

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Michele Stéfani Peters Enders

**MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO
DE ESPÉCIES SALINAS E SEDIMENTOS EM PETRÓLEO**

Santa Maria, RS
2019

Michele Stéfani Peters Enders

**MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE
ESPÉCIES SALINAS E SEDIMENTOS EM PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutora em Ciências**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Irineu Müller

Santa Maria,RS
2019

Enders, Michele Stéfani Peters
MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO
DE ESPÉCIES SALINAS E SEDIMENTOS EM PETRÓLEO / Michele
Stéfani Peters Enders.- 2019.
92 p.; 30 cm

Orientador: Edson Irineu Müller
Coorientador: Érico Marlon de Moraes Flores
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2019

1. Petróleo 2. Microscopia eletrônica de varredura 3.
Teor de sedimentos I. Müller, Edson Irineu II. Flores,
Érico Marlon de Moraes III. Título.

Michele Stéfani Peters Enders

**MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE
ESPÉCIES SALINAS E SEDIMENTOS EM PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutora em Ciências**.


Aprovada em 18 de julho de 2019:



Edson Irineu Müller, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Adilson Ben da Costa, Dr. (UNISC)



Sergio Roberto Mortari, Dr. (UFN)



Fábio Andrei Duarte, Dr. (UFSM)



Valderi Luiz Dressler, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2019

DECLARAÇÃO

A pesquisa descrita nesta tese foi totalmente elaborada por mim e as informações retiradas na literatura estão devidamente referenciadas. Esta tese não foi apresentada anteriormente para a obtenção de qualquer outro grau.



Michele Stefani Peters Enders

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria pela possibilidade de execução do presente trabalho.

Ao meu orientador, professor e amigo **Edson Irineu Müller**, pela amizade, permanente disponibilidade, paciência e confiança sempre presentes desde a graduação até a concretização de mais essa etapa em minha vida. Também, pelo exemplo profissional, orientação e por todas as contribuições ao longo do meu desenvolvimento pessoal e profissional, além do acompanhamento das atividades desempenhadas na elaboração deste trabalho.

Aos professores **Adilson Bem da Costa, Sergio Roberto Mortari, Fábio Andrei Duarte e Valderi Luiz Dressler**, pela participação como banca examinadora e por todas as considerações extremamente construtivas para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao professor **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela amizade e pelas oportunidades disponibilizadas para o meu crescimento profissional e pessoal, dentro do laboratório de pesquisa.

A todos os professores e colegas do grupo LAQIA/CEPETRO, pela amizade e companheirismo durante a convivência dentro e fora do laboratório, em especial à **Morgana, Kéllen, Gabrielle, Ingrid, Leonardo e Gabriel**, pelas sugestões e incansável ajuda para a elaboração deste trabalho

Aos queridos amigos que adquiri durante esta caminhada e que de alguma forma sempre contribuíram para o meu crescimento: **Morgana, Sindy, Vitoria, Vinicius, Tássia e Graciela** pela amizade e companheirismo durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho tanto dentro quanto fora do laboratório.

Ao Ademir e Valéria do PPGQ-UFSM, pela disposição e atenção despendidas durante a execução do trabalho.

E finalmente dedico este trabalho à minha mãe **Loiva** e meu pai **Gustav** (in memoriam) que não mediram esforços para investir no maior bem que pode ser dado a um filho, a educação. Ao meu irmão **Maiquel** pelo amor incondicional e por sempre acreditar e incentivar minhas decisões.

“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes.”

Isaac Newton

RESUMO

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES SALINAS E SEDIMENTOS EM PETRÓLEO

AUTORA: Michele Stéfani Peters Enders
ORIENTADOR: Prof. Dr. Edson Irineu Müller

Neste trabalho foi utilizada e avaliada a norma ASTM D 4807 combinada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a identificação da morfologia e composição das espécies salinas presentes nos sedimentos isolados de emulsões de petróleos brasileiros da camada pré-sal. Foram avaliadas modificações na norma ASTM D 4807 a fim de avaliar a quantidade de sedimentos isolados e a solubilidade das espécies salinas presentes na superfície das membranas. As modificações avaliadas foram: (I) utilização da mistura de solventes composta por 50% isopropanol + 50% tolueno (v/v); (II) mistura de solventes com 49,5% isopropanol + 50% tolueno + 0,5% água e, também, (III) etapa adicional de lavagem das membranas com água quente após a filtração seguindo a norma ASTM D 4807. Também foram utilizadas, para a determinação do teor de sedimentos, membranas de porosidades de 0,10 e 0,22 μm . Adicionalmente, foi feita a solubilização em água das espécies salinas retidas nas membranas de 0,45, 0,22 e 0,10 μm após a filtração segundo a norma ASTM D 4807, e posterior quantificação de Ca, Cl, Mg e Na por ICP OES. Diferentes estruturas de sólidos inorgânicos foram identificadas na superfície das membranas obtidas utilizando a norma ASTM D4807, dentre as quais se destacam sólidos cúbicos, esféricos, na forma de “estrela”, na forma de “bastões” e sólidos finamente divididos. Com relação a composição dos sedimentos, foram identificados os elementos Na, Cl, Ca, Ba Fe, K, Mg, S, Si e Sr nos sedimentos retidos na membrana de nylon. A ASTM D 4807 com a modificação I produziu uma redução (superior a 50%) do teor de sedimentos quando comparado com a norma sem modificação. Provavelmente, a utilização da mistura tolueno+isopropanol minimizou a cristalização de alguns sólidos inorgânicos, já que há um aumento da solubilidade dos sais contendo cloreto em isopropanol em comparação a utilização somente do tolueno. A utilização da modificação I permitiu o isolamento de uma maior quantidade de estruturas cristalinas na forma de “esfera salina”. Aparentemente, a presença destas estruturas parece estar relacionada com a presença de isopropanol na mistura de solventes usada na filtração. Com relação a modificação II, também foi observada uma redução no teor de sedimentos. A utilização de água na mistura de solventes permitiu a solubilização de parte dos sólidos inorgânicos que não são solúveis utilizando a norma não modificada e na modificação I. Quando utilizada a modificação III, observa-se uma redução superior a 82% na quantidade de sólidos inorgânicos retidos na superfície da membrana. Isto indica que a utilização da lavagem adicional com água quente permite a solubilização de praticamente todas as espécies inorgânicas solúveis presentes nos sedimentos retidos nas membranas de nylon. Após a lavagem com água foi detectada na superfície das membranas a presença de sais insolúveis em água, constituídos provavelmente por sulfatos e carbonatos insolúveis de elementos alcalino-terrosos, ferro e silicatos insolúveis. Quando foram utilizadas membranas de menor porosidade (0,10 e 0,22 μm) não foi observada diferença significativa no teor de sedimentos, para a maioria das amostras, quando comparada com a membrana de 0,45 μm . Assim, constata-se que algumas condições experimentais propostas pela norma ASTM D 4807, principalmente o tipo de solvente utilizado, induz a cristalização de espécies salinas presentes nas emulsões de petróleo. Provavelmente, estas espécies estejam solúveis na fase aquosa das emulsões e a utilização da norma ASTM D 4807 com tolueno produza estas espécies sólidas que são retidas na superfície das membranas. Esta conclusão é corroborada pelo fato de que as modificações I, II e III permitiram a redução no teor de sedimentos.

Palavras-chave: Petróleo. Microscopia eletrônica de varredura. Teor de sedimentos.

ABSTRACT

METHODS FOR IDENTIFICATION AND QUANTIFICATION OF SALINE SPECIES AND SEDIMENTS IN CRUDE OIL

AUTHOR: Michele Stéfani Peters Enders
ADVISOR: PhD. Edson Irineu Müller

In this work, the ASTM D 4807 standard method combined with scanning electron microscopy (SEM) was used and evaluated for the identification of the morphology and composition of saline species present in sediments isolated from emulsions of Brazilian pre-salt crude oils. Modifications to ASTM D 4807 were evaluated in order to assess the amount of isolated sediments and the solubility of the saline species present on the membrane surface. The evaluated modifications were: (I) mixture composed of 50% toluene + 50% isopropanol (v / v) as solvent; (II) mixture of 50% toluene + 49.5% isopropanol + 0.5% water as solvent and (III) additional membrane washing step with hot water after filtration following ASTM D 4807. For the sediment content determination, membranes with porosity of 0.10 and 0.22 μm were used. Additionally, the saline species retained on the membranes with porosity 0.45, 0.22 and 0.10 μm after filtration according to ASTM D 4807 were solubilized in water for further Ca, Cl, Mg and Na determination by ICP OES. Using SEM, different structures of inorganic solids were identified on the membrane surface post filtration according to ASTM D 4807, among which cubic, spherical, star, rod and finely divided solids can be highlighted. Regarding sediment composition, the elements Na, Cl, Ca, Ba, Fe, K, Mg, S, Si and Sr were identified in the sediments retained on the nylon membranes. ASTM D 4807 with modification I produced a reduction (greater than 50%) of sediment content when compared to the method without modification. The toluene + isopropanol mixture possibly minimized the crystallization of some inorganic solids, as there is an increase in the solubility of chloride containing salts in isopropanol when compared to toluene. Modification I allowed the isolation of a larger amount of crystalline structures in the form of "salt spheres". Apparently, the presence of these structures appears to be related to the presence of isopropanol in the solvent mixture used in the filtration. Regarding modification II, a reduction in sediment content was also observed. The use of water in the solvent mixture allowed the partial solubilization of part of inorganic solids otherwise insoluble (using the unmodified method or modification I). When modification III was used, a reduction of more than 82% in the amount of inorganic solids retained on the membrane surface was observed. This indicates that the additional washing step using hot water allows the solubilization of nearly all soluble inorganic species present in the sediment retained on nylon membranes. After washing with water, the presence of water-insoluble salts, probably composed of alkaline earth elements of sulfates and carbonates, iron and silicates was detected on the membrane surface. When membranes with smaller porosity (0.10 and 0.22 μm) were used, no significant difference in sediment content was observed for most samples when compared to the 0.45 μm membrane. Thus, some experimental conditions proposed by ASTM D 4807, especially the type of solvent used, induce crystallization of saline species present in petroleum emulsions. These species are probably soluble in the aqueous phase of the emulsions and the use of ASTM D 4807 with toluene originates these solid species, which are retained on the membrane surface. This conclusion is corroborated by the fact that modifications I, II and III allowed a reduction in sediment content.

Keywords: Crude oil. Scanning electron microscopy. Sediment content.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Moléculas de surfactante, e sua estrutura, posicionadas na interface água- óleo em uma emulsão de petróleo do tipo A/O.....	25
Figura 2 - Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.	35
Figura 3 - Representação esquemática dos sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra.	36
Figura 4 - Imagens das “esferas salinas” (A e B) e “cubos e bastões” (C) obtidas de diferentes emulsões reais do tipo A/O. (A) Sólidos finamente divididos.....	39
Figura 5 - Imagens do mapeamento digital da composição dos sedimentos das amostras de petróleo estudadas (A) imagem dos sedimentos com menor magnificação (500x); (B) região selecionada para o mapeamento com maior magnificação (1200x); (C) sólidos compostos por estrôncio; (D) sólidos compostos por enxofre; (E) sólidos compostos por oxigênio e (F) sobreposição dos elementos detectados anteriormente.....	40
Figura 6 - Sistema utilizado para determinação do teor de sedimentos nas amostras de petróleo.....	44
Figura 7 - Etapas envolvidas na decomposição das amostras de petróleo, utilizando o sistema de SRC. A) Frasco reacional de PTFE, com a adição de 130 mL de H ₂ O e 5 mL de HNO ₃ ; B) Frascos de 40 mL de quartzo, com 500 mg de amostra e 6 mL de HNO ₃ ; C) Frascos com as amostras são fixados no rotor; D) Introdução do rotor na cavidade; E) Fechamento manual e com trava de segurança; F) Pressurização do sistema com argônio (40 bar); G) Frascos com as amostras decompostas, após serem retirados da cavidade.	49
Figura 8 - Etapas envolvidas na determinação do teor de sedimentos em petróleo. A) Pesagem do petróleo; B) Aquecimento da mistura de petróleo mais tolueno a 90 °C (100 mL); C) Posicionamento da membrana (previamente seca a 105 °C) no sistema de filtração; D) Filtração da mistura petróleo e tolueno (90 °C); E) Lavagem da membrana com tolueno à 90 °C; F) Remoção da membrana do sistema de filtração para secagem à 105 °C; G) Membrana é colocada no dessecador durante 15 min para resfriamento; H) Pesagem da massa final da membrana.	51
Figura 9 - Fluxograma dos procedimentos e parâmetros avaliados.	55
Figura 10 - Sistema de decomposição após a projeção durante o programa de irradiação.....	59
Figura 11 - Perfil da temperatura e pressão durante o programa de aquecimento no sistema SRC. (Linha vermelha = temperatura no interior da cavidade, e linha azul = pressão no interior da cavidade.....	60
Figura 12 - Sólidos inorgânicos retidos na superfície das membranas com respectivos espectros de EDS-raios-X após a determinação do teor de sedimentos utilizando a norma ASTM D 4807	66

Figura 13 - Sólidos inorgânicos retidos na superfície das membranas com respectivos espectros de EDS-raios-X após a determinação do teor de sedimentos utilizando a norma ASTM D 4807	67
Figura 14 - Sólidos inorgânicos identificados nas amostras de petróleo (A-H) a partir da filtração conforme a norma ASTM D 4807 com a modificação I.	71
Figura 15 - Sólidos inorgânicos identificados nas amostras de petróleo (A, E e G) após o procedimento da norma ASTM D 4807 com a modificação II (50% tolueno + 49,5% isopropanol + 0,5% H ₂ O).	73
Figura 16 - Espectro de EDS das amostras de petróleo A, B, G e K após a determinação do teor de sedimentos utilizando a norma ASTM D 4807 com a modificação III.	75
Figura 17 - Imagem da superfície da membrana da amostra I após a filtração seguindo a norma ASTM D 4507 e solubilização em água e respectivo espectro de EDS dos sedimentos retidos.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar média do petróleo.	20
Tabela 2 - Condições operacionais utilizadas nas determinações de metais alcalinos e alcalino-terrosos e Cl por ICP OES.	46
Tabela 3 - Condições operacionais do metalizador Q 150R-ES Medium (Quorum Technologies), para recobrimento das membranas com carbono e com ouro.	53
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para obtenção das imagens das superfícies das membranas contendo sedimentos e para a avaliação composicional por EDS.	54
Tabela 5 - Resultados para a determinação do teor de água, densidade e °API nos petróleos utilizados neste trabalho (n=3).	58
Tabela 6 - Concentração de metais em petróleos após decomposição por MAWD-SRC e posterior determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3.	61
Tabela 7 - Resultados do teor de sedimento (g%) seguindo a norma ASTM D 4807 e com as modificações: (I) 50% de tolueno + 50% de isopropanol, (II) 50% de tolueno + 49,5% de isopropanol + 0,5% de água e (III) membrana lavada com água, n = 3.	64
Tabela 8 - Resultados do teor de sedimento utilizando membranas de diferente porosidade, n = 3.	77
Tabela 9 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos em sedimentos de petróleo após solubilização e determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3.	79
Tabela 10 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos em sedimentos de petróleo após solubilização e determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3.	80
Tabela 11 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos na amostra I após solubilização de sedimentos da filtração com membranas de diferentes porosidades. Determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3.	82
Tabela 12 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos na amostra O após solubilização de sedimentos da filtração com membranas de diferentes porosidades. Determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3.	84
Tabela 13 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos na amostra J após solubilização de sedimentos da filtração com membranas de diferentes porosidades. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3. Determinação por ICP OES.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°API	do inglês <i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	do inglês <i>American Society for Testing and Materials.</i>
BS&W	do inglês <i>Basic Sediment and Water</i>
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
EDS-raios-X	do inglês <i>Energy - Dispersive X-ray Spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission Spectrometry</i>
MAWD	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês <i>microwave-assisted wet digestion</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIST	do inglês <i>National Institute of Standards and Technology</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
SRC	Câmara única de reação, do inglês <i>single reaction chamber</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	PETRÓLEO.....	20
2.1.1	Composição química do petróleo	20
2.1.2	Classificação	21
2.1.3	Petróleo da camada pré-sal	22
2.2	FORMAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO.....	23
2.2.1	Estabilidade das emulsões água/óleo.....	24
2.2.2	Estabilidade das emulsões água/óleo na presença de sais e sedimentos	26
2.3	PROBLEMAS RELACIONADOS COM A PRESENÇA DE SAIS E SEDIMENTOS EM PETRÓLEO.....	27
2.4	METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO	30
2.5	NORMAS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS EM PETRÓLEO	31
2.6	DETERMINAÇÃO DE METAIS EM PETRÓLEO POR NORMAS OFICIAIS.....	33
2.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	43
3.1.1	Determinação do teor de água, densidade e °API.....	43
3.1.2	Determinação do teor de sedimentos	43
3.1.3	Caracterização dos sedimentos por microscopia eletrônica de varredura.....	44
3.1.4	Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleo	45
3.2	MATERIAIS E REAGENTES.....	46
3.3	AMOSTRAS	47
3.4	PROCEDIMENTO PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO	47
3.4.1	Determinação da densidade e °API.....	47

3.4.2	Determinação do teor de água	48
3.4.3	Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleo	48
3.5	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS DE ACORDO COM A ASTM D 4807	50
3.5.1	Determinação do teor de sedimentos seguindo a ASTM D 4807 com modificações I, II e III.....	51
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	52
3.7	SOLUBILIZAÇÃO DAS ESPÉCIES SALINAS PRESENTES NOS SEDIMENTOS RETIDOS NA MEMBRANA DE NYLON.....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO	57
4.1.1	Determinação do teor de água, densidade e °API.....	57
4.2	DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEOS	59
4.3	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS DE ACORDO COM A NORMA ASTM D 4807	63
4.4	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS CONFORME A ASTM D 4807: MODIFICAÇÃO I.....	69
4.5	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS CONFORME A NORMA ASTM D 4807: MODIFICAÇÃO II.....	73
4.6	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS CONFORME A NORMA ASTM D 4807: MODIFICAÇÃO III.....	74
4.7	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS UTILIZANDO MEMBRANAS DE POROSIDADES DIFERENTES.....	76
4.8	SOLUBILIZAÇÃO DAS ESPÉCIES SALINAS PRESENTES NOS SEDIMENTOS RETIDOS NA MEMBRANA DE NYLON DE 0,45 µm.....	78

4.8.1	Solubilização das espécies salinas presentes nos sedimentos após filtração com membranas de 0,22 e 0,10 μm	81
5	CONCLUSÃO	85
6	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

Durante a prospecção do petróleo, a água é co-produzida na forma livre ou emulsionada. A água presente na forma livre é de fácil remoção, enquanto que a água presente na forma emulsionada necessita de um tratamento adequado para sua remoção. Dentre esses tratamentos, podem ser citados o aquecimento da mistura, a adição de compostos químicos demulsificantes e o tratamento eletrostático. Tais procedimentos acarretam em uma demanda energética elevada, aumento dos custos e do tempo de processamento. A presença de água, sal e sedimentos no petróleo é dependente do tipo de petróleo, de acordo com o local e tempo de exploração do poço de extração. Tais componentes causam problemas relacionados, principalmente, à corrosão das tubulações e incrustações por espécies salinas nos trocadores de calor das refinarias.¹

A estabilidade das emulsões está relacionada, principalmente, com a presença de asfaltenos e resinas presentes no petróleo. Estes compostos se organizam na interface óleo-água formando um filme rígido que impede a coalescência e consequente decantação das gotas de água para separação das fases. Além disso, a presença de sedimentos no petróleo também atua na interface água-óleo, contribuindo para a estabilidade das emulsões formadas.^{1,2}

Com a recente descoberta dos petróleos provenientes da camada do pré-sal, algumas particularidades têm sido observadas em relação aos petróleos que até então vinham sendo extraídos na camada do pós-sal. Os petróleos oriundos da camada pré-sal, em sua maioria, apresentam menores proporções das frações pesadas, as quais são ricas em asfaltenos e resinas. Tal característica resulta no aumento do rendimento de frações de maior valor comercial, além da menor demanda energética durante o processo de produção.³ Contudo, são observadas diferenças em relação ao teor de sal presente nesses petróleos que, além de estarem em maior concentração em relação aos petróleos da camada do pós-sal, também diferem quanto à diversidade das espécies salinas que o compõe. O aumento dos problemas de corrosão observados nas refinarias, associado também ao aumento do uso de neutralizantes no topo das colunas de destilação para neutralização das espécies ácidas formadas tem sido atribuídos ao elevado teor de sal destes petróleos.

Com relação ao teor de sedimentos, estes podem ser oriundos da corrosão de oleodutos e tanques, através dos quais o petróleo passa até chegar à refinaria. Além

disso, na maioria dos casos, os sedimentos podem estar naturalmente presentes na fase óleo, devido às condições do poço onde o óleo se encontra originalmente armazenado. Neste caso, os sedimentos são constituídos majoritariamente por sulfatos e carbonatos insolúveis, sílica e argila.^{2,4}

A norma que preconiza a determinação de sedimentos em petróleo é a ASTM D 4807.⁵ O procedimento consiste da solubilização de petróleo em tolueno, seguido do aquecimento da mistura até 90 °C. Em seguida, a mistura é submetida ao processo de filtração em membrana de nylon de 0,45 µm. O teor de sedimentos é calculado a partir da diferença de massa da membrana antes e após a filtração. Admite-se como sedimento somente a fração retida na membrana de porosidade de 0,45 µm, sendo desconsiderados os sólidos de tamanho inferior. Na prática tem sido observado que as condições experimentais da norma ASTM D 4807 podem promover a cristalização de espécies salinas inicialmente solúveis nas emulsões de petróleo. Dentre as condições experimentais que podem promover a cristalização das espécies salinas destacam-se a utilização de tolueno como solvente para solubilização do petróleo, aquecimento a 90 °C e filtração sob vácuo. Sabe-se que a solubilidade dos sais diminui na presença de solventes orgânicos, e que o aquecimento e a filtração sob vácuo podem promover a evaporação da água e a consequente cristalização dos sais.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta muito usada para análise microestrutural nas mais diversas áreas, desde a análise de materiais biológicos até materiais usados em eletrônica e microeletrônica. A principal diferença entre a microscopia ótica e a MEV está na resolução alcançada, sendo que a primeira atinge resolução na faixa de 0,5 µm, enquanto a segunda pode atingir resolução de 1 nm. Apesar da complexidade de aquisição do sinal, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura são de fácil entendimento e de aspecto tridimensional.⁶ Esta técnica permite, também, a análise composicional qualitativa gerada pela espectroscopia de raios-X, a partir da energia específica de cada elemento.⁶

Desta forma, tendo em vista o aumento dos problemas devido a corrosão nas refinarias a partir da prospecção de petróleos da camada pré-sal, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar o teor de sedimentos destes petróleos, bem como, avaliar sua morfologia e composição. Também, foi feito um estudo para avaliar a aplicabilidade da norma ASTM D 4807 para petróleos do pré-sal. Cabe

destacar como principais desafios do trabalho a complexidade da amostra utilizada e a escassez de trabalhos na literatura que descrevam estudos a respeito dos petróleos do pré-sal, assim como sua composição e morfologia. Durante o estudo foram investigados diferentes parâmetros da norma ASTM D 4807 com o objetivo de verificar os efeitos dos parâmetros da norma na composição e solubilidade dos sedimentos retidos nas membranas de nylon. As principais variáveis avaliadas, foram a massa de amostra, mistura de solventes, membranas de diferentes porosidades e solubilização dos sedimentos retidos na superfície das membranas com água bem como a determinação dos elementos pela técnica de espectrometria atômica.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os aspectos gerais sobre petróleo, o processo de formação de emulsões e os assuntos relacionados à presença de sais e sedimentos em petróleo. Adicionalmente, será realizada uma breve abordagem sobre as principais técnicas utilizadas para a determinação de sais em petróleo, bem como discutir-se-á a microscopia eletrônica de varredura e algumas das principais aplicações utilizando esta técnica para a identificação de sólidos inorgânicos presentes no petróleo.

