	±	0,191	SEM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	16,776	±	40,029	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 66: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 5, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4.

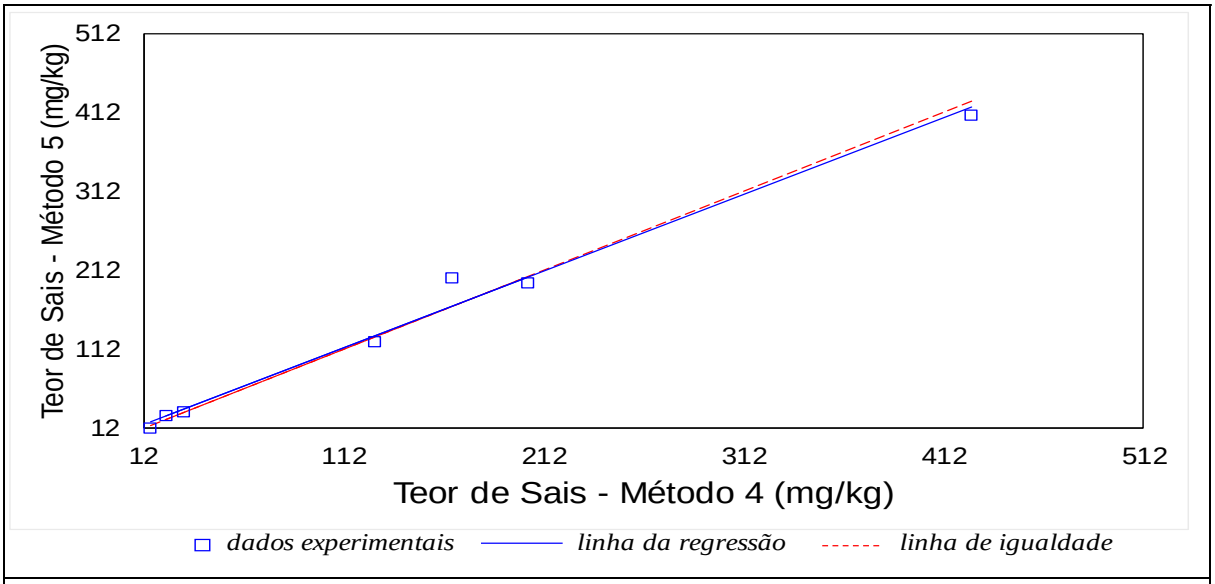


REGRESSÃO: Método 5 = -34,850 + 1,272 x Método 4

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,272	±	0,071	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-34,850	±	48,975	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 67: ODR para a comparação entre os métodos 4 e 5, para o primeiro grupo de amostras.