2.1 PETRÓLEO

Dentre as teorias a respeito da origem do petróleo, a mais aceita estabelece que o petróleo é oriundo da decomposição da matéria orgânica vegetal e animal pela ação da temperatura e pressão durante cerca de milhares de anos, sendo depositado juntamente com materiais inorgânicos em rochas reservatório.⁷ Segundo a definição oficial da American Society for Testing and Materials (ASTM D 4175), o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, a qual pode conter compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos.⁸

2.1.1 Composição química do petróleo

O petróleo pode apresentar variações na cor, odor e diversas outras propriedades de acordo com a sua origem. No que diz respeito às características químicas e físicas do petróleo, estas podem variar consideravelmente, dependendo da região de ocorrência e das condições que ele foi submetido, principalmente em relação às condições de temperatura e pressão. É importante ressaltar que, petróleos provenientes de um mesmo local e extraídos sob as mesmas condições, podem apresentar variações na sua composição. Com relação à composição elementar do petróleo, essa variação não é tão significativa, e é exemplificada na Tabela 1.¹

Tabela 1 - Composição elementar média do petróleo.

Elemento	% em massa
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	10,0 a 14,0
Enxofre	0,05 a 6,0
Nitrogênio	0,1 a 2,0
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	< 0,3

Fonte: adaptado de Brasil, N.I et al.⁹

Como o petróleo é formado basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos, a proporção entre carbono e hidrogênio é praticamente constante para diferentes tipos de petróleo. No entanto, a qualidade do produto final obtido no processo de refino pode ser comprometida, devido a presença de compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, levando à alteração de cor ou perda de estabilidade durante o armazenamento. Deste modo, produtos com maior valor agregado dependem da identificação e remoção destes constituintes no petróleo.¹ O petróleo, principalmente na forma de emulsão, pode conter algumas impurezas resultantes do processo de produção, tais como os sedimentos, a água e os sais. Essas espécies são indesejadas uma vez que podem causar problemas na etapa de refino, como corrosão de equipamentos, incrustação em unidades trocadoras de calor e efeitos adversos na qualidade do produto final.¹

2.1.2 Classificação

A classificação do petróleo pode ser feita a partir de vários parâmetros físico-químicos, no entanto, a mais importante está relacionada com a densidade, segundo o American Petroleum Institute (API). A densidade é definida como a relação entre a massa específica do óleo a uma dada temperatura e a massa específica de um padrão a uma temperatura de referência. Na indústria do petróleo existem diversos métodos utilizados para a determinação da densidade, destacando-se o densímetro API. A partir da densidade, o petróleo pode ser denominado como extra leve, leve, médio, pesado, extrapesado e asfáltico.⁹ O °API é um dos principais parâmetros utilizados no setor petrolífero para estimar o valor comercial do petróleo, o qual é determinado pela seguinte fórmula:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5$$

Sendo que, $d_{15,6/15,6}$ é a razão entre a densidade do óleo a 15,6 °C e a densidade da água na mesma temperatura.¹⁰

Com base no °API, são considerados como petróleos pesados (possuem alta viscosidade), os óleos que possuem °API inferior a 19, enquanto que são considerados petróleos leves os óleos com valores de °API acima de 33.¹

2.1.3 Petróleo da camada pré-sal

A camada pré-sal é uma área de reservas petrolíferas encontrada sob uma profunda camada de rocha salina, que começou a ser formada há mais de 150 milhões de anos, a partir da separação dos atuais continentes Americano e Africano. Grandes depressões se formaram entre os dois continentes e deram origem a grandes lagos. Ao longo de milhões de anos, foram se depositando grandes volumes de matéria orgânica nestes lagos. À medida que os continentes se distanciavam, os materiais orgânicos, acumulados nesse novo espaço entre os continentes, foram sendo cobertos pelas águas do Oceano Atlântico. Desta forma, foi gerada uma camada de sal que atualmente chega a 2 mil metros de espessura. Esta camada de sal se depositou sobre a matéria orgânica e devido a ação de alta temperatura e pressão ocorreu a formação do petróleo e gás natural. As reservas de petróleo da camada pré-sal, encontradas no litoral do Brasil, são as mais profundas em que foi encontrado petróleo em todo o mundo.³

A descoberta do petróleo da camada pré-sal está entre as mais importantes em todo o mundo na última década. Isto devido à grande quantidade de óleo leve, de excelente qualidade e com alto valor comercial. Uma realidade que coloca o Brasil em uma ótima posição frente à grande demanda de energia mundial.³

Um importante dado que comprova a importância e alta produtividade do pré-sal é a quantidade de poços produtores quando comparada ao volume de produção. Em 1984, eram necessários 4.108 poços produtores para chegar à marca de 500 mil barris diários. Atualmente no pré-sal, o triplo desse volume de produção é atingido utilizando apenas 77 poços. Cabe destacar também, que a produção diária de petróleo no pré-sal triplicou nos últimos 4 anos, passando de 500 mil barris por dia e, em 2014, para o patamar de 1,5 milhão de barris por dia em 2018.¹¹

O petróleo do pré-sal, segundo a classificação de densidade, é considerado um petróleo de característica leve a médio, com °API na faixa de 20 a 30. A maior parte deste petróleo possui concentrações reduzidas de S. Também, conforme esperado, a concentração de sais do petróleo do pré-sal é muito superior quando comparada a concentração de sais do pós-sal, sendo aproximadamente 240 g L⁻¹ e 70 g L⁻¹, respectivamente.³

2.2 FORMAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO

Inicialmente, entende-se por emulsão sistemas termodinamicamente estáveis, de baixa viscosidade, sendo que uma das fases (fase dispersa) está finamente dispersa na forma de pequenas gotas na outra fase (fase contínua) sendo estas duas fases imiscíveis.^{12,13}

Na etapa de prospecção do petróleo à medida que a pressão nas proximidades do poço vai diminuindo, a água, naturalmente presente ou injetada no reservatório, começa a invadir a camada de óleo, sendo co-produzida com o petróleo. Devido a agitação e o cisalhamento dos líquidos imiscíveis durante o fluxo de produção normalmente água e sedimentos são incorporados ao petróleo formando emulsões do tipo água-em-óleo (A/O).¹⁴⁻¹⁶

A formação de uma emulsão, assim como sua estabilidade depende da composição do óleo e da presença de emulsificantes naturais no petróleo (surfactantes). Os agentes emulsificantes são espécies químicas presentes no petróleo que apresentam ação surfactante ou tensoativa em função de sua estrutura molecular. Estes compostos apresentam em suas moléculas regiões de diferente polaridade que lhes conferem um caráter anfifílico (hidrofílico e lipofílico), isto é afinidade tanto pela água como pelo óleo. Assim, quando as gotas de água são formadas, esses emulsificantes migram e alojam-se na superfície destas gotas, criando uma barreira (filme interfacial), que impede o contato entre as gotas, e, portanto, sua coalescência. A rigidez do filme irá depender da natureza e da quantidade de moléculas de emulsificantes adsorvidos na superfície das gotas.^{14,17}

Devido a deposição dos surfactantes e formação de um filme na interface água/óleo, uma barreira física na superfície das gotas é formada, o que afeta a coalescência e estabilidade da emulsão do petróleo. Da mesma forma, os sedimentos tendem a se adsorver na interface água-óleo das gotas de água da emulsão dificultando a coalescência e a separação das fases.¹⁷⁻²²

Um ponto importante a ser considerado na formação das emulsões está relacionado a presença da água, quanto maior o teor de água maior será a viscosidade do petróleo, tornando o fluido mais resistente ao transporte pelas tubulações, aumentando desta forma os custos do processo, uma vez que a água é transportada juntamente com o óleo. Da mesma forma, se a água produzida, a qual geralmente contém sais dissolvidos e outros compostos indesejáveis no petróleo,

como sedimentos, não for removida durante o processamento primário do petróleo, podem ocorrer problemas nas unidades de produção e refino, tais como corrosão dos equipamentos e incrustações das tubulações.^{1,16-19,23}

2.2.1 Estabilidade das emulsões água/óleo

O tamanho das gotas formadas na fase dispersa são fatores fundamentais para a estabilização das emulsões. Quanto menor o diâmetro de gota, mais difícil torna-se a separação das fases de uma emulsão. Além disso, quando o valor de densidade do petróleo for muito próximo à densidade da água, o processo de separação da emulsão tende a ser mais difícil.²⁴⁻²⁶

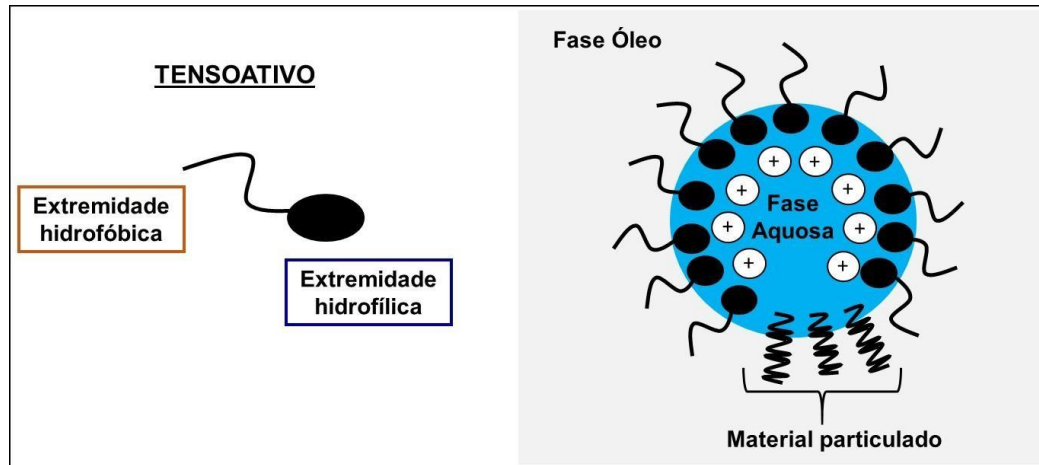
Além disso, sólidos inorgânicos, sais dissolvidos, asfaltenos e resinas têm um papel importante na estabilização das emulsões de petróleo, segundo relatos de diversos trabalhos encontrados na literatura.²⁷⁻³¹

Os asfaltenos são a fração do óleo considerada insolúvel em alcanos, mas solúvel em solventes aromáticos como, por exemplo, benzeno e tolueno. Estas estruturas possuem alto peso molecular e apresentam em sua constituição anéis aromáticos condensados, que podem estar combinados com cadeias alifáticas curtas. Os asfaltenos tendem a se depositar na interface água-óleo formando um filme rígido ao redor das gotas de água.^{32,33}

As resinas, por sua vez, possuem maior polaridade que os asfaltenos e apresentam na sua composição, além de heteroátomos, moléculas ligeiramente mais alifáticas do que a fração de asfaltenos e também possuem anéis aromáticos em menor quantidade.^{33,34}

Quando presentes nas emulsões de petróleo os surfactantes tendem a ficar aderidos ao redor das gotículas de água, formando um arranjo específico em que a fração hidrofílica do tensoativo interage com a fase aquosa enquanto que a extremidade hidrofóbica possui uma maior interação com a fase óleo. Na Figura 1 é possível observar um esquema dos agentes surfactantes ao redor da superfície da gota de água de uma emulsão. Deste modo, a coalescência das gotas de água é dificultada devido ao encapsulamento pelas moléculas de surfactante, formando emulsões mais estáveis.^{31,35,36}

Figura 1 - Moléculas de surfactante, e sua estrutura, posicionadas na interface água-óleo em uma emulsão de petróleo do tipo A/O.



Fonte: Adaptado de Lee, R.F.¹⁴

Em um trabalho desenvolvido por Ghannam³⁵, foi investigado o efeito do cloreto de sódio sobre a estabilização das emulsões de petróleo na presença e na ausência de agentes surfactantes. Para isso, emulsões sintéticas foram preparadas através da adição de água salina no óleo bruto. Emulsões com teor de água de 10 e 50% na ausência de NaCl ou na presença de 0,1 e 5% de NaCl foram avaliadas. A estabilidade das emulsões sintéticas do tipo A/O foi avaliada a partir do volume de água separado após determinado período de tempo.³⁵ A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que emulsões mais estáveis foram obtidas na presença de 1% de surfactante e na maior concentração de sal avaliada (5%), em comparação com as emulsões contendo menor teor de surfactante. Adicionalmente, foi realizado outro experimento utilizando emulsões com 5% de NaCl na ausência de surfactante e foi verificado que, apesar de haver a presença de sal, em poucos minutos ocorreu a completa separação das fases água e óleo. Desta forma, os autores concluíram que o desempenho do surfactante para promover a estabilização é aumentado significativamente na presença de cloreto de sódio. Isto ocorre, possivelmente, devido ao efeito da adição de sal que aumenta a tensão superficial entre a água e o óleo, o que resulta no aumento da estabilidade da emulsão.³⁵

O teor de água na emulsão de petróleo e o tamanho das gotas formadas na

fase dispersa são fatores fundamentais para a estabilização das emulsões. Quanto maior o teor de água, mais viscosa se torna a emulsão e mais difícil se torna a etapa de decantação das gotas, da mesma forma, quanto menor o diâmetro de gota, menor será sua velocidade de sedimentação e mais difícil torna-se a separação das fases água-óleo da emulsão. O tamanho das gotas de água geradas está diretamente relacionado com a intensidade de cisalhamento a qual a emulsão foi formada.¹

Além disso, quando o valor de densidade do petróleo for muito próximo à densidade da água, o processo de separação da emulsão tende a ser mais difícil. O envelhecimento da emulsão também é outro fator determinante da estabilidade da emulsão, quanto maior o tempo para ela ser desestabilizada, mais emulsificantes naturais irão se depositar na interface e mais estável será a emulsão e tanto maior será a rigidez do filme interfacial.^{24,25} Por fim, conforme já mencionado, a presença de sedimentos no petróleo, juntamente com outros compostos naturais, contribui para o aumento da estabilidade da emulsão. Os materiais particulados tendem a se adsorver na interface água-óleo das gotas de água da emulsão dificultando a coalescência e a separação das fases.^{22,37}

2.2.2 Estabilidade das emulsões água/óleo na presença de sais e sedimentos

A presença de sólidos na interface água e óleo torna o filme interfacial mais rígido e, portanto, dificulta o seu rompimento e por consequência, a coalescência das gotas. Vários trabalhos relatam que a presença de materiais sólidos finamente divididos no petróleo são responsáveis pela estabilização das emulsões através da sua associação com asfaltenos e resinas, pois emulsões de petróleo contendo partículas inorgânicas combinadas com asfaltenos possuem maior estabilidade do que as emulsões que contém apenas asfaltenos como agentes surfactantes.^{28,29,38-41} Os autores Sullivam e Kilpatrick²⁸, demonstraram que sólidos inorgânicos encontrados no petróleo interagem com os asfaltenos aumentando a estabilidade das emulsões, devido a sua adsorção na estrutura dos agregados de asfaltenos e resinas. Devido a este fato foi observado que ocorre um aumento da rigidez do filme interfacial, formando emulsões mais estáveis. Porém, o aumento na estabilidade das emulsões causada por sólidos ocorre quando o tamanho da partícula sólida é suficientemente pequeno para a sua deposição no filme interfacial da gota e, assim, promover a adsorção dos asfaltenos e das resinas. Segundo os autores, a explicação para este

fato é que a diminuição do tamanho da partícula aumentaria a estabilidade da emulsão devido ao aumento das interações entre os asfaltenos e as partículas.²⁸

Adicionalmente, são inúmeros os trabalhos que demonstram a estabilidade de emulsões na presença de sais e sedimentos devido principalmente a interação destes sólidos com a interface das gotas da fase aquosa. Segundo estes trabalhos, a adsorção e permanência das partículas sólidas na interface óleo-água da emulsão forma uma camada densa de material em torno das gotas dispersas e, com isso, dificulta o fenômeno da coalescência das gotas de água presentes nas emulsões de petróleo.^{27,40-43}

Alguns trabalhos relatam o isolamento e caracterização dos materiais sólidos contidos em amostras de petróleo. A composição foi analisada através de diferentes métodos ^{4,14,29,37,44-46} e os resultados obtidos mostraram que os sólidos responsáveis pela estabilização das emulsões são constituídos, principalmente, de calcitas, ceras, asfaltenos e resinas. ^{29,44,45} Lee¹⁴, relata que, possivelmente, a maioria das partículas encontradas no petróleo são partículas de argila. Entretanto, outros estudos demonstraram que os sedimentos presentes no petróleo são compostos, principalmente, de cloreto de sódio na forma de esferas de sal e também, possivelmente, de sulfato de cálcio.^{4,46}

Desta forma, alguns autores relatam que as calcitas e os cristais de cera contribuem para a estabilidade da emulsão devido à adsorção destes colóides na interface água-óleo. Estes sólidos se adsorvem nos constituintes polares do óleo (asfaltenos e resinas) resultando na modificação da sua estrutura e polaridade.^{30,45}

Também, há trabalhos em que foram identificadas a presença de diversos tipos de partículas sólidas no petróleo, como partículas de sílica, argila, minerais (CaCO_3 , BaCO_3 , SrSO_4 , CaSO_4), produtos de corrosão (FeS , óxidos), entre outros. Quando incorporadas ao petróleo, estas partículas inorgânicas podem se agregar nos asfaltenos e nas resinas modificando sua estrutura.^{37,47,48}

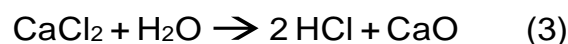
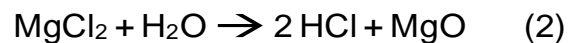
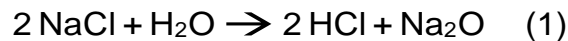
2.3 PROBLEMAS RELACIONADOS COM A PRESENÇA DE SAIS E SEDIMENTOS EM PETRÓLEO

Devido a presença de água e sedimentos nas emulsões de petróleo, a corrosão sempre foi um dos maiores desafios nas refinarias. Isso se deve à presença de compostos potencialmente corrosivos, como sais de cloreto, por

exemplo. Mesmo em baixas concentrações, os sais podem causar diversos danos nas refinarias. O teor de sal é definido como a quantidade de cloreto de sódio (NaCl) presente no petróleo e derivados. Geralmente, a concentração máxima é 570 mg L⁻¹ de sal no óleo durante a sua produção, e de no máximo, 5 mg L⁻¹ para a sua utilização na refinaria. Com relação ao BS&W (do inglês, *basic solids and water*), os limites não devem ser superiores a 1%.^{10,49}

A corrosão devido a presença de água e sais é gerada devido a decomposição térmica de sais de cloreto depositados nas tubulações, os quais podem formar ácido clorídrico, responsável pela corrosão nos equipamentos de destilação. Normalmente, o sal presente está dissolvido na água e pode ser removido através do processo de dessalgação, sendo que a concentração de sal no petróleo é bastante variável e resulta, principalmente, da origem do campo petrolífero.

Quando a água presente no petróleo é submetida ao aquecimento, gera vapor de água, que provoca a hidrólise dos sais presentes, formando produtos ácidos que podem causar a corrosão das torres de refino. Equações de hidrólise de alguns dos principais sais presentes no petróleo são mostradas abaixo.^{10,50}



A fim de evitar os prejuízos causados pela corrosão devido a presença do ácido clorídrico, na maioria dos casos, torna-se necessário a injeção de compostos alcalinos, como a amônia. Entretanto, quando a amônia é utilizada, esta pode reagir com o HCl, produzindo depósitos sólidos de NH₄Cl, gerando a obstrução dos equipamentos. Para minimizar esse problema, é necessário que seja feita uma lavagem com água para prevenir a formação de NH₄Cl.⁵¹⁻⁵³ Um fator que pode acentuar ainda mais o processo corrosivo é a presença de compostos de enxofre junto ao ácido clorídrico, que pode levar à ocorrência de reações de oxirredução entre esses compostos.⁵⁴

Outro problema relacionado à presença de água e sais no petróleo é a incrustação dos dutos que podem causar um bloqueio nas unidades trocadoras de calor devido a formação de depósitos salinos. Por consequência a obstrução das

unidades trocadoras de calor dificulta o aquecimento do petróleo, reduzindo a eficiência térmica e aumentando o consumo de energia para manter o aquecimento dos fornos, bem como, a obstrução dos dutos pode causar danos ambientais caso haja o rompimento dos dutos.²³

Deste modo, tendo em vista os problemas gerados a partir da presença de água e sais, a remoção de sal é feita a partir do tratamento primário do petróleo logo após a etapa de prospecção, que consiste no primeiro conjunto de processos aplicados ao óleo logo após a sua extração do poço. Neste tratamento é feita a adição de água e aquecimento de 90 a 150 °C. Nesta etapa, o sal é dissolvido na água adicionada e após, a fase óleo e a fase água são separadas pela adição de agentes químicos que atuam para quebrar a emulsão formada ou, então, pela passagem da emulsão por um campo elétrico para promover a coalescência das gotas de água.⁵⁵

De acordo com relatório técnico publicado pela Associação Nacional de Engenharia de corrosão (NACE), o cloreto, geralmente, está presente na forma inorgânica e suas espécies são conhecidas como formas “extraíveis” de cloreto. Contudo, algumas refinarias tem reportado problemas de corrosão que estão associados aos chamados cloretos “não extraíveis”.⁵⁶ Segundo o relatório da NACE, as formas “não extraíveis” de cloreto são as que não migram para a água emulsionada no petróleo e não são extraídas nos processos de dessalinização utilizados na refinaria. Uma das formas destes cloretos “não extraíveis” é a orgânica, que apresentam pelo menos um átomo de cloro ligado na cadeia carbônica. Esta ligação, geralmente, não é facilmente quebrada, mas nas condições empregadas nas refinarias pode sofrer hidrólise, produzindo HCl. A ocorrência de cloretos orgânicos no petróleo está relacionada à utilização de solventes de limpeza empregados nos campos de produção (por exemplo, tetracloreto de carbono e 1,1,1-tricloroetileno). Adicionalmente, solventes organo-clorados são utilizados em diversas aplicações tais como, biocidas e fluído de perfuração. O método para a determinação do cloreto “não extraível” recomenda que o petróleo seja inicialmente extraído com água (para a remoção das espécies extraíveis) e, em seguida, o mesmo petróleo, é analisado pelo método de combustão seguido da determinação por micro-coulometria, para obter então o conteúdo de cloreto “não extraível”.⁵⁶

Neste contexto, recentemente, Wu e colaboradores⁵⁷ demonstraram que alguns petróleos têm em sua composição, quantidade considerável de cloro na forma orgânica. No trabalho desenvolvido, um petróleo chinês e seus destilados (Beijing

Yanshan Company, Sinopec, China) foram caracterizados e 43% do cloro ($4,42 \text{ mg L}^{-1}$) estava na forma orgânica e $5,87 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro estava na forma inorgânica. A determinação de cloro total foi feita empregando a combustão prévia da amostra, seguida da determinação microcoulométrica (norma GB/T 260-77/88). A determinação de cloro na forma inorgânica foi feita de acordo com a norma chinesa (SY/T 0536-94), da qual os autores não disponibilizaram as informações completas, mas, acredita-se que seja equivalente a ASTM D 6470. O cloro na forma orgânica por sua vez, foi determinado por cromatografia a gás com detector por captura de elétrons. De acordo com os autores, as espécies orgânicas concentraram-se principalmente nos 21 derivados obtidos com temperaturas de ebulição inferior a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. As sete principais espécies organocloradas encontradas nos destilados do petróleo analisado foram o tetracloreto de carbono, tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,2,3-tricloropropeno; 1,1,2,2-tetracloroetano; 1,1,1,3-tetracloropropano e hexacloroetano.⁵⁷

Deste modo, tendo em vista as diversas consequências resultantes da presença de sais, principalmente associados ao cloreto, e da diversificada composição do petróleo do pré-sal, a determinação do teor de sal e sedimentos, bem como, de metais alcalinos e alcalino-terrosos no petróleo são parâmetros de fundamental importância.

2.4 METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO

As principais normas oficiais utilizadas para quantificar cloretos na matriz de petróleo e derivados são as normas ASTM D 6470⁵⁸ e a ASTM D 3230⁵⁹. Contudo, a metodologia mais empregada é a norma ASTM D 6470⁵⁸ que propõe a extração do sal presente no petróleo com mistura de solventes orgânicos e água. Neste método, uma massa de aproximadamente 40 g de petróleo é previamente solubilizada em xileno, aquecida à ebulição e com a adição de isopropanol e acetona. Após a separação das fases, a fase aquosa é recolhida e a concentração de cloreto é determinada por titulação potenciométrica. O limite de detecção da técnica é de 2 mg kg^{-1} . Contudo, a norma ASTM D 6470 apresenta uma série de problemas, dentre os quais se destacam a possibilidade de contaminação durante a execução do procedimento e pelos solventes utilizados.

A segunda norma utilizada para determinação de cloreto em petróleo estabelece que a condutividade do óleo está relacionada com a presença de sais de

sódio, magnésio e cálcio, principalmente na forma de cloreto. Neste método, é utilizado um volume de 10 mL de petróleo, previamente dissolvido em 15 mL de xileno, para a posterior determinação da condutividade.⁵⁹

Finalmente, tem se constado que a utilização das metodologias tradicionais não permite a determinação das espécies de cloreto não dessalgáveis e muitas vezes os limites de detecção não são apropriados para a determinação deste contaminante presente no petróleo. Desta forma, novos métodos têm sido propostos para substituir as metodologias oficiais, de forma a minimizar a contaminação, melhorar os limites de detecção e quantificar as espécies de cloreto não dessalgáveis.

2.5 NORMAS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS EM PETRÓLEO

Geralmente os sedimentos contidos no petróleo são formados por minerais inorgânicos provenientes das etapas de produção ou perfuração. Estes sólidos podem causar danos nos equipamentos ou oleodutos utilizados para o transporte do óleo. Tendo em vista todos os problemas causados nas refinarias devido a presença de água, sais e sedimentos e visando atender aos requisitos de exportação do gás e do óleo, existem normas oficiais para a determinação do teor de sedimentos em amostras de petróleo.^{1,5,60}

As principais normas utilizadas para a determinação do teor de sedimentos são a ASTM D 4807⁵ e a ASTM D 473⁶⁰. De acordo com a norma ASTM D 4807, sedimentos são considerados como qualquer fração insolúvel em tolueno que fique retida na superfície da membrana de filtração de 0,45 µm. Para efeito de padronização, no presente trabalho, todas as espécies salinas retidas na membrana serão consideradas como sedimentos. Contudo, trabalhos reportados na literatura têm mostrado que as condições experimentais empregadas na norma ASTM D 4807, tais como aquecimento e filtração sob vácuo, podem induzir a cristalização de espécies salinas que estejam solúveis nas emulsões de petróleo.^{4,46}

De acordo com esta norma, na primeira etapa tem-se a solubilização de 10 g de petróleo em 50 mL de tolueno, com o aquecimento da mistura até 90°C, seguido do processo de filtração a vácuo (-80 kPa) através de membrana de nylon com porosidade de 0,45 µm. O teor de sedimentos é calculado a partir da diferença de massa da membrana antes e após a filtração. Por uma limitação na área superficial

da membrana, considera-se o limite máximo de concentração de sedimentos adequado a aplicação desta norma de 0,15% (m/m). Para petróleos com concentração superior a 0,15% deve-se utilizar massas de petróleo menores do que 10 g.⁵

Já a segunda norma, a ASTM D 473 trata da determinação do teor de sedimentos pelo método de extração com tolueno. Nesta metodologia, 10 g de amostra são submetidos a extração com cerca de 200 mL de tolueno aquecido durante 30 minutos. Esta norma é mais indicada para petróleos com concentrações mais elevadas de sedimentos (0,01 a 0,4%, permitindo teores ainda maiores). Utilizando um aparato de filtração, similar a um dedal, de material refratário, com tamanho de poro de 20 a 30 μm , 25 cm de diâmetro e 470 mm de altura, sendo desconsiderados os sólidos de tamanho inferior.⁶⁰

Também é utilizada para a determinação do teor de sedimentos e água a norma ASTM D 4007, que consiste no método de centrifugação. Nesta metodologia, 50 mL de óleo cru e 50 mL de tolueno saturado com água são transferidos para tubos cônicos e graduados e posteriormente para centrífuga. Posteriormente são adicionados 0,2 mL de solução de desemulsificante, os tubos são tampados e então manualmente homogeneizados (aproximadamente dez vezes) para garantir que o óleo e o solvente estejam uniformemente misturados. Os tubos são submetidos a centrifugação por cerca de 10 min. A temperatura da amostra durante todo o procedimento de centrifugação deve ser mantida a aproximadamente 60 °C. Após a centrifugação, o volume da camada de água e sedimentos de maior densidade no fundo do tubo é medido. Este método de centrifugação para a determinação de água e sedimentos em óleos crus não é totalmente satisfatório, pois a quantidade de água detectada é quase sempre menor do que a quantidade de água real.⁶¹

Com base nas metodologias mencionadas anteriormente para a determinação do teor de sedimentos, torna-se evidente a necessidade de um estudo mais aprofundado a respeito da aplicabilidade, principalmente da norma ASTM D 4807 para amostras de petróleo da camada pré-sal, em função da maior concentração de sais presentes nestas amostras. Também, é de suma importância, o conhecimento da composição dos sedimentos do petróleo no que diz respeito a concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos.

2.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM PETRÓLEO POR NORMAS OFICIAIS

Cloretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos estão entre os principais responsáveis por problemas relacionados a corrosão e incrustações nas refinarias. Para tanto, métodos para controle e monitoramento de suas quantidades tem se tornado cada vez mais importantes para contribuir no processo de remoção desses elementos do petróleo.⁵⁶ A determinação desses elementos no petróleo, principalmente quando presentes em baixas concentrações, é um grande desafio, devido ao risco de contaminação durante a análise. Como consequência, são necessárias técnicas suficientemente sensíveis e robustas, bem como métodos de preparo de amostra que permitam a menor manipulação possível da amostra para contornar problemas relacionados à contaminação, garantindo a obtenção de resultados precisos e exatos.⁶²

Uma das formas mais comumente empregada para a determinação destes metais no petróleo é a decomposição da amostra empregando ácidos concentrados e posterior determinação por técnicas espectrométricas, como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). As normas vigentes para a determinação de metais em petróleo são a ASTM D 5863⁶³ e a ASTM D 7691⁶⁴. A norma ASTM D 5863 sugere dois procedimentos para a quantificação de Ni, V, Fe e Na. O primeiro consiste na decomposição prévia da amostra com H₂SO₄ concentrado, seguida da eliminação total da matriz em forno tipo mufla, na presença de oxigênio. O resíduo inorgânico resultante deve ser solubilizado com HNO₃ e a determinação feita por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). O segundo procedimento consiste da solubilização da amostra em solvente orgânico, seguida da determinação dos metais por espectrometria atômica. Contudo, a própria norma não recomenda o uso deste procedimento para a determinação de Na, uma vez que os sais deste elemento podem não ser solubilizados adequadamente no solvente orgânico, prejudicando a exatidão dos resultados.⁶³ A ASTM D 7691 por sua vez, recomendada a determinação multielementar, sendo que este método consiste da solubilização da amostra em solvente orgânico, adição de padrão interno e determinação de metais por ICP OES. Neste sentido, alguns cuidados adicionais devem ser observados no que diz respeito a carga orgânica introduzida no plasma a fim de assegurar a exatidão e precisão dos resultados.⁶⁴ As técnicas de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de absorção

atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR-CS-GF AAS) e F AAS têm sido utilizadas para determinação elementar em amostras de petróleo.^{62,65} Destaque especial deve ser dado a GF AAS devido a sua relativa elevada sensibilidade, possibilidade de introdução da amostra de petróleo sem preparo prévio, facilidade operacional e capacidade de eliminação da matriz da amostra, uma vez que na maioria dos casos, esta é eliminada durante a etapa de pirólise.⁶⁵⁻⁶⁸ Contudo, cuidados especiais devem ser tomados na determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por GF AAS em função da elevada sensibilidade destes elementos e possibilidade de formação de carbetos estáveis com a consequente diminuição da sensibilidade.⁶⁹⁻⁷¹

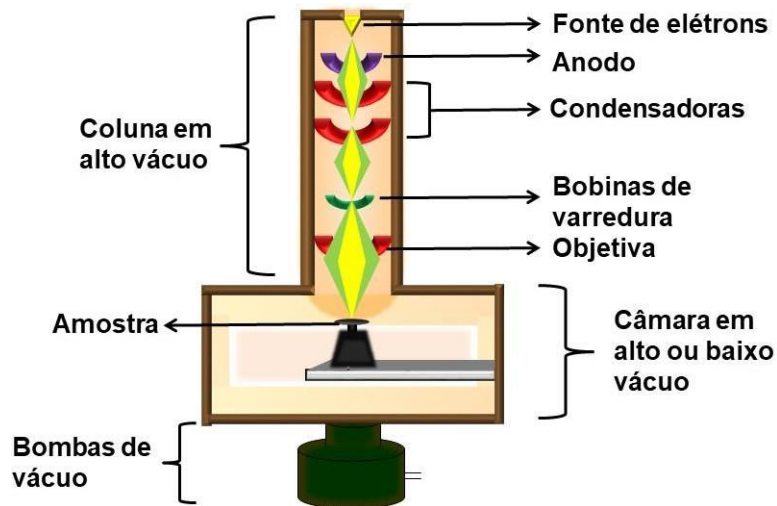
2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que tem sido amplamente utilizada na rotina de análise microestrutural de diversos tipos de materiais. A possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que contribuem para o amplo uso desta técnica. É muito importante principalmente nas áreas da química, geologia, biologia, odontologia, farmácia, engenharia, metalurgia, física e medicina.⁷²⁻⁷⁴

A grande vantagem da MEV em relação a microscopia óptica é sua elevada resolução podendo identificar objetos da ordem de 1 nm. Enquanto que no microscópio ótico a resolução máxima é de proximadamente 0,5 μm .⁷²⁻⁷⁴

O microscópio eletrônico de varredura, conforme pode ser visto na Figura 2, é constituído basicamente por uma coluna óptico-eletrônica mantida sob alto vácuo (fonte de elétrons, ânodo, lentes e bobinas de varredura), por uma câmara de amostragem que pode tanto estar em alto vácuo como também a pressão variável. E finalmente, composto por um sistema de detectores e de formação da imagem.⁷²⁻⁷⁴

Figura 2 - Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Adaptado de Zeiss.⁶

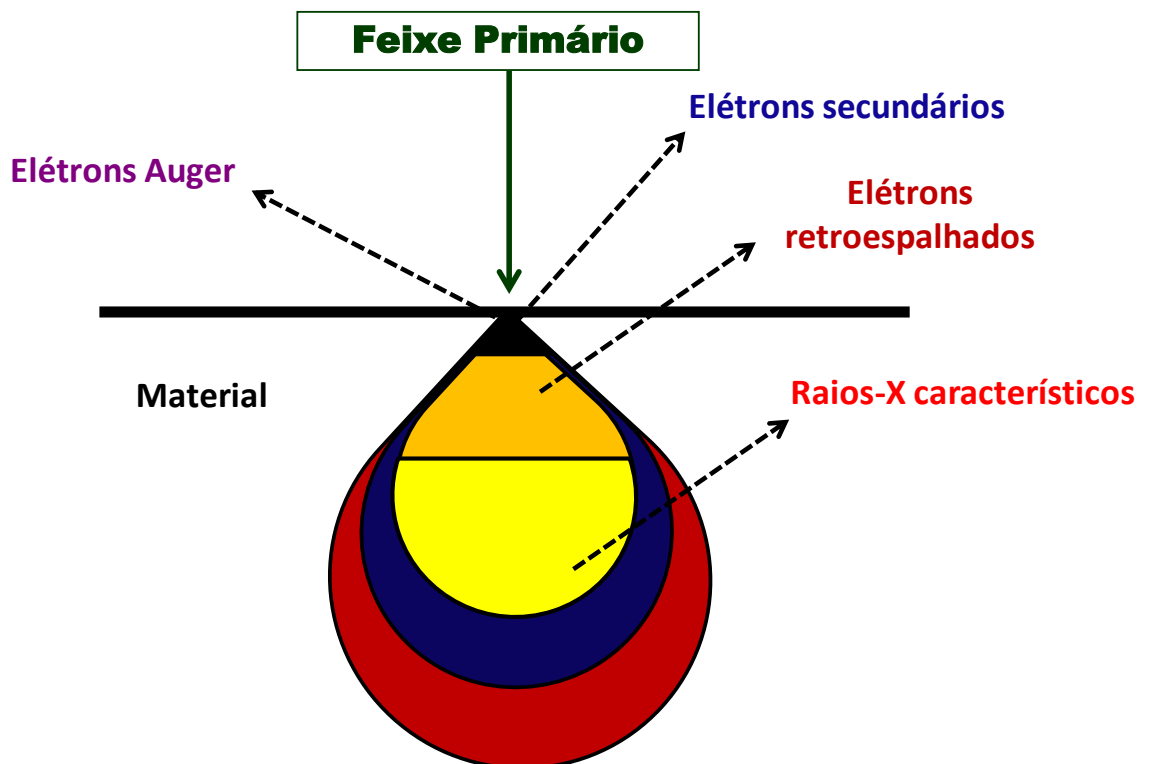
A fonte de elétrons é usada para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico tem a redução do seu diâmetro por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.⁷²⁻⁷⁴

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar uma determinada área da superfície de uma amostra. Como fonte de elétrons, a maioria dos instrumentos usa um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é então acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo, incidindo a superfície da amostra. O feixe que incide na amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo, gerando desta forma, a imagem desejada.⁷²⁻⁷⁴

A partir do momento em que o feixe primário de elétrons incide na superfície da amostra, são gerados uma diversidade de sinais de diferentes intensidades de energia. Os quais constituem um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme pode ser observado na Figura 3. Neste volume, os elétrons e as ondas

eletromagnéticas produzidas são utilizadas para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. A profundidade de penetração do feixe de elétrons em um material é na ordem de 1 a 20 μm de profundidade.⁷²⁻⁷⁴

Figura 3 - Representação esquemática dos sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra.



Fonte: Adaptado de Zeiss.⁶

Conforme já comentado, a profundidade de penetração dos elétrons depende da composição do material, quanto maior o número atômico do material menor será a profundidade de penetração do feixe. Da mesma forma, a energia do feixe de elétrons tem relação direta com a profundidade de penetração, quanto maior a energia, maior a interação com a amostra. Posteriormente, estes sinais gerados são coletados por detectores específicos.⁷²⁻⁷⁵

Dentre os principais detectores utilizados em microscopia eletrônica de varredura, destacam-se os detectores de elétrons secundários (SE, do inglês

secondary electrons), que capturam os elétrons secundários refletidos da superfície das amostras, formando imagens de topografia. Detectores de elétrons retroespalhados (backscattered), que fornecem imagens de contraste, sendo que elementos químicos de maior massa atômica geram imagens mais claras, enquanto que elementos de menor massa atômica geram imagens mais escuras, não há a formação de imagens de topografia se não associados a um detector SE. Os detectores de EDS-raios-X (EDS-raios-X, do inglês Energy - dispersive X-ray spectrometer), que geram espectros de energia de característica representativa dos elementos químicos, bem como, permitem o mapeamento de distribuição elementar na área observada. Além da análise qualitativa, os detectores de EDS permitem a análise quantitativa dos elementos, desde que seja feito o preparo adequado da amostra e a calibração do detector.⁷⁶

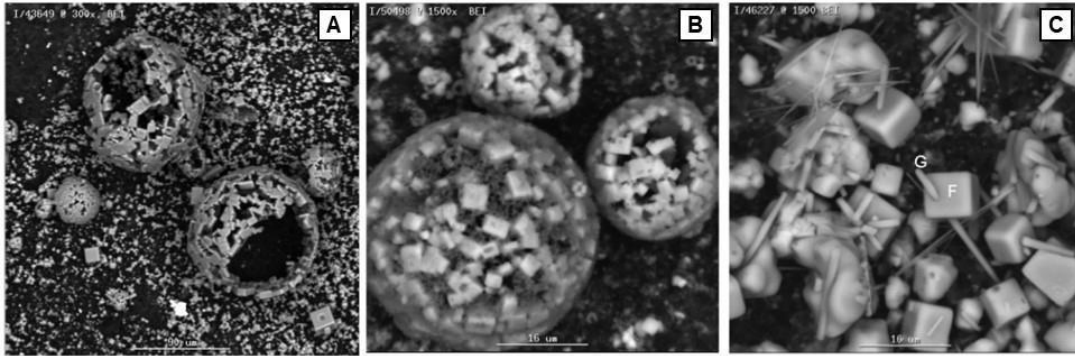
Com o advento da tecnologia, os microscópios eletrônicos de varredura estão em constante aprimoramento, permitindo significativa melhora na resolução e por consequência, qualidade das imagens. Deste modo, destaca-se o desenvolvimento de microscópios do tipo FEG. As principais vantagens do microscópio do tipo FEG em relação ao microscópio com LaB_6 diz respeito a: (i) maior vácuo, enquanto que no microscópio eletrônico convencional o vácuo na coluna atinge a ordem de 10^{-6} mbar o FEG requer vácuo na ordem de 10^{-9} mbar; (ii) aberturas, o convencional possui 3 aberturas de forma manual, o FEG possui 7 aberturas com mudanças eletrônicas mantendo o foco constante; (iii) filamento, microscópio convencional possui um filamento de tungstênio com uma ponta em torno de 100 μm , o hexaboreto de lantânio (LaB_6) em torno de 10-20 μm , já o filamento do FEG trata-se de um monocristal de tungstênio recoberto com óxido de zircônio, ou seja, com uma ponta de 100 nm, centralizando toda a energia emitida em um ponto mais específico, e juntamente com todas as demais características permite atingir imagens em alta resolução utilizando baixas tensões, sendo ideais para amostras sensíveis ao feixe evitando possível aquecimento ou degradação da área analisada, além de gerar mais brilho, contraste e sinal emitido pela amostra.^{72,74}

É importante destacar, que nos últimos anos foram desenvolvidos microscópios eletrônicos de varredura que permitem trabalhar em condições de pressão (vácuo) variável, não necessitando apenas do modo de alto vácuo para obter imagens. Como grande vantagem deste modo de operação se destaca a possibilidade de obtenção de imagens de amostras hidratadas e fracamente

condutoras eletricamente. Isto se deve a passagem de um fluxo de gás inerte (geralmente nitrogênio, pressão de 133 a 1596 Pa) no interior da câmara que tem a capacidade de neutralizar as cargas dos elétrons que por ventura se depositariam na superfície da amostra impossibilitando a geração de imagens com boa qualidade.⁶

Na literatura são poucos os trabalhos existentes que utilizam a MEV para a identificação de sedimentos em petróleo. Num destes trabalhos, um microscópio eletrônico de varredura foi utilizado por Cloud e colaboradores⁴ para caracterização dos sólidos de emulsões provenientes de diferentes campos petrolíferos. A fim de isolar os sedimentos a serem caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, os autores utilizaram o procedimento recomendado pela norma ASTM D 4807 para a determinação de sedimentos em emulsões de petróleo. Além da caracterização dos sedimentos por microscopia os autores utilizaram a espectrometria de energia dispersiva de raios-X para análise elementar. Na Figura 4 é possível observar as imagens obtidas das esferas de sal encontradas em diferentes emulsões reais de petróleo utilizando detector de elétrons secundários. Para a obtenção das imagens todas as amostras foram obtidas utilizando o modo de alto vácuo e uma tensão de excitação do feixe de elétrons de 20 keV. Antes da obtenção das imagens, cada membrana foi recoberta com a evaporação de uma fina camada de grafite. Para a análise EDS-raios-X foi utilizada uma energia maior do feixe de elétrons a fim de aumentar os dados coletados para a análise elementar. Para um estudo mais detalhado da composição elementar a partir de imagens foi utilizado um detector de elétrons retroespalhados (backscatter) no modo de contraste de número atômico.⁴

Figura 4 - Imagens das “esferas salinas” (A e B) e “cubos e bastões” (C) obtidas de diferentes emulsões reais do tipo A/O. (A) Sólidos finamente divididos.