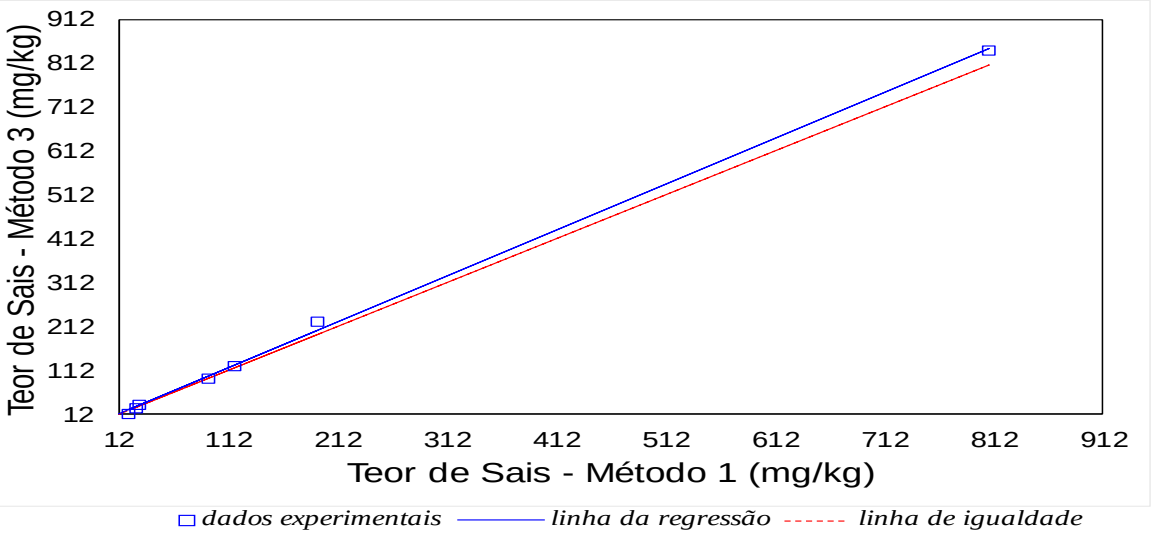


REGRESSÃO: Método 5 = 5,206 + 0,970 x Método 4

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,970	±	0,127	SEM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	5,206	±	24,852	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 68: ODR para a comparação entre os métodos 4 e 5, para o primeiro grupo de amostras, retirando a amostra P4.

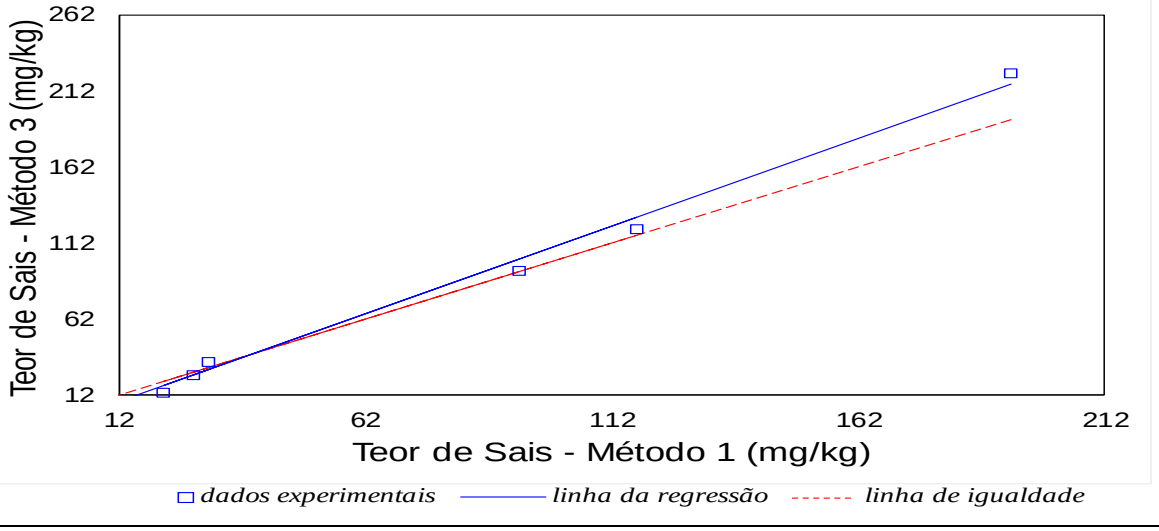


REGRESSÃO: Método 3 = 0,843 + 1,045 x Método 1

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,045	±	0,034	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	0,843	±	10,245	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 69: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 3, para o segundo grupo de amostras.

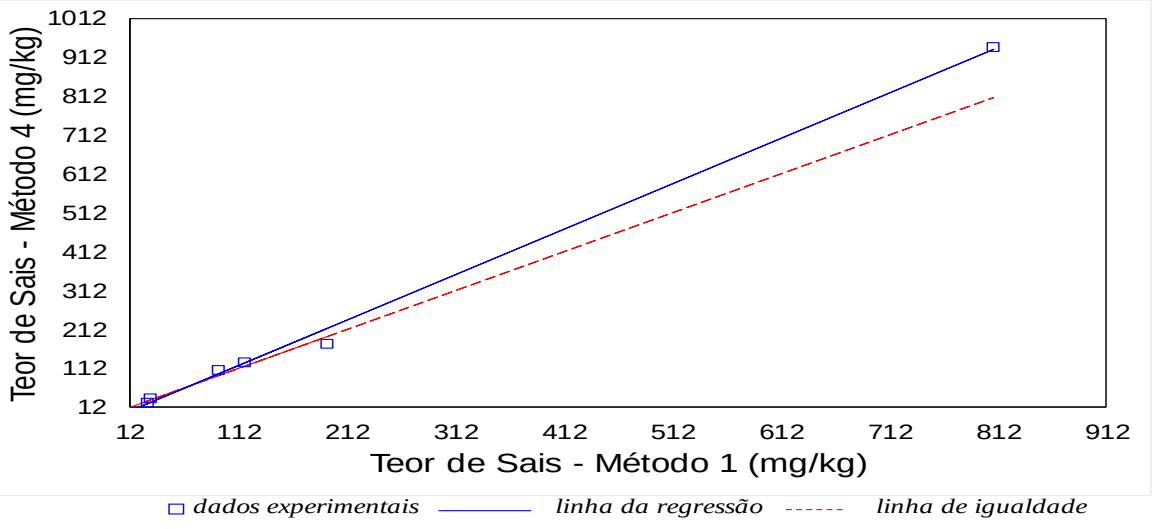


REGRESSÃO: Método 3 = -5,887 + 1,152 x Método 1

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,152	±	0,116	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-5,887	±	10,903	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 70: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 3, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4.

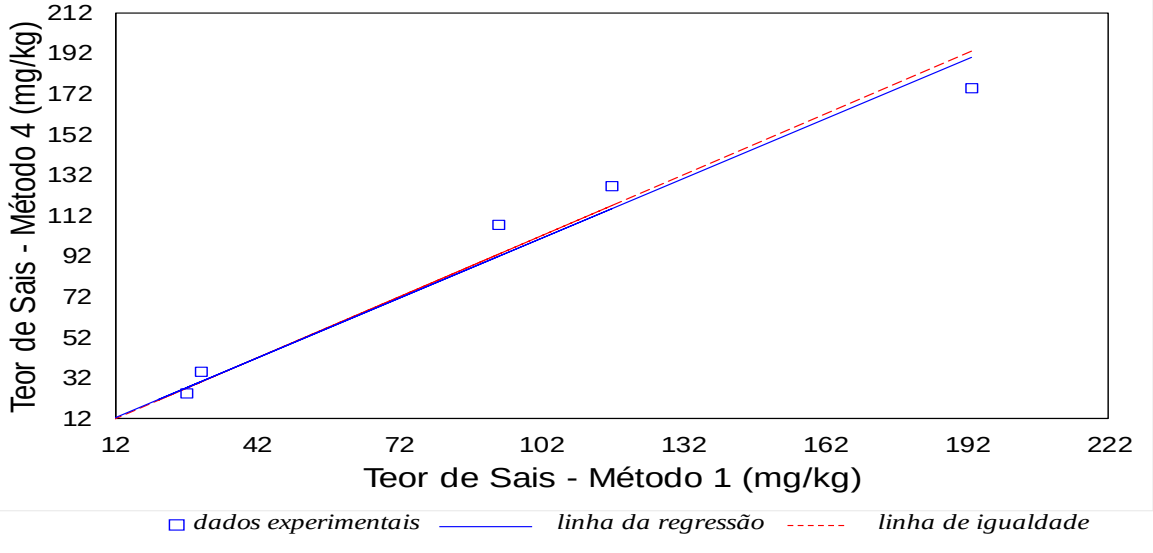


REGRESSÃO: **Método 4 = -11,265 + 1,167 x Método 1**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,167	±	0,061	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-11,265	±	18,361	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 71: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 4, para o segundo grupo de amostras.