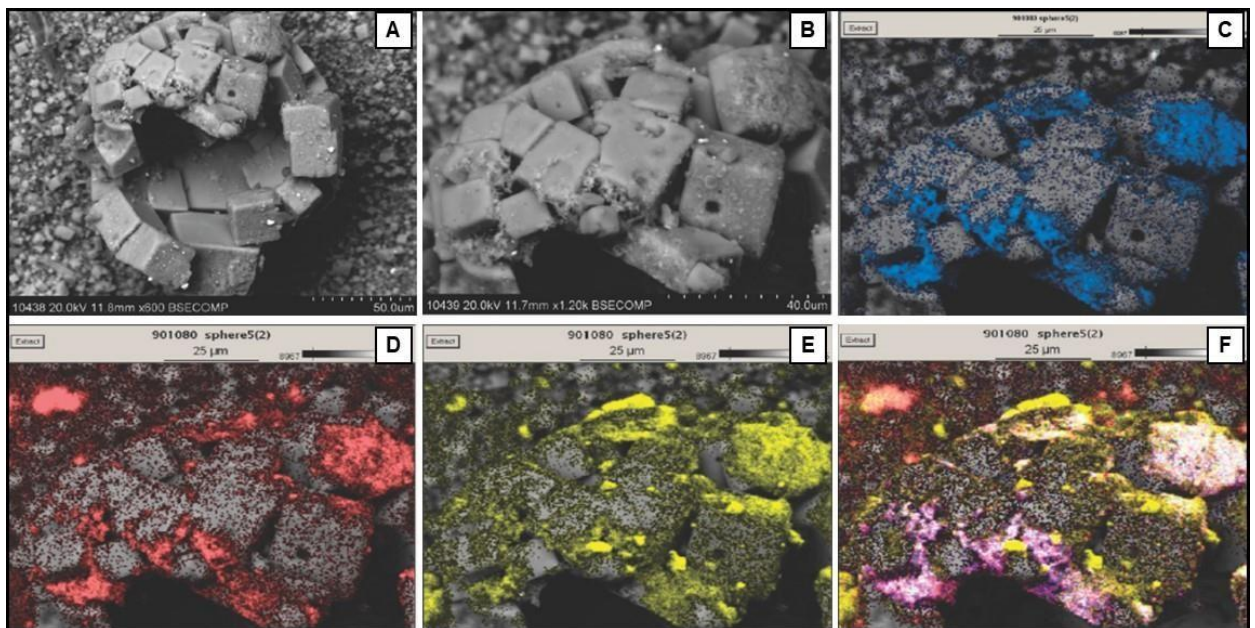
Fonte: Adaptado de Cloud, R. W. et al.⁴

A partir das imagens que foram obtidas é possível observar estruturas inorgânicas as quais foram chamadas de "esferas de sal" e, segundo os autores, estas estruturas, uma vez existentes, parecem ser formadas a partir de gotas de água da emulsão. Além do mais, a caracterização destas partículas sólidas por Cloud et al.⁴ utilizando a espectrometria dispersiva de raios-X revelou a presença de compostos de cálcio e enxofre nos materiais finamente divididos, indicando a possível presença de sulfato de cálcio nos sedimentos de petróleo.^{4,46} Também, foram identificados a presença de sólidos em formato de cubos individuais formados de cloro e sódio e sedimentos em forma de bastões finos de sulfato de cálcio. Estes bastões, segundo os autores, parecem ter sido solidificados primeiro, seguidos pelo encapsulamento de cubos de cloreto de sódio.⁴

Em um segundo trabalho, desenvolvido por Richard e colaboradores⁴⁶ os autores utilizaram, também, um microscópio eletrônico de varredura para fazer a caracterização de espécies salinas em amostras de petróleo. Além das imagens para obter informações a respeito da morfologia dos sedimentos foi, feita a análise composicional a partir do mapeamento digital composicional. Para o isolamento dos sedimentos que foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, os autores seguiram o procedimento recomendado pela norma ASTM D 4807 para a determinação de sedimentos em emulsões de petróleo. A fim de fornecer a condutividade necessária da amostra para as análises, uma fina camada de grafite foi evaporada em cada membrana antes de cada análise. Todas as amostras foram então examinadas em condições normais de alto vácuo. As imagens foram obtidas utilizando

uma tensão de excitação do feixe de elétrons de 20 keV. Para a análise de composição por EDS, uma energia maior de extração do feixe de elétrons foi utilizada para aumentar a intensidade do sinal capturado pelo detector. Na Figura 5 é possível observar as imagens obtidas a partir da utilização do detector de elétrons secundários para a formação da imagem e posteriormente as imagens obtidas a partir do mapeamento digital de composição.⁴⁶

Figura 5 - Imagens do mapeamento digital da composição dos sedimentos das amostras de petróleo estudadas (A) imagem dos sedimentos com menor magnificação (500x); (B) região selecionada para o mapeamento com maior magnificação (1200x); (C) sólidos compostos por estrôncio; (D) sólidos compostos por enxofre; (E) sólidos compostos por oxigênio e (F) sobreposição dos elementos detectados anteriormente.



Fonte: Adaptado de Cloud, R. W. et al.⁴⁶

Segundo os autores, a partir da imagem da Figura 5 é possível observar as composições dos sedimentos que foram isolados (A e B), na maioria dos casos, níveis elevados de estrôncio (C) representado pela cor azul, enxofre representado pela cor rosa (D) e oxigênio (E) representado pela cor amarela são evidentes a partir do mapeamento. Possivelmente estes sólidos são compostos por sulfato de bário, carbonato de cálcio e sulfato de estrôncio. Uma imagem da sobreposição dos três elementos também é mostrada (F), onde as regiões mais claras e levemente coloridas

indicam uma associação composicional para os três elementos. Devido a utilização de grafite para o recobrimento da amostra e da composição do meio filtrante, o teor de carbono não pode ser quantificado. Mesmo que as imagens composicionais sejam bastante conclusivas, os autores questionam o fato de observar apenas SrSO_4 e não BaSO_4 , pois geralmente é observada a presença de BaSO_4 como espécies predominantes do resultado da solubilidade extremamente baixa do sal de barita. Para finalizar, foi verificada que as esferas salinas não são estáveis à umidade durante períodos de tempo prolongados.⁴⁶

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os equipamentos, os reagentes, os materiais e as amostras de petróleo utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho, bem como a descrição dos procedimentos aplicados no tratamento das amostras.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 Determinação do teor de água, densidade e °API

A determinação do teor de água foi feita segundo a norma ASTM D 4377⁷⁷, utilizando um titulador automático (modelo 836 Titrand, Metrohm, Suíça) equipado com módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm, Suíça) e eletrodo de platina (modelo 8.109.1306, Metrohm). Para a solubilização das amostras no copo de titulação, foi utilizada uma mistura 3:1 de tolueno (Mallinckrodt, Irlanda) e metanol (Vetec, Brasil). Também foi utilizado o reagente comercial Hydranal[®] (Composite 5, Sigma-Aldrich, EUA) como titulante na titulação de Karl Fischer. A densidade e o °API das amostras foram determinados utilizando um densímetro Stabinger (modelo DMA 4500m, Anton Paar, Áustria).

3.1.2 Determinação do teor de sedimentos

O teor de sedimentos foi determinado seguindo a norma ASTM D 4807⁵. Para isto, foi utilizado um sistema de filtração a vácuo (Figura 6) equipado com um kitassato de vidro, funil de vidro sinterizado, bomba de vácuo (modelo WP6 111560, Millipore, EUA) e membranas de nylon com porosidades de 0,10, 0,22 e 0,45 µm (SorblinTecnologie, Brasil). As amostras e membranas foram pesadas em uma balança analítica (modelo AY 220, com resolução de 0,1 mg, Shimadzu, Japão). As membranas foram secas em estufa a 105 °C (Nova Ética, Brasil). Para o aquecimento das amostras, bem como dos solventes, foi utilizada uma chapa de aquecimento (VELP Scientifica, Itália).

Figura 6 - Sistema utilizado para determinação do teor de sedimentos nas amostras de petróleo.



Fonte: arquivo pessoal do autor

3.1.3 Caracterização dos sedimentos por microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização dos sedimentos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo Sigma 300 VP (Carl Zeiss, Inglaterra) com filamento de emissão por campo (FEG - Field Emission Gun) do tipo Schotky (filamento de tungstênio recoberto com óxido de zircônio), equipado com coluna Gemini (Carl Zeiss, Inglaterra).

Este equipamento permite a análise em alta resolução (modo alto vácuo – 1×10^{-9} bar), podendo atingir resolução de até 1 nm, conforme fabricante. Além disso, apresenta o diferencial de permitir a análise no modo de pressão variável (VP), que consiste na inserção de gás N_2 no compartimento da amostra, permitindo a variação da pressão parcial entre 1 e 133 Pa ($1 \text{ Pa} = 1 \times 10^{-5}$ bar), dependendo das características de cada amostra a ser analisada. No modo de pressão variável, o compartimento da amostra tem o vácuo reduzido (modo de pressão variável - 1×10^{-7} bar) devido à adição de N_2 . Quando as análises foram realizadas no modo de alto vácuo (HV), foram necessários testes iniciais com o recobrimento das membranas. Desta forma, elas foram recobertas com carbono e ouro utilizando o metalizador

(modelo Q 150R-ES Medium, Quorum Technologies, Inglaterra), fio de carbono (Quorum Technologies, Inglaterra) e disco de ouro (Quorum Technologies, Inglaterra). Cabe salientar que, também foram realizados experimentos sem o recobrimento das amostras, aplicando baixa energia do feixe de elétrons. As imagens foram obtidas com o uso do detector de elétrons secundários para pressão variável (VPSE) no modo VP, e o detector de elétrons secundários (SE) no modo de alto vácuo (HV). Adicionalmente, para avaliação composicional qualitativa dos sedimentos, foi utilizado o detector de EDS-raios-X (modelo Quantax 200-Z10, Bruker, Alemanha) equipado com janela de quartzo de 10 mm² e software ESPRIT.

3.1.4 Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleo

Para a determinação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, as amostras foram decompostas utilizando digestão por via úmida assistida por micro-ondas (MAWD) em sistema com câmara única de reação (SRC UltraWave®, Milestone, Itália) de aço inoxidável, revestida com uma câmara de PTFE (volume interno de 0,9 L). As decomposições foram feitas em frascos de quartzo, utilizando um rotor contendo 5 frascos, os quais suportam temperatura e pressão de, no máximo, 300 °C e 199 bar, respectivamente.

Além disso, como procedimento alternativo, foi feita a solubilização dos sedimentos retidos na superfície das membranas de nylon (após o processo de filtração seguindo a norma ASTM D 4807) em frascos de polipropileno utilizando água ultrapura como solvente. Os frascos de polipropileno contendo a membrana de nylon foram submetidos a agitação mecânica utilizando uma incubadora (modelo TE-420, Tecnal, Brasil) por aproximadamente uma hora.

A determinação dos metais e cloro, solubilizados da membrana de nylon contendo os sedimentos, foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (modelo Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Alemanha). Este espectrômetro é equipado com nebulizador pneumático do tipo cross-flow (Spectro Analytical Instruments), câmara de nebulização de duplo passo (Scott, Spectro Analytical Instruments) e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion, Austrália). As condições de operação do equipamento estão apresentadas na Tabela 2. Foram monitorados dois comprimentos de onda para cada metal a fim

de verificar possíveis interferências espectrais, escolhendo-se somente o mais sensível para expressar os resultados.

Tabela 2 - Condições operacionais utilizadas nas determinações de metais alcalinos e alcalino-terrosos e Cl por ICP OES.

Parâmetro	Condição
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1500
Vazão do gás principal (L min ⁻¹)	12
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,0
Vazão do gás nebulizador (L min ⁻¹)	1,0
Elemento	Comprimento de onda (nm)
Ba	455,403
Ca	393,366
Cl	134,724
Li	670,784
Mg	280,271
Na	589,592
Sr	407,771
K	766,490

3.2 MATERIAIS E REAGENTES

Em todos os experimentos, a água utilizada passou por um processo de destilação e posterior deionização em uma coluna de troca iônica e finalmente purificada por um sistema Milli-Q® (Millipore, EUA), possuindo assim uma resistividade final igual ou superior a 18,2 MΩ cm.

A curva de calibração para a determinação de metais (5 a 100 µg L⁻¹) foi preparada a partir de diluições sucessivas em água de uma solução estoque multielementar de 1000 mg L⁻¹ (Merck, Alemanha). Para verificação da exatidão da curva de calibração foram utilizados os materiais de referência certificados NIST 1640a (*Trace Elements in Natural Water*) e SLRS 5 (*River Water Certified Reference*

Material for Trace Metals). As filtrações das amostras foram feitas com o uso de tolueno com grau analítico (Mallinckrodt, Irlanda), para posterior determinação dos teores de sedimentos.

O HNO₃ (Merck, Alemanha) utilizado para a decomposição das amostras de petróleo, passa duas vezes por um processo de destilação abaixo do seu ponto de ebulição (em sistema de destilação de quartzo, modelo duoPUR, Milestone). Tolueno grau analítico (Mallinckrodt, Irlanda) foi usado para a solubilização das amostras de petróleo, previamente à determinação do teor de sedimentos.

Na técnica de ICP OES, o plasma foi gerado com o uso de gás argônio de alta pureza (99,998, Air Products, Brasil), também utilizado como gás de nebulização e gás auxiliar. Durante a etapa de decomposição do petróleo utilizando o sistema SRC a cavidade do sistema foi pressurizada à 40 bar com argônio (pureza 99,0%, White Martins, Brasil). Já para a técnica de microscopia no modo de pressão variável foi utilizado N₂ (99,999%, White Martins, Brasil).

3.3 AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram enviadas pelo CENPES. As determinações elementares e determinação do teor de sedimento foram feitas em um total de 16 amostras.

3.4 PROCEDIMENTO PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

3.4.1 Determinação da densidade e °API

A determinação da densidade e °API das amostras de petróleo foi feita de acordo com a norma ASTM D 5002.⁷⁸ Para tanto, uma alíquota da amostra de petróleo foi injetada, com auxílio de uma seringa, diretamente no equipamento, com a temperatura deste ajustada em 40 °C. O valor do °API das amostras foi calculado a partir dos resultados obtidos para densidade.

3.4.2 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água nas amostras de petróleo foi feita utilizando o método de Karl Fischer com titulação potenciométrica, conforme recomenda a norma ASTM D 4377.⁷⁷ Para a análise, uma massa conhecida de amostra foi introduzida, com o auxílio de uma seringa, no interior do copo de titulação, sendo dissolvida em uma mistura de tolueno e metanol na proporção de 3:1, respectivamente. Em seguida, a mistura foi titulada com o reagente comercial Hydranal Composite 5[®].

3.4.3 Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleo

As amostras de petróleo foram decompostas utilizando o sistema de micro-ondas com câmara única de reação assistida por radiação micro-ondas (MAWD-SRC), para posterior determinação de metais alcalinos (Li e Na), alcalino-terrosos (Ba, Ca, K, Mg e Sr) por ICP OES.

3.4.3.1 *Descontaminação dos materiais*

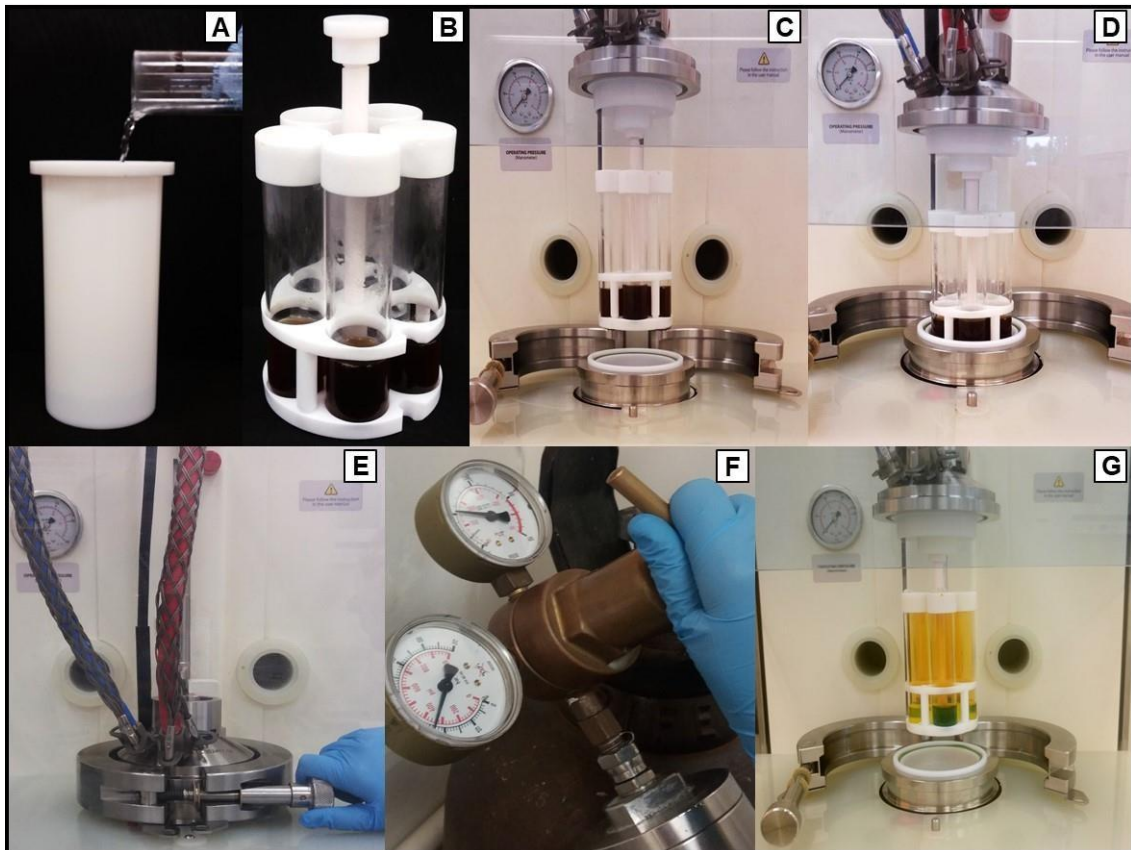
Foram feitas duas etapas de descontaminação antes do procedimento de decomposição: *i*) etapa de descontaminação com ácido, utilizando 6 mL de HNO₃ bidestilado e *ii*) etapa de descontaminação utilizando 6 mL de água. Para tal, o programa de irradiação consistiu em uma rampa de 15 min até 250 °C (1500 W), permanecendo por 10 min nesta temperatura, seguido de uma etapa de resfriamento. O sistema foi pressurizado com argônio a 25 bar.

3.4.3.2 *Decomposição assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação*

Antes de iniciar o procedimento de decomposição, as amostras foram homogeneizadas manualmente, por cerca de 3 min. Para a decomposição foi utilizado o sistema SRC com um rotor contendo 5 frascos de quartzo. Foram adicionados 500 mg de amostra em cada frasco, juntamente com 6 mL de HNO₃ bidestilado. Em seguida, foi feita uma etapa prévia de oxidação dos compostos

orgânicos mais facilmente oxidados, que consistiu no aquecimento das amostras em banho de aquecimento à 100 °C durante 1 h. Em seguida, as amostras foram inseridas na cavidade do forno de micro-ondas (contendo uma cuba com 130 mL de água e 5 mL de HNO₃ destilado) e o sistema foi pressurizado com argônio com pressão inicial de 40 bar. Na Figura 7 estão ilustradas as etapas do procedimento de digestão.

Figura 7 - Etapas envolvidas na decomposição das amostras de petróleo, utilizando o sistema de SRC. A) Frasco reacional de PTFE, com a adição de 130 mL de H₂O e 5 mL de HNO₃; B) Frascos de 40 mL de quartzo, com 500 mg de amostra e 6 mL de HNO₃; C) Frascos com as amostras são fixados no rotor; D) Introdução do rotor na cavidade; E) Fechamento manual e com trava de segurança; F) Pressurização do sistema com argônio (40 bar); G) Frascos com as amostras decompostas, após serem retirados da cavidade.



Fonte: arquivo pessoal do autor

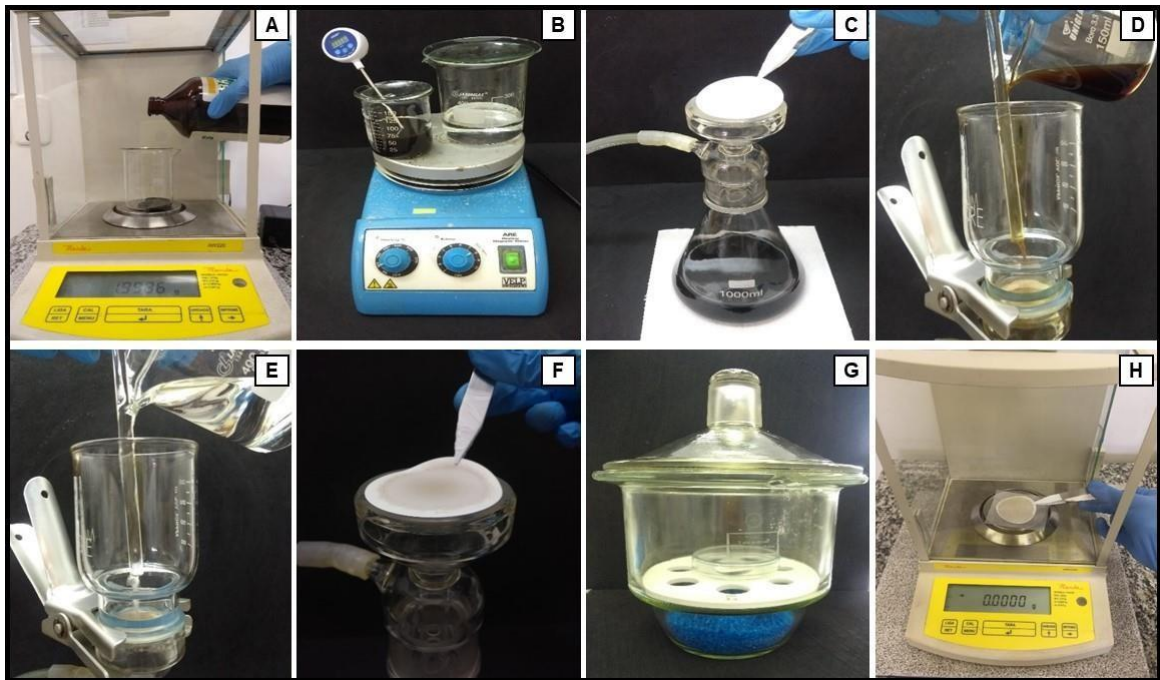
O programa de irradiação, consistiu de: (i) rampa de 5 min até 90 °C; (ii) rampa de 10 min até 110 °C, permanecendo por 5 min; (iii) rampa de 10 min até 120 °C; (iv) rampa de 10 min até 130 °C; (v) rampa de 20 min até 250 °C, permanecendo por 15 min e (vi) etapa de resfriamento. Por fim, as amostras decompostas foram

transferidas para frascos de polipropileno e avolumadas a 25 mL com H₂O.