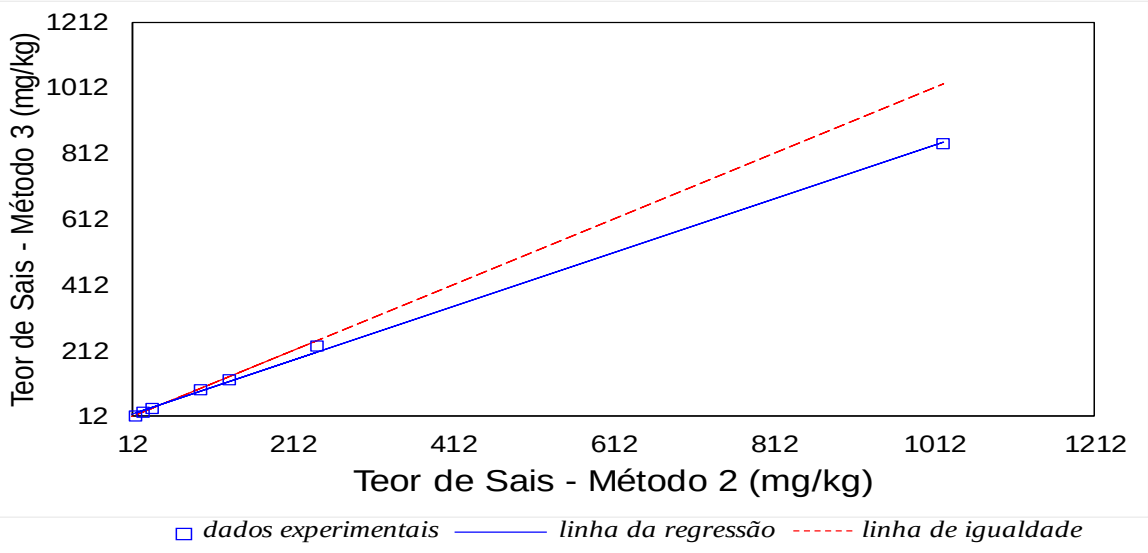


REGRESSÃO: **Método 4 = 0,767 + 0,980 x Método 1**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,980	±	0,187	SEM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	0,767	±	17,513	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 72: ODR para a comparação entre os métodos 1 e 4, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4.

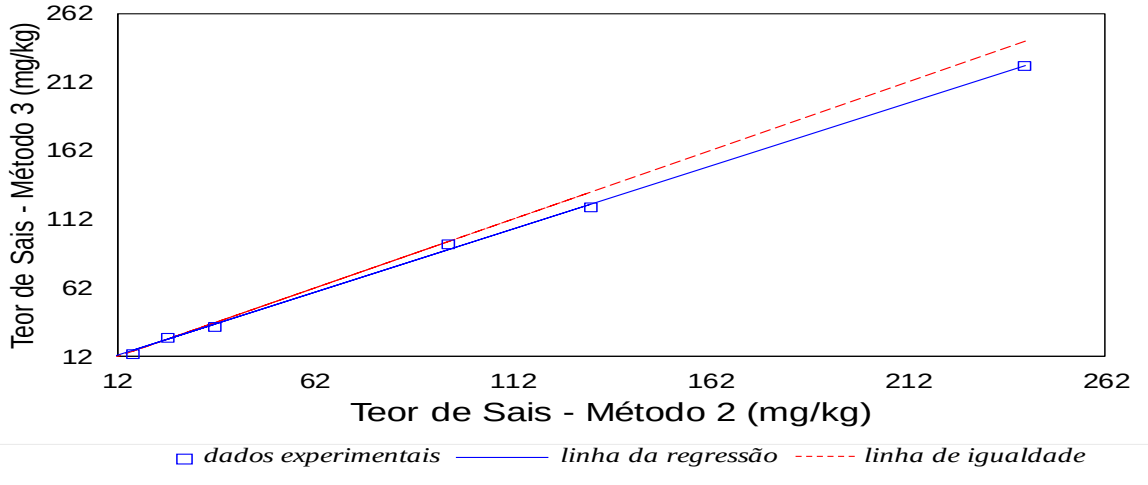


REGRESSÃO: **Método 3 = 9,090 + 0,818 x Método 2**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,818	±	0,025	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	9,090	±	9,365	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 73: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 3, para o segundo grupo de amostras.

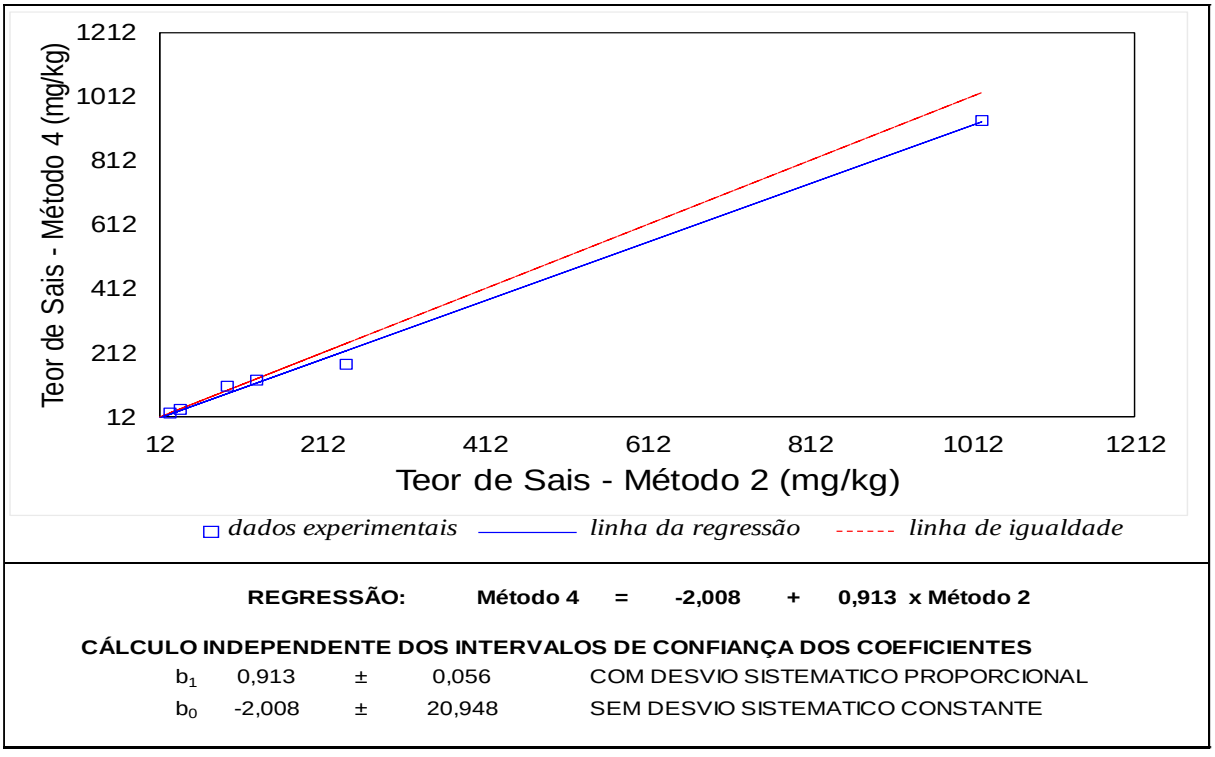


REGRESSÃO: **Método 3 = 1,945 + 0,918 x Método 2**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,918	±	0,035	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	1,945	±	3,915	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 74: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 3, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4.