3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS DE ACORDO COM A ASTM D 4807

Todas as amostras foram caracterizadas quanto ao teor de sedimentos, seguindo a norma ASTM D 4807 ⁵. Para isto, foram solubilizados, aproximadamente, 10 g de petróleo em 100 mL de tolueno e a mistura foi aquecida à 90 °C. As membranas de nylon de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro foram secas em estufa a 105 °C, durante 15 minutos, antes e após o procedimento de filtração. O teor de sedimentos foi calculado com base na diferença de massa da membrana antes e após a filtração e relacionado com a massa de amostra utilizada, sendo o resultado final expresso em porcentagem. Todo o procedimento foi realizado em duplicata. A Figura 8 ilustra as etapas envolvidas durante o procedimento para a determinação do teor de sedimentos.

Figura 8 - Etapas envolvidas na determinação do teor de sedimentos em petróleo. A) Pesagem do petróleo; B) Aquecimento da mistura de petróleo mais tolueno a 90 °C (100 mL); C) Posicionamento da membrana (previamente seca a 105 °C) no sistema de filtração; D) Filtração da mistura petróleo e tolueno (90 °C); E) Lavagem da membrana com tolueno à 90 °C; F) Remoção da membrana do sistema de filtração para secagem à 105 °C; G) Membrana é colocada no dessecador durante 15 min para resfriamento; H) Pesagem da massa final da membrana.



Fonte: arquivo pessoal do autor

Cabe salientar que para algumas amostras, a massa de petróleo utilizada na filtração foi inferior a massa preconizada pela norma (10 g), pois a quantidade do teor de sedimentos excedeu o valor máximo recomendado pela norma (0,15%).

3.5.1 Determinação do teor de sedimentos seguindo a ASTM D 4807 com modificações I, II e III.

Após o procedimento de filtração, conforme a norma ASTM D 4807, foram avaliadas três misturas de solventes: (I) 50% tolueno + 50% isopropanol, (II) 49,5% tolueno + 50% isopropanol + 0,5% H₂O e (III) lavagem da membrana com água após a filtração seguindo a norma ASTM D 4807. Nas condições I e II, foram realizadas

lavagens da superfície da membrana com as misturas aquecidas a aproximadamente 80 °C. Na condição III, foi avaliada a lavagem com água a 90 °C após a aplicação da norma ASTM D 4807. Após a filtração com cada uma das condições, a membrana foi seca e analisada por MEV.

Além dos estudos com diferentes solventes, também foram avaliadas membranas com diferentes porosidades (0,22 e 0,10 μm), além da membrana de 0,45 μm preconizada pela norma ASTM D 4807.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Após a determinação do teor de sedimentos, foi realizada a caracterização das espécies salinas quanto a sua morfologia e composição utilizando um microscópio eletrônico de varredura no modo pressão variável (VP) com fluxo interno de nitrogênio. Cabe destacar, que o modo VP possibilita a análise das amostras sem a necessidade de uma etapa de recobrimento das mesmas. As imagens foram obtidas utilizando um detector de elétrons secundários para pressão variável (VPSE) e em alto vácuo (SE). Além disso, foram obtidos espectros de raios-X através do detector de EDS acoplado ao MEV, sendo possível também a caracterização qualitativa das amostras quanto à sua composição. Para a análise dos sedimentos, a membrana foi previamente dividida em quatro quadrantes. Posteriormente, foi feita a varredura de cada quadrante individualmente, a fim de garantir um estudo representativo da distribuição dos sedimentos na superfície da membrana.

Inicialmente, foi verificada a necessidade do recobrimento das amostras quando utilizado o modo de alto vácuo para a obtenção das imagens. Previamente a análise, foi avaliada a necessidade do recobrimento das membranas com carbono ou ouro. As condições para o recobrimento estão detalhadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições operacionais do metalizador Q 150R-ES Medium (Quorum Technologies), para recobrimento das membranas com carbono e com ouro.

Recobrimento com Carbono	
Parâmetro	Valor
Corrente do pulso, A	52
Tempo do pulso, s	2
Número de pulsos	3
Intervalo entre pulsos, s	7
Recobrimento com Ouro	
Parâmetro	Valor
Corrente, mA	60
Tempo de deposição, s	20

Na Tabela 4 estão apresentadas as condições operacionais empregadas para a caracterização dos sedimentos, incluindo os parâmetros empregados quando utilizado o detector de EDS, para avaliação composicional qualitativa. É importante destacar que todas as análises por EDS foram feitas no modo VP.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para obtenção das imagens das superfícies das membranas contendo sedimentos e para a avaliação composicional por EDS.

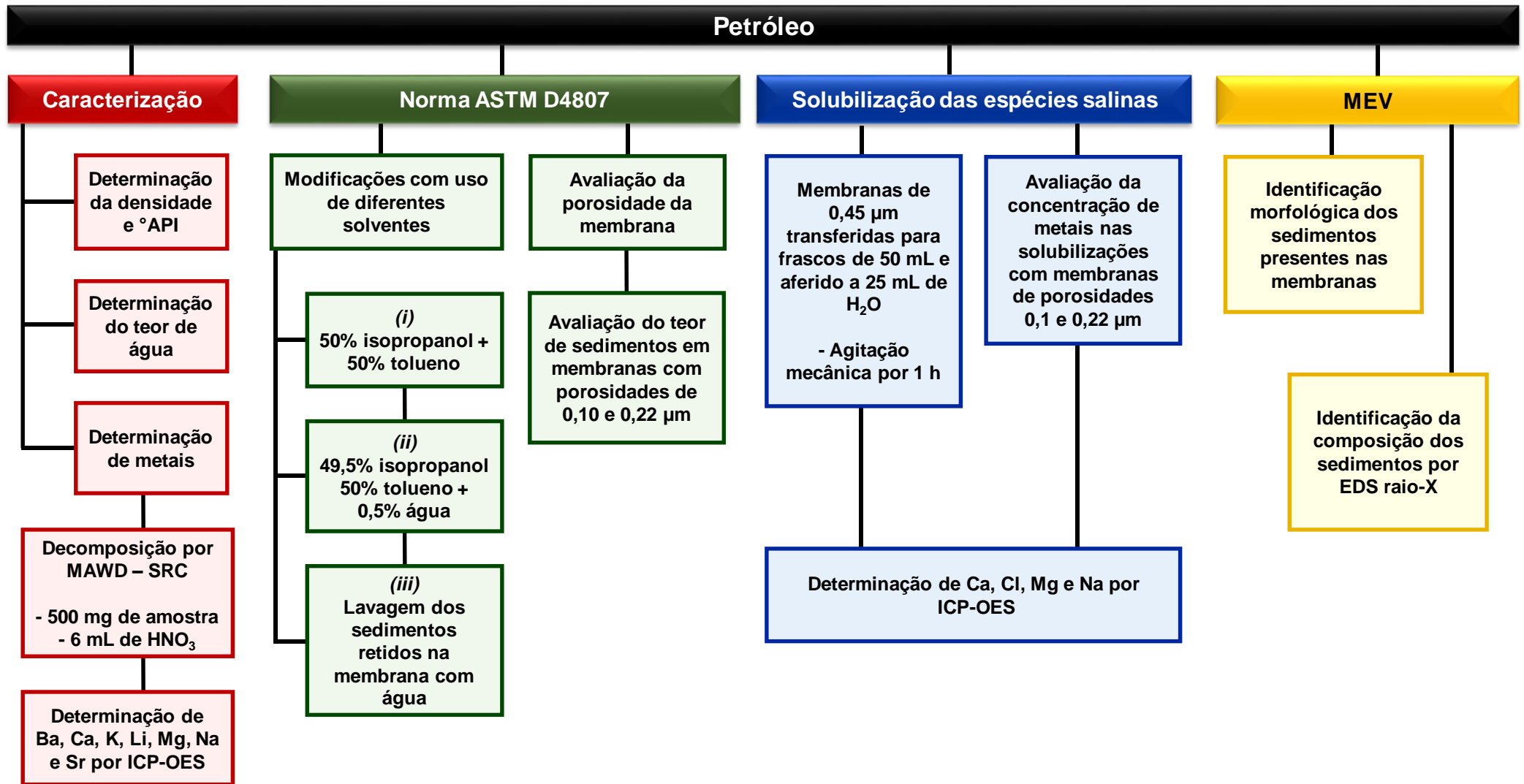
Parâmetro	Condição
Modo VP - Detector VPSE	
EHT, kV	≤ 10
Abertura, μm	30
Pressão de N ₂ , Pa	20 - 30
Distância de trabalho, mm	8
Modo VP - Detector EDS	
EHT, kV	15
Abertura, μm	60
Pressão de N ₂ , Pa	20 - 30
Distância de trabalho, mm	8
Modo HV - Detector SE	
EHT, kV	1,0
Abertura, μm	15
Recobrimento	Sem recobrimento
Distância de trabalho, mm	5

3.7 SOLUBILIZAÇÃO DAS ESPÉCIES SALINAS PRESENTES NOS SEDIMENTOS RETIDOS NA MEMBRANA DE NYLON

As amostras de petróleo foram solubilizadas em tolueno e filtradas, como descrito no item 3.5 dos Materiais e Métodos. Após a filtração, as membranas foram secas em estufa a 105 °C, por 20 min para remoção do resíduo de tolueno. Em seguida, foram transferidas para frascos de polipropileno de 50 mL, seguido da adição de 25 mL de água e agitação mecânica durante 1 h. As soluções foram quantificadas por ICP OES para determinação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos.

Na Figura 9 está apresentado um fluxograma que resume os procedimentos que foram utilizados para a avaliação do teor de sedimentos das amostras de petróleo, bem como para caracterização das amostras utilizadas neste trabalho.

Figura 9 - Fluxograma dos procedimentos e parâmetros avaliados.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, inicialmente serão apresentados os resultados de teor de água, densidade, °API e concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos que permitem a caracterização das amostras de petróleo utilizadas neste trabalho. Em seguida, discutir-se-ão os resultados obtidos após a realização do procedimento de determinação do teor de sedimentos segundo a norma ASTM D 4807. Além disso, serão apresentados os resultados obtidos a partir das modificações avaliadas para a norma ASTM D 4807, tais como a utilização de misturas de diferentes solventes e etapa adicional de lavagem da superfície das membranas com água. Por fim, serão apresentadas as microscopias com o estudo da morfologia dos sedimentos e a composição determinada utilizando microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios-X.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

Inicialmente, foram feitas as determinações do teor de água, densidade (40 °C) e °API que permitem uma caracterização prévia das emulsões de petróleo utilizadas no presente trabalho.

4.1.1 Determinação do teor de água, densidade e °API

As determinações do teor de água, densidade e °API foram feitas em todas as amostras que foram avaliadas quanto à caracterização dos sedimentos. Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos para a determinação do teor de água, densidade e °API. Também foi determinado o teor de água dos solventes utilizados na etapa de determinação do teor de sedimentos. Neste caso, os teores de água presentes no tolueno e isopropanol foram inferiores a 0,1%.

Tabela 5 - Resultados para a determinação do teor de água, densidade e °API nos petróleos utilizados neste trabalho (n=3).

Amostra	Teor de H ₂ O (%)	Densidade (g cm ⁻³)	°API
A	0,42 ± 0,01	0,87453 ± 0,00009	28,4 ± 0,1
B	0,57 ± 0,02	0,87277 ± 0,00016	29,2 ± 0,1
C	2,00 ± 0,02	0,86885 ± 0,00011	28,1 ± 0,2
D	8,22 ± 0,02	0,87635 ± 0,00360	26,0 ± 0,3
E	0,93 ± 0,01	0,88844 ± 0,00002	26,4 ± 0,1
F	0,89 ± 0,01	0,86523 ± 0,00014	28,4 ± 0,5
G	1,85 ± 0,01	0,86429 ± 0,00013	28,8 ± 0,2
H	5,55 ± 0,03	0,88633 ± 0,00082	26,7 ± 0,1
I	0,79 ± 0,01	0,87972 ± 0,00033	27,9 ± 0,1
J	0,30 ± 0,08	0,86500 ± 0,00020	28,7 ± 0,1
K	0,49 ± 0,09	0,86872 ± 0,00025	28,0 ± 0,1
L	0,38 ± 0,08	0,85431 ± 0,00030	28,8 ± 0,1
M	0,41 ± 0,01	0,87496 ± 0,00058	28,8 ± 0,1
N	1,73 ± 0,01	0,88119 ± 0,00033	27,7 ± 0,1
O	0,10 ± 0,01	0,86664 ± 0,00025	28,4 ± 0,1
P	0,48 ± 0,01	0,88383 ± 0,00027	27,2 ± 0,1

Quanto ao teor de água, destacam-se as amostras C, D, G, H e N, com teor de água variando de 1,73 a 8,22%. As demais amostras apresentaram teor de água inferior a 1%, com destaque para a amostra O que apresentou o menor teor de água (0,10%) dentre as amostras avaliadas.

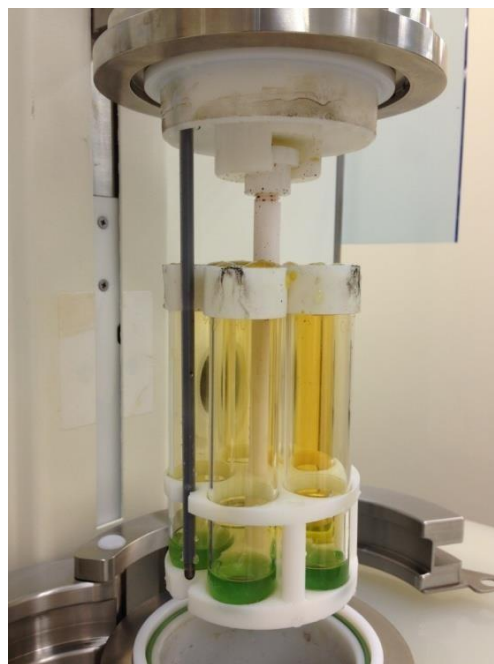
A densidade e o °API não diferiram muito, sendo que a densidade média das amostras foi de 0,87453 g cm⁻³. Os petróleos B e D apresentaram o maior °API (29,2) e menor °API (26,0), respectivamente. Cabe salientar que, de acordo com os dados de °API, todas as amostras são consideradas petróleos médios, característica comum de petróleos extraídos da camada do pré-sal.³

4.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEOS

Após a homogeneização manual das amostras durante 5 min, estas foram diretamente pesadas em frascos de quartzo e decompostas por MAWD-SRC.

Mesmo o sistema SRC permitindo pressões elevadas (199 bar), o programa de aquecimento teve que ser otimizado de forma a evitar a projeção da amostra durante o aquecimento o que foi evidenciado pela Figura 10, na qual observa-se resíduo de petróleo na parte externa das tampas dos frascos de digestão. A projeção de amostra durante a digestão é devida as características dos petróleos da camada pré-sal que possui em sua composição compostos orgânicos voláteis que promovem a projeção da amostra.

Figura 10 - Sistema de decomposição após a projeção durante o programa de irradiação.

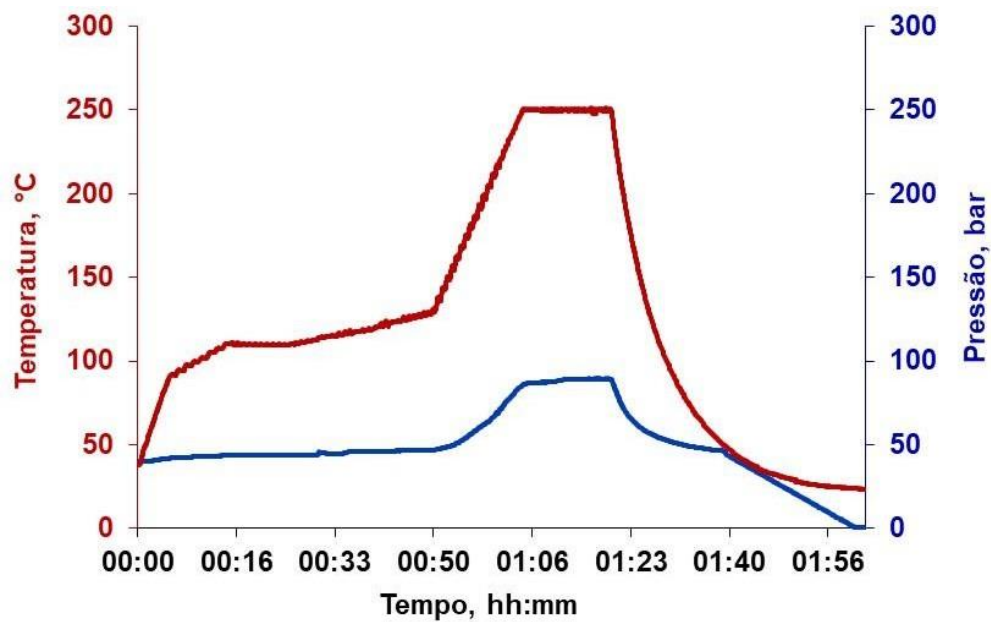


Fonte: arquivo pessoal do autor

Neste sentido, para evitar a projeção das amostras, estas foram previamente aquecidas em banho de aquecimento, a aproximadamente 100 °C na presença de HNO₃ para promover a oxidação das frações mais leves do petróleo. A Figura 11

mostra o gráfico do programa de irradiação para a decomposição dos petróleos utilizando o sistema SRC, após a etapa prévia de aquecimento em banho-maria.

Figura 11 - Perfil da temperatura e pressão durante o programa de aquecimento no sistema SRC. (Linha vermelha = temperatura no interior da cavidade, e linha azul = pressão no interior da cavidade).



De acordo com a Figura 11, pode-se observar que a temperatura e pressão máximas atingidas no sistema SRC para a decomposição de 500 mg de amostra foram de 250 °C e 90 bar, respectivamente. Além disso, na decomposição por MAWD-SRC foi utilizada uma rampa lenta de aquecimento até a temperatura de 120 °C, pois nessa temperatura ocorria a projeção das amostras. Cabe salientar, que utilizando este programa de aquecimento e a decomposição prévia, não ocorreu a projeção das amostras. Os resultados para a determinação dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos após decomposição por MAWD-SRC e subsequente determinação por ICP OES estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentração de metais em petróleos após decomposição por MAWD-SRC e posterior determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3.

Amostra	Ba	Ca	K	Li	Mg	Na	Sr
A	0,214 ± 0,022	151 ± 5	2,61 ± 0,04	< 0,100	6,81 ± 0,09	158 ± 13	1,90 ± 0,16
B	0,651 ± 0,058	285 ± 25	0,680 ± 0,080	< 0,100	15,8 ± 1,6	91,9 ± 10,1	3,82 ± 0,21
C	0,640 ± 0,014	1378 ± 22	8,67 ± 0,52	0,707 ± 0,020	50,6 ± 2,5	184 ± 2	9,14 ± 0,09
D	0,118 ± 0,023	45,0 ± 3,1	126 ± 14	8,353 ± 0,852	11,9 ± 0,8	1713 ± 69	21,2 ± 1,2
E	1,10 ± 0,10	400 ± 39	1,47 ± 0,04	0,223 ± 0,030	31,1 ± 3,0	308 ± 35	12,2 ± 1,5
F	3,60 ± 0,104	439 ± 5	4,86 ± 0,081	0,432 ± 0,027	41,2 ± 0,74	40,6 ± 1,1	2,82 ± 0,05
G	< 0,100	293 ± 21	10,1 ± 0,1	2,12 ± 0,04	24,1 ± 3,1	699 ± 77	3,33 ± 0,01
H	0,701 ± 0,04	879 ± 43	43,01 ± 0,95	0,432 ± 0,045	188 ± 14	2559 ± 189	17,6 ± 2,0
I	0,291 ± 0,03	311 ± 29	1,35 ± 0,09	0,247 ± 0,025	48,3 ± 5,1	152 ± 17	3,52 ± 0,30
J	1,12 ± 0,17	132 ± 8	2,71 ± 0,15	0,202 ± 0,006	4,72 ± 0,35	35,6 ± 2,5	0,857 ± 0,073
K	1,05 ± 0,11	7,85 ± 0,75	< 1,0	< 0,100	0,566 ± 0,04	38,7 ± 2,2	< 0,100
L	1,11 ± 0,12	121 ± 11	1,39 ± 0,10	0,382 ± 0,035	5,04 ± 2,3	26,4 ± 1,5	1,15 ± 0,13
M	< 0,100	118 ± 10	1,13 ± 0,032	< 0,100	19,7 ± 1,8	153 ± 14	3,73 ± 0,29
N	18,1 ± 1,5	490 ± 38	8,17 ± 0,55	0,277 ± 0,041	41,6 ± 3,7	897 ± 32	5,67 ± 0,45
O	< 0,100	24,0 ± 1,9	< 1,0	< 0,100	2,40 ± 0,11	30,3 ± 0,1	0,567 ± 0,006
P	< 0,100	126 ± 15	0,802 ± 0,16	< 0,100	11,7 ± 2,0	235 ± 25	1,53 ± 0,15

A concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos petróleos avaliados é bem variada, conforme mostrado na Tabela 6. Em relação aos metais majoritários, como Ca e Na, podemos destacar as amostras B, C, F e J, que possuem a concentração de Ca significativamente superior à concentração de Na. Da mesma forma, podemos destacar as amostras D, G, H, K, N e P, por possuírem a concentração de Na superior a concentração de Ca. A determinação destes metais em emulsões de petróleo é importante para entender a estrutura e a forma dos sólidos retidos na membrana de nylon. Segundo o trabalho de Cloud e colaboradores, os elementos alcalinos (Na e K) e alcalino-terrosos (Ca, Mg, Sr e Ba) estão presentes nos sedimentos isolados de emulsões de óleo cru.⁴

Além disso, sais inorgânicos presentes nas emulsões de petróleo estão relacionados com fenômenos de hidrólise e produção de ácido clorídrico nas condições da refinaria de petróleo.⁵⁰ De acordo com informações fornecidas pelos pesquisadores do CENPES, algumas amostras de petróleo da camada pré-sal, mesmo dessalgadas, tem apresentado significativa produção de HCl no topo da refinaria. Especula-se que a produção deste ácido clorídrico possa estar relacionada com os fenômenos de hidrólise apresentada por algumas espécies salinas. Neste sentido, trabalhos na literatura tem mostrado que sais de CaCl_2 e MgCl_2 , nas condições da refinaria, produzem muito mais HCl do que a hidrólise do NaCl. Conforme mostrado por Gray e colaboradores, para cada mol de cloreto de metal alcalino-terroso, são gerados dois mols de HCl, enquanto que, nas mesmas condições, para metais alcalinos, é gerado apenas um mol de HCl.⁵⁰

Neste sentido, é interessante ressaltar que, para as amostras B, C, E, F, I, J e L a concentração de Ca foi maior que a observada para Na. De acordo com informações dos dados fornecidos pelos pesquisadores do CENPES, esta é uma característica peculiar de algumas amostras de petróleo da camada pré-sal.⁷⁹ Além disso, destaque especial para a amostra F, cuja concentração de Mg é superior a de Na. Infelizmente, não foram informadas as amostras de petróleo que apresentaram o problema de hidrólise na refinaria, para que se pudesse correlacionar o fenômeno de hidrólise com a concentração dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos presentes nas emulsões.