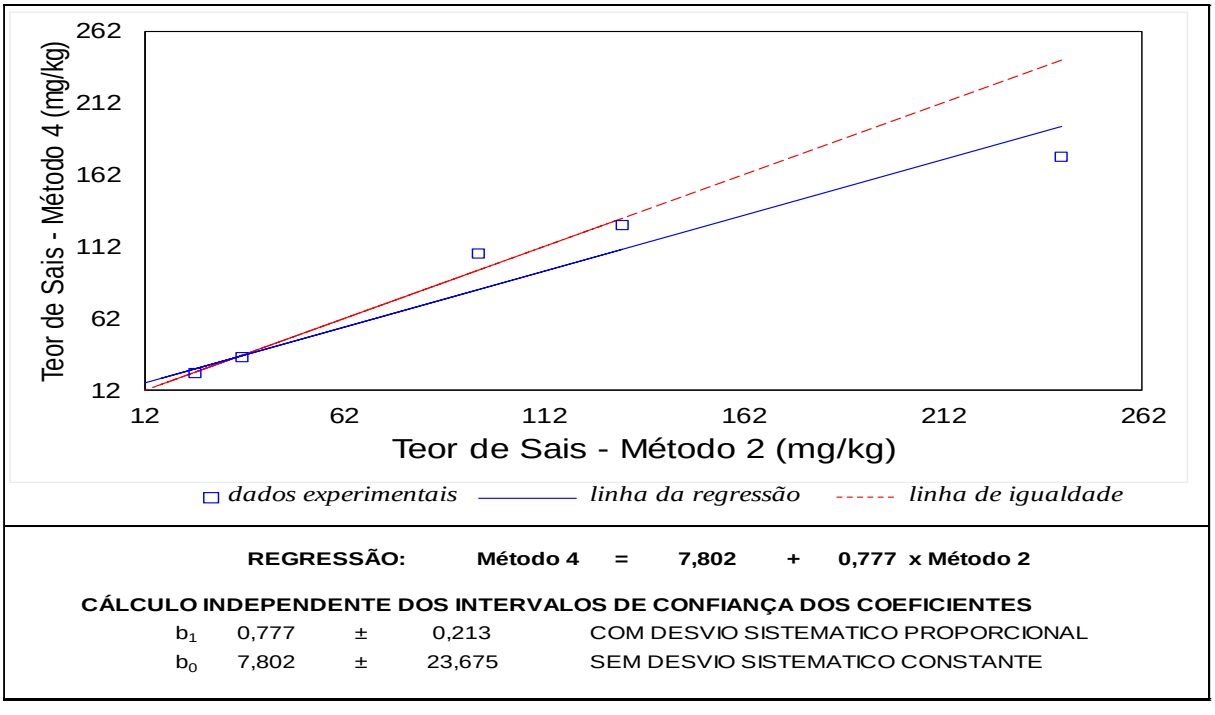


REGRESSÃO: **Método 4 = -2,008 + 0,913 x Método 2**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,913	±	0,056	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-2,008	±	20,948	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 75: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 4, para o segundo grupo de amostras.

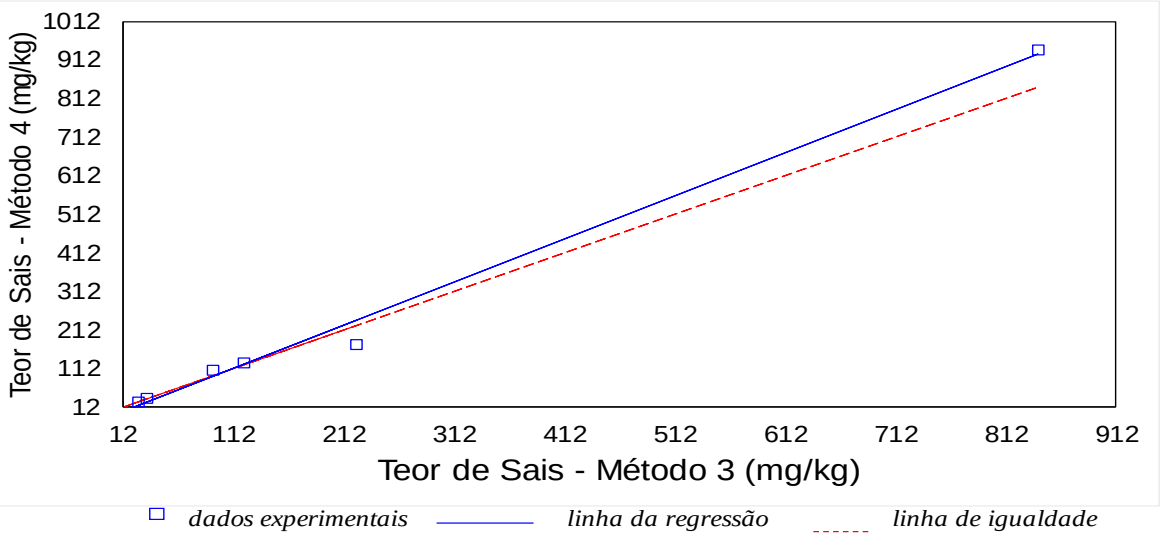


REGRESSÃO: **Método 4 = 7,802 + 0,777 x Método 2**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,777	±	0,213	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	7,802	±	23,675	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 76: ODR para a comparação entre os métodos 2 e 4, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4.

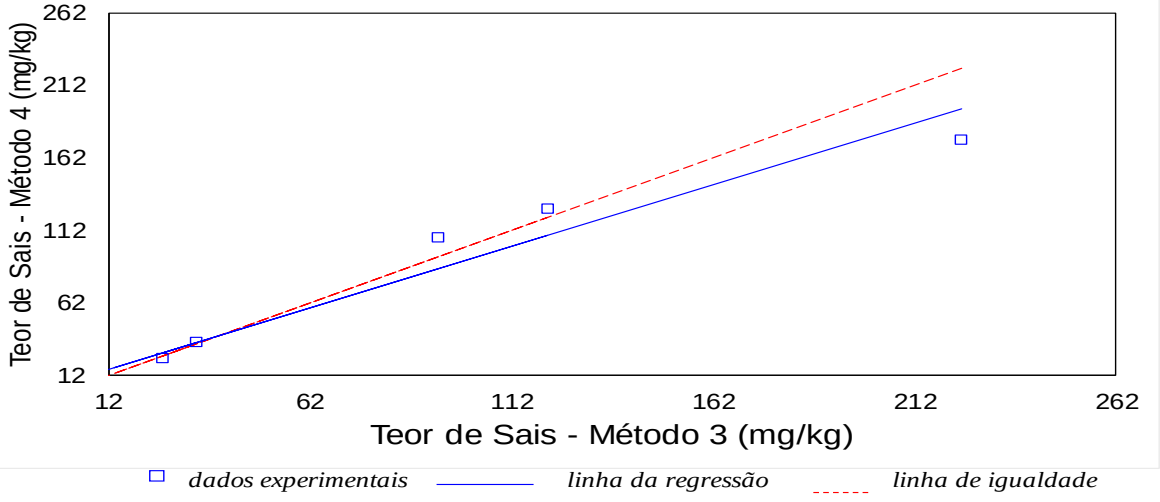


REGRESSÃO: **Método 4 = -12,239 + 1,12 x Método 3**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	1,117	±	0,091	COM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	-12,239	±	28,484	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 77: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 4, para o segundo grupo de amostras.



REGRESSÃO: **Método 4 = 5,989 + 0,85 x Método 3**

CÁLCULO INDEPENDENTE DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS COEFICIENTES

b_1	0,848	±	0,223	SEM DESVIO SISTEMATICO PROPORCIONAL
b_0	5,989	±	23,065	SEM DESVIO SISTEMATICO CONSTANTE

Figura 78: ODR para a comparação entre os métodos 3 e 4, para o segundo grupo de amostras, retirando a amostra P4.