Ademais, como esperado, o somatório dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos parece estar diretamente correlacionado com o teor de água presente nas emulsões de petróleo, isto é, as amostras D, H e C com os maiores valores de teor de

água, também apresentaram a maior soma de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Esta correlação direta entre o teor de metais e água é explicada pelo fato destes elementos estarem preferencialmente distribuídos na fase aquosa das emulsões de petróleo.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS DE ACORDO COM A NORMA ASTM D 4807

A determinação do teor de sedimentos foi feita conforme a norma ASTM D 4807, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7. Além disso, por uma questão de conveniência já serão apresentados os resultados para o teor de sedimentos utilizando as modificações I, II e III que serão discutidos nas próximas seções do trabalho.

Para a maioria dos petróleos, foi necessária a diminuição da massa de amostra utilizada para a filtração em relação ao valor preconizado pela norma (10 g), uma vez que o teor de sedimentos para a maioria das amostras foi superior a 0,15% (m/m). Na maioria dos casos, quando empregados 10 g de amostra (conforme previsto pela norma), ocorria obstrução dos poros da membrana e o procedimento precisava ser interrompido.

Tabela 7 - Resultados do teor de sedimento (g%) seguindo a norma ASTM D 4807 e com as modificações: (I) 50% de tolueno + 50% de isopropanol, (II) 50% de tolueno + 49,5% de isopropanol + 0,5% de água e (III) membrana lavada com água, n = 3.

Amostras	ASTM D4807	ASTM D4807 com modificação		
		I	II	III
A	0,144 ± 0,010	0,072 ± 0,001	0,062 ± 0,004	0,019 ± 0,004
B	0,186 ± 0,028	0,061 ± 0,005	0,048 ± 0,004	0,033 ± 0,001
C	0,367 ± 0,009	0,040 ± 0,003	0,036 ± 0,003	0,017 ± 0,003
D	0,558 ± 0,032	0,202 ± 0,014	0,048 ± 0,005	0,052 ± 0,009
E	0,299 ± 0,010	0,105 ± 0,003	0,085 ± 0,001	0,016 ± 0,005
F	0,231 ± 0,046	0,027 ± 0,003	0,013 ± 0,001	0,014 ± 0,001
G	0,291 ± 0,004	0,143 ± 0,026	0,133 ± 0,011	0,044 ± 0,006
H	0,864 ± 0,014	0,695 ± 0,020	0,673 ± 0,020	0,041 ± 0,001
I	0,106 ± 0,008	0,025 ± 0,001	0,029 ± 0,001	0,008 ± 0,001
J	0,081 ± 0,002	0,033 ± 0,001	0,029 ± 0,005	0,036 ± 0,001
K	0,032 ± 0,001	0,025 ± 0,001	0,016 ± 0,001	0,004 ± 0,001
L	0,060 ± 0,001	0,026 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,004 ± 0,001
M	0,161 ± 0,017	0,057 ± 0,001	0,058 ± 0,001	0,029 ± 0,006
N	0,540 ± 0,024	0,207 ± 0,025	0,162 ± 0,001	0,012 ± 0,001
O	0,016 ± 0,005	0,012 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,015 ± 0,001
P	0,135 ± 0,010	0,064 ± 0,002	0,029 ± 0,001	0,015 ± 0,008

As amostras O (0,016 ± 0,005%) e K (0,032 ± 0,001%) foram as que apresentaram os menores teores de sedimentos utilizando a norma ASTM 4807 não modificada, enquanto que as amostras D (0,558 ± 0,032%) e H (0,864 ± 0,147%), foram as que apresentaram os teores de sedimentos mais elevados.

Após cada filtração e posterior determinação do teor de sedimentos, foi feita a avaliação composicional e morfológica dos sedimentos utilizando um microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM) com detectores de elétrons secundários (SE) e de raios-X (EDS). As Figuras 12 e 13 mostram as imagens obtidas por MEV para os principais sólidos inorgânicos isolados das emulsões de petróleo. Pode-se observar estruturas diversas dentre as quais destacam-se sólidos cúbicos (amostras A, B, E,

H, J, K, L, M e P), esféricos (amostras B, D, G, H, M, N e P), em “forma de estrela” (amostras C), em forma de “bastões” (amostras H e L) e sólidos pulverizados (em todas as amostras). As diferentes estruturas apresentam tamanho que varia de 0,45 μm (tamanho de poro da membrana) até aproximadamente 20 μm .

Também foi feita a análise composicional utilizando EDS-raios-X dos sedimentos isolados nas membranas de nylon. Nas mesmas Figura 12 e 13 são apresentados os espectros de EDS-raios-X obtidos a partir da análise da superfície da membrana de nylon para as amostras de petróleo. Constatou-se que os elementos Na, Cl e Ca estão presentes em quase todas as amostras de emulsão de petróleo analisadas, exceto para a amostra K, que foi observada apenas a presença de sedimentos compostos por Na e Cl. Por outro lado, Ba, Fe, K, Mg, S, Si e Sr também foram detectados nos sedimentos retidos na membrana de nylon para algumas amostras, porém em menor concentração quando comparados com Na, Cl e Ca.

Figura 12 - Sólidos inorgânicos retidos na superfície das membranas com respectivos espectros de EDS-raios-X após a determinação do teor de sedimentos utilizando a norma ASTM D 4807

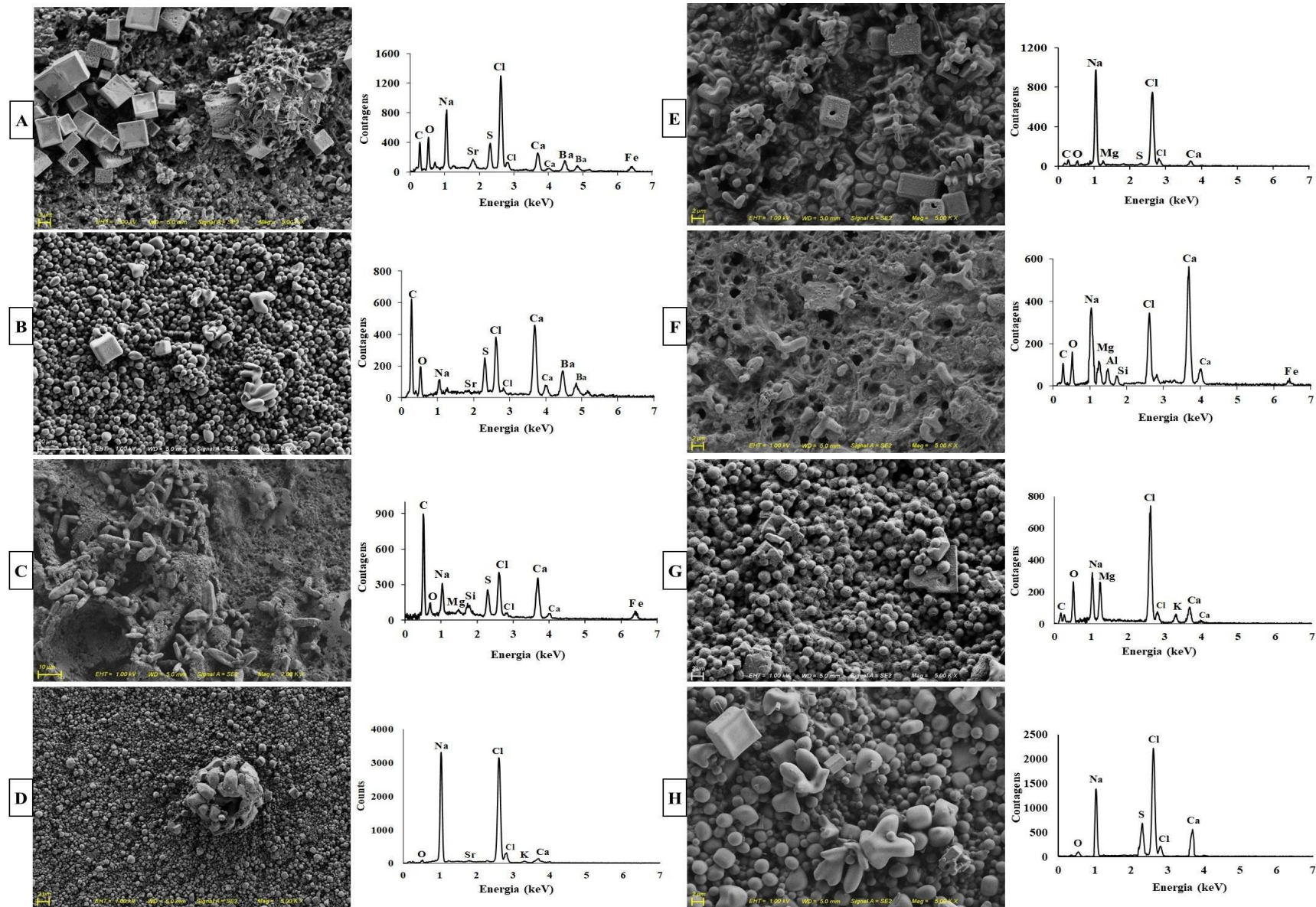
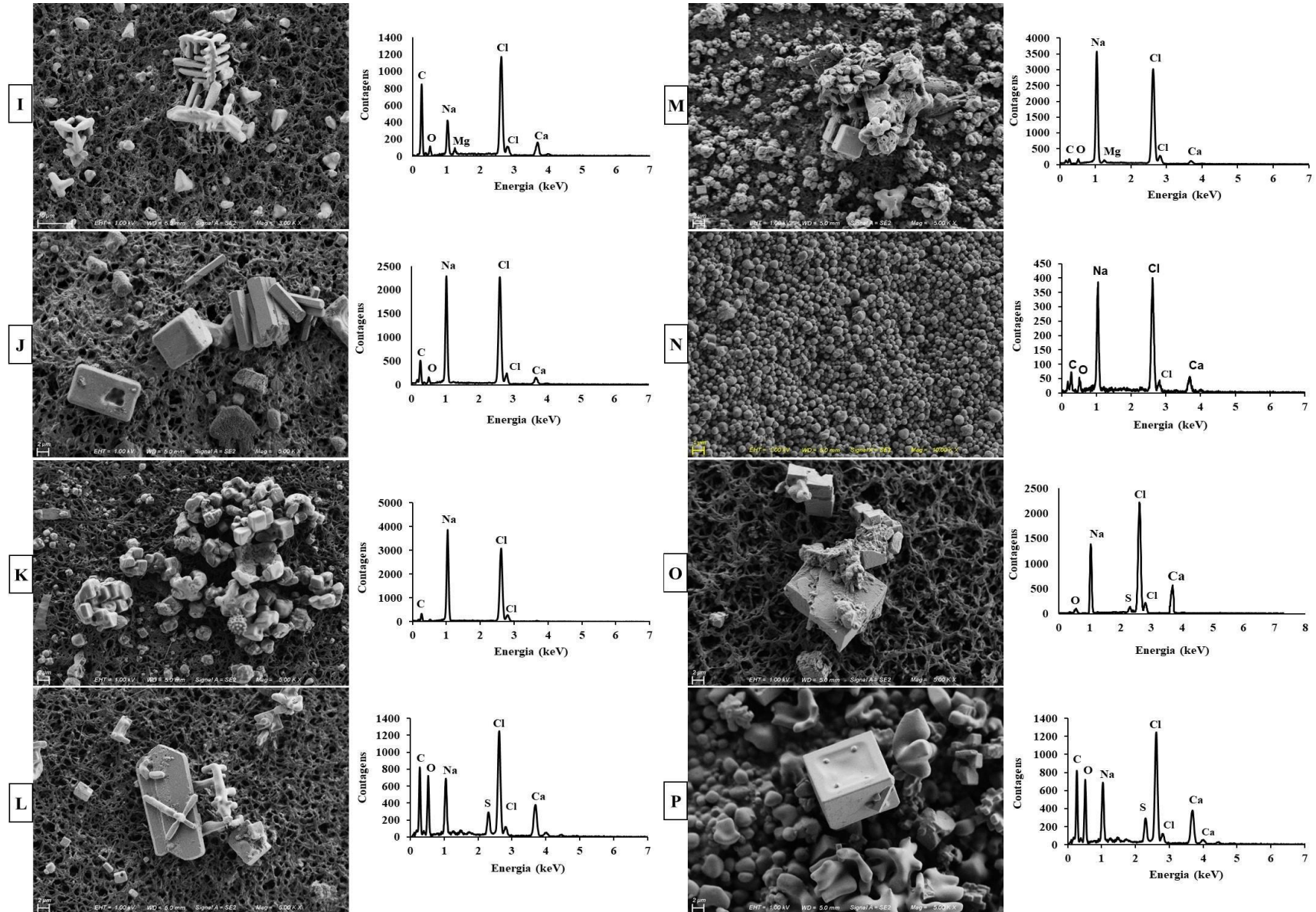


Figura 13 - Sólidos inorgânicos retidos na superfície das membranas com respectivos espectros de EDS-raios-X após a determinação do teor de sedimentos utilizando a norma ASTM D 4807



A partir dos espectros de EDS, é possível afirmar que as estruturas cúbicas são majoritariamente compostas por Na e Cl, enquanto as estruturas esféricas são constituídas por Ca, Mg, Na e Cl. Da mesma forma, Ca, Mg, Na e Cl também estão presentes na estrutura similar a uma “estrela”. Por fim, os sólidos pulverizados e os bastões são compostos principalmente por S misturados aos outros elementos.

Além disso, deve-se destacar o isolamento da estrutura na forma de “esfera salina” na amostra D, cuja estrutura é composta por agregados de sólidos inorgânicos com diâmetro de aproximadamente 15 μm . Nas estruturas cúbicas que formam a esfera foram identificados majoritariamente os elementos Na, Ca e Cl.

Existe uma discussão muito grande entre os pesquisadores da área de produção e refino de petróleo com relação a existência destas estruturas nas emulsões de petróleo. Alguns grupos acreditam que estas esferas salinas são produzidas pelas condições experimentais da norma ASTM D 4807. Neste sentido, Cloud e colaboradores ⁴ afirmam que a ocorrência das esferas salinas parece ser dependente da interação dos sais de cloreto de sódio e sulfato de cálcio. Por fim, os autores também afirmam que os sólidos inorgânicos isolados nas membranas de nylon podem ser produzidos devido as condições do procedimento imposto pela norma ASTM D 4807.

Neste sentido, é importante notar que, o uso de tolueno como solvente para o processo de filtração em condições de pressão reduzida e aquecimento (90 °C) pode induzir a formação dos sólidos inorgânicos isolados das emulsões de petróleo. Provavelmente, isso se deve ao fato da condição proposta pela norma ASTM D 4807 onde a pressão estabelecida é de -80 KPa, nesta condição a temperatura de ebulição do solvente é drasticamente reduzida a aproximadamente 60 °C, o que favorece a cristalização dos sais na superfície da membrana.⁸⁰

Desta forma, neste trabalho algumas misturas de solventes foram investigadas para utilizar na etapa de filtração e evitar a utilização de tolueno como único solvente. As misturas contendo 50% de tolueno + 50% de isopropanol (v/v) e 50% de tolueno + 49,5% de isopropanol + 0,5% de água (v/v) foram avaliadas como solventes alternativos para a determinação do teor de sedimentos e foram identificadas como modificação I e II da norma ASTM D 4807, respectivamente. O uso dessas misturas de solventes foi selecionado com base na maior solubilidade de sais em isopropanol e também pelo procedimento ASTM D 664⁸¹ que recomenda esses solventes para determinação do número de acidez total (TAN) em amostras de petróleo. O uso destas

misturas alternativas será discutido nas seções seguintes.⁸⁰

4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS CONFORME A ASTM D 4807: MODIFICAÇÃO I

A primeira modificação realizada na ASTM D 4807 para avaliar a influência do solvente utilizado no processo de determinação do teor de sedimentos e avaliação das características dos sólidos inorgânicos retidos na membrana de nylon, foi a utilização de uma mistura de tolueno + isopropanol (50% + 50%, v/v) como solvente para determinação do teor de sedimentos.

De acordo com os resultados do teor de sedimentos apresentados na Tabela 7, é possível observar uma redução do teor de sedimentos para todas as amostras usando a norma ASTM D 4807 com a modificação I. Para a maior parte das amostras, foi observada uma redução superior a 50% (variando de 50 a 89%) no teor de sedimentos, com exceção dos petróleos H, K e O para os quais observou-se uma redução de apenas 20%. As amostras H e K apresentaram a menor redução do teor de sedimentos utilizando ASTM D 4807 com modificação I, enquanto para as amostras C e F foi observada a maior redução do teor de sedimentos.

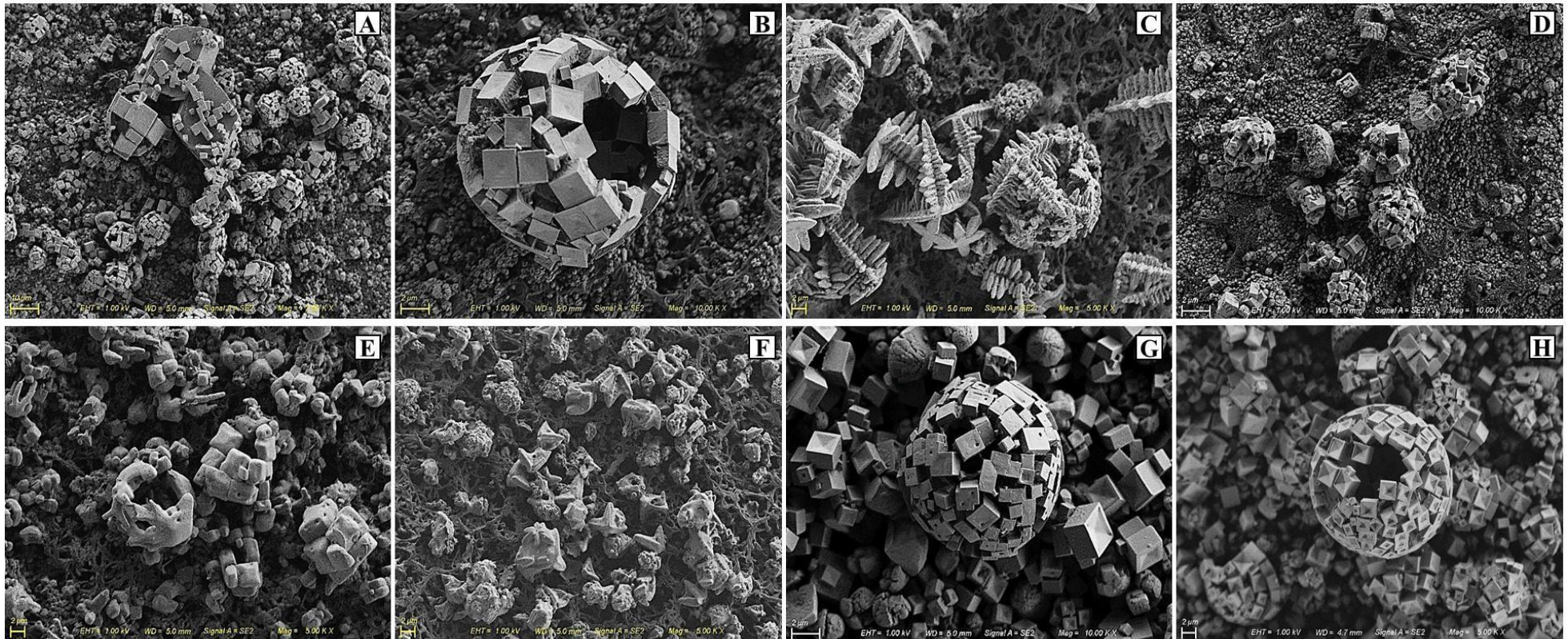
Para entender este comportamento, é importante considerar a solubilidade dos sais de cloreto em solventes não aquosos. No entanto, devido à falta de informação na literatura sobre a solubilidade de NaCl e CaCl₂ em misturas de tolueno e isopropanol, e para um melhor entendimento e discussão dos resultados obtidos neste trabalho foram realizados alguns experimentos de solubilidade destes sais. Inicialmente, observou-se que menos de 25 mg de NaCl ou CaCl₂ são solubilizados em 100 mL de tolueno a 25 °C. Por outro lado, observou-se aumento na solubilidade de NaCl e CaCl₂ na mistura tolueno + isopropanol (50% + 50%, v/v). Interessante que os experimentos de solubilidade mostraram maior solubilidade para CaCl₂ (até 3,5 g em 100 mL de mistura de solventes) do que para NaCl na mistura tolueno + isopropanol (50% + 50%, v/v).

Esta afirmação pode explicar as maiores reduções no conteúdo de sedimentos para as amostras C e F (cerca de 90%), devido a maior razão de Ca/Na apresentado por essas amostras. Para a amostra H observa-se a maior concentração de Na, o que provavelmente justifica a menor redução no teor de sólidos inorgânicos retidos da membrana, pois o NaCl apresenta menor solubilidade na mistura tolueno +

isopropanol. Para a amostra K, a baixa redução do teor de sedimentos pode estar relacionada à presença de sólidos inorgânicos com baixíssima solubilidade, na mistura de solventes utilizada, como silicatos, carbonatos e sulfatos de elementos alcalino-terrosos. O comportamento dessas amostras será discutido nas próximas seções. Assim, foi possível concluir que alguns sólidos inorgânicos retidos na membrana de nylon são mais solúveis na mistura tolueno + isopropanol do que no solvente recomendado pela norma ASTM D 4807. Esta maior solubilidade na mistura tolueno + isopropanol minimiza a quantidade de sedimentos retidos na membrana de nylon.

Na Figura 14 são mostradas as estruturas de sólidos inorgânicos retidos na membrana de nylon usando ASTM D 4807 com a modificação I. É muito interessante observar o aumento do número de amostras com a presença de esferas salinas na membrana usando tolueno + isopropanol (50% + 50%, v/v). Com esta mistura de solventes, as esferas salinas foram observadas nas amostras A, B, D, G e H enquanto que para o tolueno apenas a amostra D apresentou esta estrutura esférica. Neste caso, as estruturas cúbicas presentes nas esferas salinas são também constituídas majoritariamente por Na e Cl, e em menor concentração, observou-se a presença de Ca. A razão para o aumento da presença de esferas de sal nas membranas de nylon ainda precisa ser mais estudada, mas conforme demonstrado está relacionada à presença de isopropanol na mistura de solventes usada na filtração.

Figura 14 - Sólidos inorgânicos identificados nas amostras de petróleo (A-H) a partir da filtração conforme a norma ASTM D 4807 com a modificação I.



Ainda, relacionado com a presença das esferas salinas, constata-se que estas foram isoladas em emulsões com concentração de Na e Ca superiores a 90 e 45 mg kg⁻¹ destes elementos. Cloud e colaboradores⁴ identificaram esferas salinas com formato e composição similar às identificadas neste trabalho. Os autores utilizaram amostras com °API variando de 18,0 a 28,8 e teor de Na entre de 5800 e 28000 mg L⁻¹ na fase aquosa separada das emulsões. Ainda, de acordo com os autores, as concentrações de Ca variaram de 33 a 4100 mg L⁻¹ na fase aquosa separada das emulsões. No presente trabalho, as concentrações destes elementos foram determinadas na emulsão e não na fase aquosa separada das amostras de petróleo. Contudo, foi feita a separação de água da emulsão da amostra D e obteve-se concentrações de Na variando de 21000 a 46000 mg L⁻¹, enquanto as concentrações de Ca variaram de 547 a 15800 mg L⁻¹. Observam-se concentrações de Na e Ca muito maiores no presente trabalho, quando comparadas com as concentrações obtidas por Cloud e colaboradores.⁴

Outra estrutura diferente identificada na membrana de nylon utilizando a modificação I foi a estrutura similar a uma “espinha de peixe” observada para a amostra C. Estas estruturas são constituídas majoritariamente além de Na e Cl por Ca, Mg e S. Além disso, é importante ressaltar que, para as amostras E e F as estruturas cúbicas apresentam suas arestas desgastadas e lixiviadas, provavelmente pelo aumento da solubilidade destas estruturas na mistura de solventes utilizada.

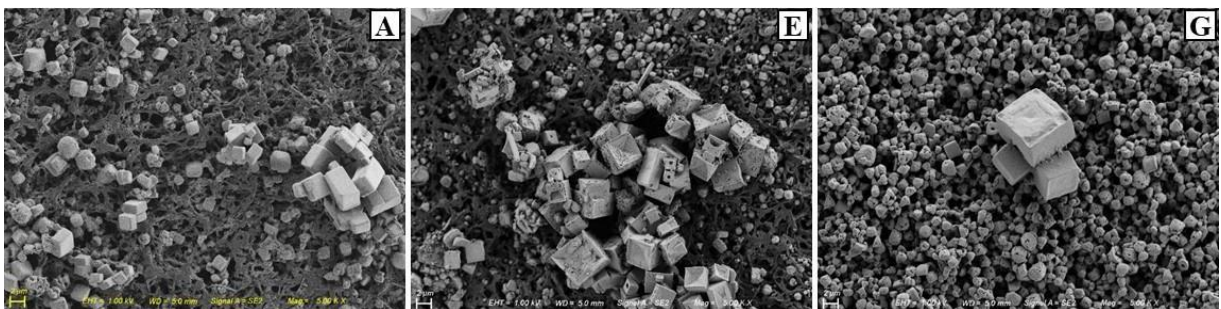
Assim, as condições experimentais utilizadas, principalmente a composição da mistura de solventes, parece exercer papel importante no isolamento das esferas salinas e demais sólidos inorgânicos. A utilização da mistura tolueno+isopropanol reduziu a quantidade de alguns sólidos inorgânicos mais solúveis nesta mistura e parece induzir a formação de esferas salinas.

Com o objetivo de continuar a avaliação da influência da mistura de solventes, foi proposta a modificação II que propõe a utilização de uma mistura de solventes contendo 50% de tolueno + 49,5% de isopropanol + 0,5% de água (v/v/v) para análise de sedimentos. Os resultados serão apresentados e discutidos na seção seguinte.

4.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS CONFORME A NORMA ASTM D 4807: MODIFICAÇÃO II

De acordo com a Tabela 7, os teores de sedimentos determinados utilizando a modificação II variaram de 0,008% a 0,673%. Comparando-se os valores obtidos para a modificação II com os resultados obtidos empregando a ASTM D 4807, observam-se reduções nos teores de sedimentos compreendidos entre 19 e 94%. Contudo, quando comparados os resultados obtidos para as modificações I e II, observa-se que a utilização de água na mistura de solventes forneceu redução nos teores de sedimentos somente para as amostras D, F, K, L e P. Neste sentido, a utilização de água na mistura de solventes permitiu a solubilização de parte dos sólidos inorgânicos que não são solúveis na norma não modificada e na modificação I. Além disso, a partir do isolamento de sólidos inorgânicos cúbicos na superfície da membrana para as amostras A, E e G, na Figura 15, constata-se que a mistura ternária contendo água (modificação II) não permitiu a solubilização de todas as espécies inorgânicas constituídas por cloreto.

Figura 15 - Sólidos inorgânicos identificados nas amostras de petróleo (A, E e G) após o procedimento da norma ASTM D 4807 com a modificação II (50% tolueno + 49,5% isopropanol + 0,5% H₂O).



Infelizmente, não foi possível utilizar misturas contendo quantidade de água maior do que 0,5%, uma vez que foi observado escurecimento da membrana, provavelmente devido a precipitação dos asfaltenos utilizando esta mistura de solventes. Para avaliar os sólidos inorgânicos solúveis em água que permaneceram na superfície da membrana de nylon, foi proposta a modificação III. Esta modificação consiste em lavar a membrana com 50 mL de água quente (a 90 ° C) após a aplicação da ASTM D 4807 não modificada.

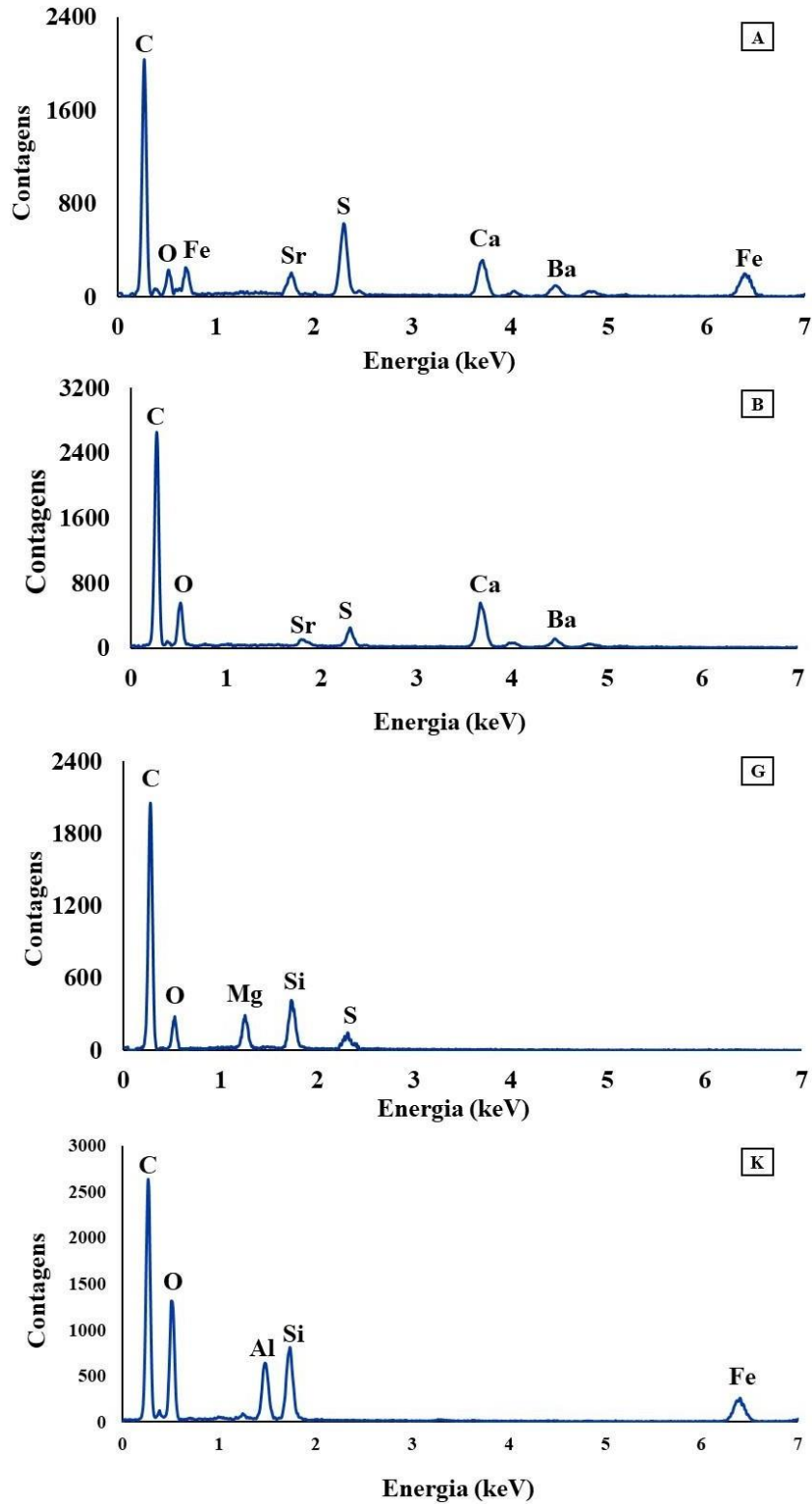
4.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS CONFORME A NORMA ASTM D 4807: MODIFICAÇÃO III

Acredita-se que a utilização da modificação III permita a solubilização de todas as espécies salinas solúveis ou que porventura possam cristalizar durante as etapas do procedimento utilizando a norma ASTM D 4807 não modificada. Desta forma, quando comparados os resultados obtidos para o teor de sedimentos utilizando a norma não modificada e a modificação III, observa-se uma redução significativa (superior a 82%) para a maioria das amostras na quantidade de sólidos inorgânicos retidos na superfície da membrana utilizando a modificação III. Isto indica que a utilização da lavagem adicional com água quente permite a solubilização de praticamente todas as espécies inorgânicas solúveis presentes nos sedimentos retidos nas membranas de nylon.

Utilizando a modificação III da ASTM D 4807, as esferas salinas também não foram identificadas por MEV. Isso se deve, provavelmente, a interação das espécies salinas com a água, devido à alta solubilidade destes sais. Este fato já foi observado por estudos de Cloud e colaboradores, que mostram que as esferas presentes nas membranas são instáveis na presença de umidade.⁴⁶

A partir da análise dos espectros de EDS-RAIOS-X (Figura 16) dos sólidos retidos na superfície da membrana utilizando a modificação III, observa-se que estes são compostos principalmente por sais insolúveis em água. Adicionalmente, na Figura 16 são apresentados os espectros de EDS-raios-X das amostras A, B, G e K que apresentam uma redução menor do conteúdo de sedimento quando comparado a norma ASTM D 4807 não modificada.

Figura 16 - Espectro de EDS das amostras de petróleo A, B, G e K após a determinação do teor de sedimentos utilizando a norma ASTM D 4807 com a modificação III.



Neste caso, os sólidos inorgânicos das amostras A e B são constituídos por sulfatos insolúveis de elementos alcalino-terrosos e ferro. Na amostra G, foram observados sólidos contendo silicatos e sulfatos insolúveis, enquanto que na amostra K, foram observados sólidos formados por alumino-silicatos e ferro. Infelizmente, devido a composição da membrana de nylon, o conteúdo de carbono não pode ser medido pela espectroscopia de raios-X. Neste sentido, carbonatos de elementos alcalino-terrosos também podem estar presentes em sólidos inorgânicos. Deve notar-se que os sulfatos de Ba, Ca e Sr e o carbonato de Ca possuem uma constante de produto de baixa solubilidade (K_{ps}), o que justifica a sua não solubilização após lavagem da membrana com água. Ainda neste contexto, relatos na literatura mostram a existência de sólidos formados por sulfatos de Ca, Ba e Sr e carbonato de Ca, o que corrobora com os resultados obtidos neste trabalho.⁴

4.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS UTILIZANDO MEMBRANAS DE POROSIDADES DIFERENTES

Para verificar a influência da porosidade da membrana de nylon no teor de sedimentos, foram avaliadas membranas com tamanho de poro de 0,22 e 0,10 μm . Na Tabela 8 estão mostrados os resultados obtidos para o teor de sedimentos utilizando estas membranas. Cabe destacar que, este estudo não foi feito para todas as amostras, uma vez que para algumas delas a quantidade de amostra foi insuficiente.

Tabela 8 - Resultados do teor de sedimento utilizando membranas de diferente porosidade, n = 3.

Amostra	Teor de sedimentos (%)		
	Porosidade da membrana		
	0,45 μm	0,22 μm	0,10 μm
A	0,144 \pm 0,010	0,143 \pm 0,009	0,145 \pm 0,010
B	0,186 \pm 0,028	0,189 \pm 0,004	0,192 \pm 0,010
D	0,558 \pm 0,032	0,569 \pm 0,002	0,572 \pm 0,014
E	0,299 \pm 0,010	0,301 \pm 0,014	0,299 \pm 0,010
F	0,231 \pm 0,046	0,232 \pm 0,006	0,231 \pm 0,002
G	0,291 \pm 0,004	0,310 \pm 0,004	0,314 \pm 0,011
I	0,106 \pm 0,008	0,137 \pm 0,006	0,144 \pm 0,010
J	0,081 \pm 0,002	0,102 \pm 0,004	0,128 \pm 0,003
K	0,032 \pm 0,001	0,031 \pm 0,001	0,032 \pm 0,002
L	0,060 \pm 0,001	0,058 \pm 0,002	0,059 \pm 0,001
N	0,540 \pm 0,024	0,543 \pm 0,008	0,549 \pm 0,016
O	0,016 \pm 0,005	0,099 \pm 0,001	0,134 \pm 0,007

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8, é possível observar que para a maioria das amostras não foi observada diferença significativa no teor de sedimentos quando comparados com os resultados obtidos para a membrana de 0,45 μm com as membranas de menor porosidade, exceto para as amostras I, J e O. O aumento do teor de sedimentos para estas três amostras, provavelmente, deve-se ao fato destas conterem sedimentos com tamanho inferior a 0,45 μm e deste modo ficarem retidos somente na superfície das membranas de menor porosidade.

4.8 SOLUBILIZAÇÃO DAS ESPÉCIES SALINAS PRESENTES NOS SEDIMENTOS RETIDOS NA MEMBRANA DE NYLON DE 0,45 μm

Após a análise qualitativa da composição dos sedimentos por EDS-raios-X, foi feita a análise quantitativa dos sais solúveis retidos na superfície das membranas após a filtração. Para isto, conforme item 3.7 (*Solubilização das espécies salinas*) dos Materiais e Métodos, as membranas, após a filtração e secagem, foram diretamente inseridas no interior de frascos de polipropileno, no qual foi adicionado água até o volume de 25 mL para a solubilização dos sais. Estas soluções foram analisadas quanto a concentração de Na, Ca, Cl e Mg utilizando ICP OES e os valores comparados com a concentração obtida utilizando MAWD-SRC (Tabelas 9 e 10). Cabe salientar que cloreto não foi quantificado nos digeridos por MAWD-SRC devido as possíveis perdas deste elemento em meio ácido.⁸²⁻⁸⁴ O somatório da concentração de Na, Ca, e Mg equivale a mais de 90% da concentração dos metais presentes nas emulsões de petróleo o que justifica a análise de somente estes metais.

Tabela 9 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos em sedimentos de petróleo após solubilização e determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 3$.

(continua)

Elemento	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização
Ca	151 ± 5	159 ± 15	285 ± 25	267 ± 17	1378 ± 22	1353 ± 109	45,0 ± 0,18	44,5 ± 0,51
Mg	6,81 ± 0,09	6,46 ± 0,05	15,8 ± 1,6	17,3 ± 1,52	50,6 ± 2,54	61,6 ± 10,8	11,9 ± 0,32	12,8 ± 1,33
Na	158 ± 13	150 ± 14	91,9 ± 10	108 ± 7	184 ± 2	168 ± 14	1713 ± 69	1578 ± 103
Cl	-	663 ± 25	-	448 ± 15	-	2027 ± 189	-	2122 ± 212

Elemento	Amostra E		Amostra F		Amostra G		Amostra H	
	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização
Ca	400 ± 39	406 ± 38	478 ± 56	504 ± 11	293 ± 21	315 ± 24	879 ± 43	834 ± 39
Mg	31,1 ± 3,0	31,3 ± 4,2	40,4 ± 3,45	44,6 ± 0,86	24,1 ± 3,1	27,5 ± 0,5	188 ± 14	188 ± 13
Na	308 ± 35	310 ± 36	40,8 ± 5,89	50,2 ± 6,58	699 ± 77	706 ± 25	2559 ± 189	2499 ± 369
Cl	-	819 ± 77	-	747 ± 66	-	1227 ± 181	-	3894 ± 277

Tabela 10 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos em sedimentos de petróleo após solubilização e determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3.

(conclusão)								
Elemento	Amostra I		Amostra J		Amostra K		Amostra L	
	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização
Ca	311 ± 29	175 ± 21	132 ± 8	103 ± 8	9,85 ± 0,75	11,7 ± 1,2	121 ± 11	135 ± 5
Mg	48,3 ± 5,2	30,1 ± 5,8	4,72 ± 0,35	4,61 ± 0,19	1,26 ± 0,04	1,16 ± 0,08	5,04 ± 2,3	5,86 ± 0,38
Na	152 ± 17	101 ± 22	35,6 ± 2,5	34,2 ± 0,9	38,7 ± 2,2	41,9 ± 4,2	26,4 ± 1,5	30,2 ± 0,7
Cl	-	211 ± 13	-	218 ± 17	-	42,0 ± 6,0	-	223 ± 33

Elemento	Amostra M		Amostra N		Amostra O		Amostra P	
	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização	MAWD-SRC	Solubilização
Ca	118 ± 10	103 ± 9	490 ± 38	448 ± 32	24,0 ± 1,98	3,35 ± 0,04	126 ± 15	125 ± 25
Mg	19,7 ± 1,8	21,5 ± 2,0	41,6 ± 3,7	44,0 ± 3,0	2,40 ± 0,11	0,686 ± 0,007	11,7 ± 2,0	13,4 ± 2,2
Na	153 ± 14	138 ± 20	897 ± 32	853 ± 46	30,3 ± 0,19	10,3 ± 0,03	235 ± 25	268 ± 15
Cl	-	553 ± 48	-	2215 ± 211	-	52 ± 7	-	808 ± 75

Conforme pode ser observado nas Tabelas 9 e 10, não há diferença significativa (teste t, nível de confiança de 95%) entre a concentração de metais das amostras de petróleo obtidos com a MAWD-SRC e a solubilização dos sedimentos retidos na superfície das membranas, exceto para as amostras I, J e O. Neste sentido, a concordância entre as concentrações obtidas pelo método MAWD-SRC e a solubilização das membranas indica que as condições experimentais utilizadas pela norma ASTM D 4807 promovem a diminuição da solubilidade das espécies salinas e a sua consequente retenção na superfície das membranas.

Para as amostras I e O, os resultados para Ca, Na e Mg, na análise dos extratos obtidos das membranas, foram inferiores àqueles obtidos após MAWD-SRC. No caso da amostra J, apenas o resultado para Ca, a partir da solubilização, foi inferior ao obtido para MAWD-SRC. Possivelmente isso ocorre por que partes destes sais podem ter tamanho inferior a $0,45\ \mu\text{m}$ e não ficarem retidos na superfície da membrana. Hipótese esta que corrobora com os resultados obtidos no item 4.7 (DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SEDIMENTOS UTILIZANDO MEMBRANAS DE POROSIDADES DIFERENTES), sendo que apenas para as amostras I, J e O o valor do teor de sedimentos foi superior quando utilizadas membranas de porosidade menor. Além disso, não pode ser descartada a hipótese de que alguns destes sais cristalizados permaneçam retidos nos poros da membrana após a solubilização das mesmas por apresentarem baixa solubilidade em água e não serem extraídos da membrana.

A fim de investigar as possíveis causas destas diferenças entre os resultados obtidos com a solubilização das membranas e com MAWD-SRC, foram feitos experimentos utilizando membranas com porosidade de $0,22$ e $0,10\ \mu\text{m}$. Os resultados estão mostrados no tópico a seguir.