ANEXO B

Tabelas contendo as informações utilizadas para o cálculo dos balanços de massa dos sais

Tabela 30:Teor de sais e balanço de massa para os testes iniciais do procedimento de sal cristalino nas duas destilações do óleo I.

Amostra	**Teor de Sais (% m/m)**		**Teor de Sais (% m/m)**	
	Destilação a		Destilação b	
	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	ASTM D6470 modificado	Emulsificação
Óleo Original	0,0057	0,0049	0,0049	0,0041
Óleo Emulsão	0,9215	0,9591	0,7578	0,8339
Óleo Destilado	0,4605	0,5077	0,2982	0,4290
Resíduo Orgânico	0,0488	0,1185	0,0790	0,1806
Água de Lavagem - balão amostra	0,3035		0,4025	
Água de Lavagem - demais vidrarias	0,0022		0,0022	
Pontos de Medição	**Balanço de Sais (g)**		**Balanço de Sais (g)**	
1 - Inicial + Adicionado	2,73	2,72	2,73	2,73
2 - Emulsão	3,21	3,00	2,84	3,27
3 - Destilado	2,75	2,81	2,49	3,08

Tabela 31: Teor de sais e balanço de massa para as destilações 1, 2 e 3 do óleo I.

Amostra	**Teor de Sais (% m/m)**		**Teor de Sais (% m/m)**		**Teor de Sais (% m/m)**	
	Destilação 1		Destilação 2		Destilação 3	
	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	ASTM D6470 modificado	Emulsificação
Óleo Original	0,0068	0,0068	0,0060	0,0060	0,0057	0,0057
Óleo Emulsão	0,1471	0,1592	0,1772	0,1935	0,1568	0,1606
Óleo Destilado	0,1139	0,1251	0,1642	0,168	0,1378	0,1244
Resíduo Orgânico	0,0272	0,0272	0,0197	0,0197	0,0595	0,0595
Água de Lavagem - balão amostra	0,0171		0,0221		0,0278	
Água de Lavagem - demais vidrarias	0,0001		0,0000		0,0022	
Ponto de Medição	**Balanço de Sais (g)**		**Balanço de Sais (g)**		**Balanço de Sais (g)**	
1 - Inicial + Adicionado	0,88	0,88	0,94	0,94	0,90	0,90
2 - Emulsão	0,92	1,01	1,00	1,09	0,90	0,93
3 - Destilado	0,80	0,87	1,02	1,07	0,98	0,94

Tabela 32: Teor de sais e balanço de massa para as destilações 4, 5 e 6 do óleo I.

Amostra	Teor de Sais (% m/m)		Teor de Sais (% m/m)		Teor de Sais (% m/m)	
	Destilação 5		Destilação 7		Destilação 8	
	ASTM D6470 modificado	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	ASTM D6470 modificado	Emulsificação	Emulsificação
Óleo Original	0,0185	0,0056	0,0056	0,0042	0,0042	0,0224
Óleo Emulsão	0,6461	0,7709	0,8955	0,8242	1,0609	0,2600
Óleo Destilado	0,3958	0,5563	0,6748	0,5804	0,8242	0,6300
Resíduo Orgânico	0,0516	0,0184	0,0184	0,0521	0,0521	0,0097
Água de Lavagem - balão amostra	0,2696		0,1538		0,1827	
Água de Lavagem - demais vidrarias	0,0022		0,0001		0,0001	
Ponto de Medição	**Balanço de Sais (g)**		**Balanço de Sais (g)**		**Balanço de Sais (g)**	
1 - Inicial + Adicionado	3,72	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38
2 - Emulsão	3,80	2,37	2,37	2,74	2,45	3,15
3 - Destilado	3,14	2,28	2,28	2,67	2,47	3,24