4.8.1 Solubilização das espécies salinas presentes nos sedimentos após filtração com membranas de $0,22$ e $0,10\ \mu\text{m}$

Conforme os resultados discutidos no item anterior, foi possível observar que para as amostras I, J e O os valores obtidos após a solubilização dos sedimentos presentes nas membranas não foram concordantes com os valores obtidos após MAWD-SRC. Desta forma, foram feitos experimentos a fim de verificar a possível causa da não concordância destes resultados. Inicialmente, foram avaliadas

membranas de nylon de porosidade de 0,22 e 0,10 μm para a filtração destas 3 amostras.

Primeiramente, foi avaliado o uso da membrana de 0,22 μm para a filtração da amostra I e O, as quais apresentaram valores de metais alcalinos e alcalino-terrosos inferiores aos valores obtidos por MAWD-SRC. Quando o procedimento foi feito utilizando 5 g da amostra I (mesma quantidade empregada para a filtração com a membrana de 0,45 μm), não foi possível fazer a filtração devido ao entupimento dos poros da membrana. Este fato é um indício de que mais sólidos estariam sendo retidos na superfície da membrana e gerando entupimento durante a etapa de filtração.

Para os procedimentos de solubilização dos sedimentos e posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos, foi empregado 1 g de petróleo (amostras I, J e O), nas filtrações com membranas de 0,22 e 0,10 μm . Cabe salientar que, foram realizados testes utilizando a membrana de 0,45 μm com massa de amostra de 1 g, e não foi observada diferença nos resultados de teor de sedimentos quando comparados com os valores utilizadas massas de amostra maior. Os resultados obtidos para a amostra I estão mostrados na Tabela 11 e foram comparados com aqueles obtidos após MWAD-SRC.

Tabela 11 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos na amostra I após solubilização de sedimentos da filtração com membranas de diferentes porosidades. Determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3.

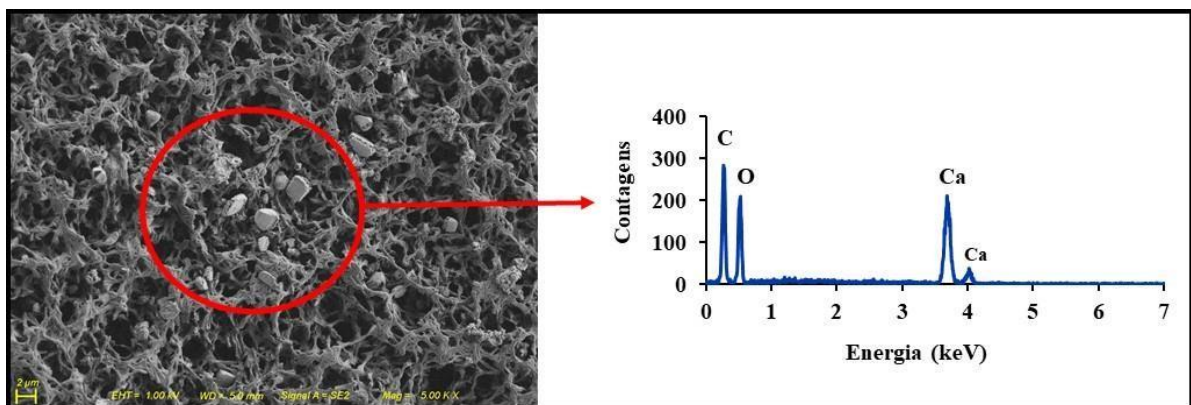
Elemento	Amostra			
	MAWD	Solubilização (porosidade da membrana)		
		0,45 μm	0,22 μm	0,10 μm
Ca	311 \pm 29	175 \pm 21	203 \pm 19	246 \pm 21
Mg	48,3 \pm 5,0	30,1 \pm 5,8	35,6 \pm 4,4	42,6 \pm 3,8
Na	152 \pm 17	101 \pm 22	118 \pm 12	137 \pm 15

Como pode ser observado na Tabela 11, quando foram utilizadas membranas com poros de 0,22 e 0,10 μm , a concentração de Ca, Na e Mg extraídos das membranas, aumentaram em relação as concentrações obtidas para as membranas de 0,45 μm . Por outro lado, somente a utilização de membrana de 0,10 μm permitiu a recuperação dos demais elementos, exceto para Ca da amostra I, cuja recuperação utilizando a solubilização dos sais presentes na membrana foi de aproximadamente

80% quando comparada com a MAWD-SRC.

Desta forma, pode-se supor que parte do Ca fique aprisionado nas membranas de nylon, independentemente da porosidade das mesmas. Conforme Figura 17, pode-se observar a presença de sais de Ca (provavelmente carbonato) retidos na membrana, mesmo após a solubilização com água. Cabe destacar, que o CaCO_3 apresenta uma solubilidade da ordem de $6,7 \text{ mg L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$, considerando o CaCO_3 na forma de calcita).

Figura 17 - Imagem da superfície da membrana da amostra I após a filtração seguindo a norma ASTM D 4507 e solubilização em água e respectivo espectro de EDS dos sedimentos retidos.



O mesmo procedimento de determinação de sais presentes nos sedimentos retidos nas membranas de $0,22$ e $0,10 \text{ } \mu\text{m}$ foi aplicado para as amostras J e O. Na Tabela 13 estão mostrados os resultados para a amostra J após a solubilização dos sedimentos retidos nas membranas de diferentes porosidades.

Tabela 12 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos na amostra O após solubilização de sedimentos da filtração com membranas de diferentes porosidades. Determinação por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3.

Elemento	Amostra			
	MAWD	Solubilização (porosidade da membrana)		
		0,45 μm	0,22 μm	0,10 μm
Ca	24,0 \pm 1,9	4,3 \pm 1,1	18,0 \pm 0,9	22,6 \pm 1,0
Mg	2,40 \pm 0,11	0,93 \pm 0,09	2,53 \pm 0,03	2,27 \pm 0,04
Na	30,3 \pm 0,1	10,5 \pm 0,9	30,5 \pm 0,3	32,0 \pm 1,1

É possível observar que com a utilização das membranas de porosidade menor houve um aumento da concentração de Ca, Na e Mg extraídos das membranas em relação as concentrações obtidas para as membranas de 0,45 μm . Porém, apenas a utilização da membrana de 0,10 μm possibilitou a recuperação total destes elementos. Já os resultados obtidos para a amostra J podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 - Concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos na amostra J após solubilização de sedimentos da filtração com membranas de diferentes porosidades. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3. Determinação por ICP OES.

Elemento	Amostra			
	MAWD	Solubilização (porosidade da membrana)		
		0,45 μm	0,22 μm	0,10 μm
Ca	131,9 \pm 4,1	102,9 \pm 8,3	105,6 \pm 2,9	126,7 \pm 14,2
Mg	4,7 \pm 0,82	4,6 \pm 0,2	4,6 \pm 0,3	4,4 \pm 0,5
Na	35 \pm 1,0	34 \pm 1	39,0 \pm 3	38 \pm 7

A partir da Tabela 13 foi possível observar que para a amostra J, a utilização da membrana de 0,10 μm possibilitou a recuperação quantitativa de Ca, Na e Mg. Com isso, a partir destes estudos, tem-se que a solubilização dos sedimentos após a filtração segundo a ASTM D 4807, utilizando-se membrana de 0,10 μm pode ser utilizada para prever a composição majoritária de metais alcalinos e alcalino-terrosos dos petróleos, sem a necessidade de decomposição das amostras. Cabe salientar que a decomposição de petróleos é uma etapa morosa e difícil, sendo necessário, geralmente, equipamentos que operam com altas pressões e temperaturas.

5 CONCLUSÃO

A norma ASTM D 4807 combinada à MEV mostrou-se uma ferramenta importante para a determinação de sedimentos em petróleo bruto, permitindo a identificação da morfologia e caracterização elementar de sólidos inorgânicos nas emulsões de petróleos.

Diferentes estruturas de sólidos inorgânicos foram identificadas na superfície das membranas obtidas utilizando a norma ASTM D 4807, dentre as quais destacam-se sólidos cúbicos, esféricos, sólidos na forma de “forma de estrela”, na forma de “bastões” e sólidos finamente divididos. As diferentes estruturas apresentaram tamanhos que variam de 0,45 μm (tamanho de poro da membrana) até aproximadamente 20

μm , para a maioria das amostras analisadas. Com relação a composição dos sedimentos, constatou-se que os elementos Na, Cl e Ca estão presentes em quase todos os sólidos isolados das amostras de emulsão de petróleo analisadas utilizando a norma ASTM D 4807. Por outro lado, Ba, Fe, K, Mg, S, Si e Sr também foram detectados nos sedimentos retidos nas membranas de nylon para algumas amostras, porém, em menor concentração quando comparados com Na, Cl e Ca. Por fim, a norma ASTM D 4807 forneceu os maiores valores percentuais de sedimentos quando comparada com as demais modificações propostas para a norma.

A utilização da mistura de solventes tolueno+isopropanol (modificação I) permitiu uma redução no teor de sedimento para todas as amostras quando comparado com a norma ASTM D 4807. Provavelmente, a utilização da mistura tolueno+isopropanol minimizou a cristalização de alguns sólidos inorgânicos, já que há um aumento da solubilidade dos sais contendo cloreto em isopropanol em comparação à utilização somente do tolueno. Finalmente, é interessante observar um aumento do número de amostras com a presença de “esferas salinas” compostas por cubos de NaCl isoladas na superfície das membranas obtidas usando tolueno + isopropanol (50% + 50%, v/v). A razão para o aumento da presença de “esferas salinas” nas membranas de nylon ainda precisa ser mais estudada, mas parece estar relacionada à presença de isopropanol na mistura de solventes usada na filtração.

A modificação II da norma ASTM D 4807 (tolueno+isopropanol+água) forneceu, para algumas amostras, uma redução do teor de sedimentos ainda maior que a obtida pela modificação I. Neste sentido, a utilização de água na mistura de

solventes permitiu a solubilização de parte dos sólidos inorgânicos que não são solúveis nos solventes propostos pela norma ASTM D 4807 e na modificação I. Contudo, a mistura ternária contendo tolueno+isopropanol+água não permitiu a solubilização de todas as espécies inorgânicas constituídas por cloreto, já que foram identificados sólidos na forma de cubos (formado por NaCl) na superfície das membranas obtidas utilizando a modificação II. A modificação III, que propõe uma etapa adicional de lavagem das membranas com água quente, forneceu uma redução significativa (superior a 82%) na quantidade de sedimentos retidos na superfície da membrana. Isto indica que a lavagem com água quente da superfície da membrana permite a solubilização de praticamente todas as espécies inorgânicas solúveis em água presentes nos sedimentos retidos nas membranas de nylon. Os sólidos remanescentes na superfície da membrana, após a utilização da modificação III, são compostos por sulfatos e carbonatos insolúveis de elementos alcalino-terrosos e do ferro e silicatos insolúveis.

Assim, constata-se que a utilização do tolueno, preconizado pela norma ASTM D 4807, parece induzir a cristalização de espécies salinas presentes nas emulsões de petróleo. Provavelmente, estas espécies estejam solúveis na fase aquosa das emulsões e a utilização da norma ASTM D 4807 com tolueno produza estas espécies sólidas que são retidas na superfície das membranas.

Com relação a determinação de metais a partir da solubilização dos sólidos retidos nas membranas, observa-se que não há diferença significativa quando comparado com os valores de metais obtidos para a digestão por via úmida (MAWD-SRC) para a maioria das amostras. Neste sentido, a concordância entre as concentrações obtidas pelo método MAWD-SRC e a solubilização das membranas parece sugerir que as condições experimentais utilizadas pela norma ASTM D 4807 promovem a diminuição da solubilidade das espécies salinas e a sua consequente retenção na superfície das membranas.

Na avaliação das membranas de menor porosidade (0,10 e 0,22 μm) não se observou um aumento significativo no teor de sedimentos quando comparado com os resultados obtidos para a membrana de 0,45 μm , para a grande maioria das amostras de petróleo. Desta forma, pode-se afirmar que os sedimentos isolados pela norma ASTM D 4807 possuem tamanhos de partícula superior a 0,45 μm .

6 REFERÊNCIAS

- 1 SPEIGHT, J. G. Handbook of petroleum analysis. New York: 2001.
- 2 ANTES, F. et al. Sediment Removal from Crude Oil Emulsion using Microwave Radiation. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 24, 2013.
- 3 PETROBRAS. Pré-sal. 2018. Disponível em:<<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/presal/>>. Acesso em: 22 de junho.
- 4 CLOUD, R. W. et al. Salt spheres-inorganic structures isolated from petroleum-based emulsions. Energy & Fuels, v. 21, n. 3, p. 1350-1357, 2007.
- 5 ASTM. Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration (D 4807-05): American National Standard. 2005.
- 6 Manual for the SUPRA (VP and ULTRA Scanning Electron Microscopes. Manual SmartSEM™ V 05.00. Zeiss, Cambridge. 2005
- 7 BEHRENBRUCH, P.; DEDIGAMA, T. Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties. v. 57, n. 1-2, p. 166-180, 2007.
- 8 ASTM. Standard Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants (D 4175-18): American National Standard. 2018.
- 9 BRASIL, N. I., Araújo, S. A. M., Molina, S. C. E. Processamento de Petróleo e Gás. 2011.
- 10 SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press. 2006.
- 11 ANP. Pré-sal 2018. Disponível em:<<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 22 de junho.
- 12 ABDEL-RAOUF, M. E.-S. Crude oil emulsions compositions. Egypt: Egyptian Petroleum Research Institute, 2012.
- 13 KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. SPE Production & Facilities - SPE PRODUCTION FACILITIES, v. 20, p. 5-13, 2005.
- 14 LEE, R. F. Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions. Spill Science & Technology Bulletin, v. 5, n. 2, p. 117-126, 1999.
- 15 FARAH, M. A. et al. Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 48, n. 3-4, p. 169-184, 2005.

- 16 DJUVE, J. et al. Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. *Colloid and Polymer Science*, v. 279, n. 3, p. 232-239, 2001.
- 17 RAMALHO, J.; LECHUGA, F. C.; LUCAS, E. F. Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. *Quimica Nova*, v. 33, n. 8, p. 1664-1673, 2010.
- 18 SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, P.; KALLEVIK, H. The Role of Asphaltenes in Stabilizing Water-in-Crude Oil Emulsions. 2007.
- 19 MAIA FILHO, D. et al. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. 2012.
- 20 KRALOVA, I. et al. Crude oils/Particle stabilized emulsion p. 106-127, 2011.
- 21 KUMAR, K.; NIKOLOV, A. D.; WASAN, D. T. Mechanisms of stabilization of water-in-crude oil emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 82, p. 722-734, 2001.
- 22 ANGLE, C. W. Effects of sand fraction on toluene-diluted heavy oil in water emulsions in turbulent flow. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 82, n. 4, p. 722-734, 2004.
- 23 BRYERS, R. W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 22, n. 1, p. 29-120, 1996.
- 24 BALINOV, B. et al. Characterization of water-in-crude-oil emulsions by the NMR self-diffusion technique. *Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 82, n. 2, p. 173-181, 1994.
- 25 EOW, J. S.; GHADIRI, M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology. *Chemical Engineering Journal*, v. 85, n. 2-3, p. 357-368, 2002.
- 26 SL-SAYER, E.; RAOUF, A. Crude oil emulsion- composition stability and characterization Croatia: 2012.
- 27 GAFONOVA, O. V.; YARRANTON, H. W. The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 241, n. 2, p. 469-478, 2001.
- 28 SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 14, p. 3389-3404, 2002.

- 29 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, 1997.
- 30 YANG, X. L.; VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Dynamic asphaltene-resin exchange at the oil/water interface: Time-dependent W/O emulsion stability for asphaltene/resin model oils. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 3, p. 1343-1349, 2007.
- 31 YANG, X. G.; TAN, W.; BU, Y. Demulsification of Asphaltenes and Resins Stabilized Emulsions via the Freeze/Thaw Method. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 1-2, p. 481-486, 2009.
- 32 GOUAL, L.; FIROOZABADI, A. Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids. *Aiche Journal*, v. 48, n. 11, p. 2646-2663, 2002.
- 33 KHVOSTICHENKO, D. S.; ANDERSEN, S. I. Electrodeposition of Asphaltenes. 1. Preliminary Studies on Electrodeposition from Oil-Heptane Mixtures. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 1-2, p. 811-819, 2009.
- 34 ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum. *Petroleum Science and Technology*, v. 19, n. 1-2, p. 1-34, 2001.
- 35 GHANNAM, M. T. Water-in-crude oil emulsion stability investigation. *Petroleum Science and Technology*, v. 23, n. 5-6, p. 649-667, 2005.
- 36 SPIECKER, P. M. et al. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 220, n. 1-3, p. 9-27, 2003.
- 37 KRALOVA, I. et al. Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 169, n. 2, p. 106-127, 2011.
- 38 POINDEXTER, M. K.; MARSH, S. C. Inorganic Solid Content Governs Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Predictions. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 3-4, p. 1258-1268, 2009.
- 39 POINDEXTER, M. K. et al. Solid content dominates emulsion stability predictions. *Energy & Fuels*, v. 19, n. 4, p. 1346-1352, 2005.
- 40 SAUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, H. W. Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, n. 2, p. 821-833, 2005.
- 41 BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size. *Langmuir*, v. 17, n. 15, p. 4540-4547, 2001.
- 42 ABEND, S. et al. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. *Colloid and Polymer Science*, v. 276, n. 8, p. 730-737, 1998.

- 43 AVEYARD, R.; BINKS, B. P.; CLINT, J. H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 100-102, p. 503-546, 2003.
- 44 D. MCLEAN, J.; KILPATRICK, P. Effect of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude Oil Emulsion. 1997.
- 45 KHADIM, M. A.; SARBAR, M. A. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. *Jornal of Petroleum Science and Engineering*, v. 23, n. 3-4, p. 213-221, 1999.
- 46 CLOUD, R. W. et al. Further Investigations into the Nature of Salt Spheres and Inorganic Structures at the Crude Oil-Water Interface. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2376-2382, 2010.
- 47 DUDASOVA, D. et al. Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays. Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection. *Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 317, n. 1-3, p. 1-9, 2008.
- 48 KOTLYAR, L. S. et al. Solids associated with the asphaltene fraction of oil sands bitumen. *Energy & Fuels*, v. 13, n. 2, p. 346-350, 1999.
- 49 MORIGAKII, K. M. et al. Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. *Química Nova*, v. 33, p. 607- 612, 2010.
- 50 GRAY, M. R.; EATON, P. E.; LE, T. Kinetics of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*, v. 26, n. 16, p. 1924- 1933, 2008.
- 51 JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C. Corrosion and its control in petroleum refineries - A review. *Corrosion Prevention & Control*, v. 42, n. 6, p. 123-131, 1995.
- 52 UUSITALO, M. A.; VUORISTO, P. M. J.; MANTYLA, T. A. High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits. *Corrosion Science*, v. 46, n. 6, p. 1311-1331, 2004.
- 53 CHANG, Y. N.; WEI, F. I. High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys - A review. *Jornal of Natural Science*, v. 26, p. 3693 3698 1991.
- 54 FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados*. 2012.
- 55 GARY, J. H., Handwerk, G. E. *Petroleum refining - technology and economics*. CRC Press, ed 5, 2007.
- 56 INTERNATIONAL, N., *Effect of Nonextractable Chlorides on Refinery Corrosion and Fouling*, 2005.
- 57 WU, B. C. et al. Distribution and Identification of Chlorides in Distillates from YS Crude Oil. *Energy & Fuels*, v. 29, n. 3, p. 1391-1396, 2015.

- 58 ASTM. Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric method) (ASTM D 6470-99): American National Standard. 2004.
- 59 ASTM. Standard Test Method for salts in crude oil (electrometric method) (D 3230-04): American National Standard. 2004.
- 60 ASTM. Standard Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method (D473-07): American National Standard. 2017.
- 61 ASTM. Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (D4007-11): Journal of Petroleum Science and Engineering. American National Standard. 2016.
- 62 FLORES, E. M. M. Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- 63 ASTM. Standard test method for determination of nickel, vanadium, iron and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry (D 5863-00): American National Standard. 2000.
- 64 ASTM. Standard test method for multielement analysis of crude oils using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) (D 7691-11): American National Standard. 2011.
- 65 ENDERS, M. S. P. et al. Determination of Chlorine in Crude Oil by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry Using AlCl, InCl, and SrCl Molecules. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 5, p. 3637-3643, 2016.
- 66 DITTERT, I. M. et al. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v. 64, n. 6, p. 537-543, 2009.
- 67 LEPRI, F. G. et al. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 558, n. 1-2, p. 195-200, 2006.
- 68 KURFURST, U. *Solid Sample Analysis*. Berlin: Springer, 1998.
- 69 SEEGER, T. S. et al. Magnesium and calcium determination in desalted crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fuel*, v. 236, p. 1483-1488, 2019.
- 70 SEEGER, T. S. et al. Direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry - feasibility of Na and K determination in desalted crude oil. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v. 141, p. 28-33, 2018.
- 71 WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. Weinheim: 1999.

- 72 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. Transmission electron microscopy New York: 2009.
- 73 GOLDSTEIN, J. I. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: 2003.
- 74 BELL, S.; MORRIS, K. An introduction to microscopy. New York: 2010.
- 75 NEWBURY, D. E. et al. Advanced Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: 1986.
- 76 CAMPOS, A. P. C. et al. Técnicas de Microscopia Eletrônica Aplicadas às Ciências Biológicas. Rio de Janeiro: Wanderley de Souza 2007.
- 77 ASTM. Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration (D 4377): American National Standard. 2000.
- 78 ASTM. Standard test method for density and relative density of crude oils by digital density analyzer (D 5002-06): American National Standard. 2006.
- 79 MULLER, E. I. et al., Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de ácidos orgânicos em cloretos em petróleo (Projeto nº 00050.0092591.14.9/SAP 4600461901), UFSM, Santa Maria, 2017.
- 80 TOOLBOX, E. Water - Boiling Points at High Pressure. 2010. Disponível em: <https://www.engineeringtoolbox.com/boiling-point-water-d_926.html>. Acesso em: 26 de junho de 2019.
- 81 ASTM. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration (D 664-06): American National Standard. 2006.
- 82 GOKMEN, I. G.; DAGLI, G. Determination of iodine concentration in human-milk, cows milk and infant formula and estimation of daily iodine intake of infants. Analyst, v. 120, n. 7, p. 2005-2008, 1995.
- 83 GELINAS, Y.; KRUSHEVSKA, A.; BARNES, R. M. Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP-MS following their combustion within an oxygen stream. Analytical Chemistry, v. 70, n. 5, p. 1021-1025, 1998.
- 84 KNAPP, G. et al. Iodine determination in biological materials - Options for sample preparation and final determination. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v. 362, n. 6, p. 508-513, 1998.