



**UFSM**

**Tese de Doutorado**

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE  
SEPARAÇÃO DE EMULSÃO COM O USO DE RADIAÇÃO  
MICROONDAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE  
PETRÓLEO EXTRAPESADO**

---

**Maria de Fatima Pereira dos Santos**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS – Brasil**

**2009**

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM O USO DE  
RADIAÇÃO MICROONDAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO  
EXTRAPESADO**

---

**por**

**MARIA DE FATIMA PEREIRA DOS SANTOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, **Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

Santa Maria, RS – Brasil

2009

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Tese de Doutorado

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM O USO DE  
RADIAÇÃO MICROONDAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO  
EXTRAPESADO**

elaborada por

**MARIA DE FATIMA PEREIRA DOS SANTOS**

Como requisito parcial para a obtenção do título de

**Doutor em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores – Orientador (UFSM-RS)

---

Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo (UFRN-RN)

---

Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro (UFES-ES)

---

Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz (UFSM-RS)

---

Dr. Juliano Smanioto Barin (INMETRO-RJ)

Santa Maria, 17 de abril de 2009.

***“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso, cante, chore, dance, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos”***

**Charles Chaplin**

## AGRADECIMENTOS

---

---

*Dedico este trabalho a **minha família, amigos e pessoas queridas**, que vêm acompanhando meu crescimento profissional. Quero dizer que dia a dia cresce em mim a gratidão que sinto em relação a todos vocês. Quero agradecer em especial, **a minha mãe**, que apesar de não estar mais neste plano terreno, tenho a certeza que ela continua a incorporar sua força, coragem e orientação, ajudando-me a cumprir o meu crescimento na Terra.*

A toda a equipe da **Gerência de Tecnologia e Processamento Primário e Avaliação de Petróleo** e ao **Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria**, pela possibilidade de execução deste trabalho. Ao **CENPES/PETROBRAS** pela oportunidade de estudar.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores** por ter acreditado em mim, e por fazer acreditar que tudo pode ser possível e que nada é impossível ao que crê. Obrigada pelo apoio e a oportunidade de compartilhar momentos tão especiais com toda a sua equipe.

Aos Professores Dr. **Antônio S. Araújo**, Dr. **Eustáquio V. R. Castro**, Dr. **José Neri G. Paniz** e Dr. **Juliano S. Barin** pelas valiosas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e participação como banca examinadora deste trabalho.

Ao Dr. **Juliano S. Barin** por conduzir os primeiros testes exploratórios, pelos saborosos bolos recheados e pela amizade.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler** pela amizade e por compartilhar momentos divertidos em Mata/RS.

Em especial a **Juliana Severo Fagundes Pereira**, pela amizade e por ter ajudado tanto durante a execução do trabalho, principalmente, na fase final da elaboração.

A todos os colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental que muito mais que executantes dos experimentos em laboratório, foram parceiros e amigos.

A **Márcia Foster Mesko** pelos primeiros testes exploratórios, pelo incentivo e amizade e, em especial, pela continuidade da execução do trabalho pelo **Diogo Pompeu de Moraes**, **Fabiane Goldschmidt Antes**, **Juliana Severo Fagundes Pereira**, **Liange de Oliveira Diehl**, **Fábio Andrei Duarte** e **Paola de Azevedo Mello** pela disposição e colaboração prestada.

À **Dirce Pozebon** e **Elyta Paniz** pela convivência, pelo carinho e amizade.

Ao **Ademir** e a **Valéria** da secretária do PPGQ pelo sempre dedicado auxílio.

À **Regina Celia Lourenço Guimarães**, por ser uma referência na área de Avaliação de Petróleo, pelo apoio, pela amizade e incentivo ao longo deste trabalho.

As amigas, **Juliana Boechat, Cristina Fourquert e Maria de Lourdes Marques** pelos abraços, pelas conversas e pela colaboração prestada e, ao meu coordenador **Júlio Cesar Magalhães Dias** pelo apoio e parceria em todos os momentos difíceis.

À **Leila A. Borges**, minha amiga e fonte de motivação para execução de mais esta etapa e, principalmente, por ter sido a pesquisadora pioneira na Petrobras, na realização dos testes preliminares de avaliação do uso de fontes de energia aplicando microondas e ultra-som na separação de emulsão em petróleos.

À *minha amada família*, meu Pai **Antonio dos Santos**, aos meus irmãos **Fafa I, Pedro e Jacqueline**, aos meus sobrinhos adoráveis **Helissa e Helisson**, a mais nova renovação da família "**Little Eddie**" e aos meus amigos agregados **Elma, Dalete e Matt** por fazer parte da minha vida porque sem eles tudo seria mais difícil. Obrigada pela paciência, pelo amor e pelo carinho.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>xviii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xx</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xxi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivos</b> .....	<b>4</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. O Petróleo</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2. Petróleos pesados, extrapesados ou tar mats: reservas e realidades</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3. Óleo biodegradado</b> .....	<b>12</b>
<b>2.4. Água de formação</b> .....	<b>13</b>
<b>2.5. Emulsões de petróleo</b> .....	<b>14</b>
2.5.1. Estabilização de emulsões água em óleo A/O.....	15
2.5.2. Mecanismos de estabilização de emulsões A/O.....	17
2.5.2.1. Forças eletrostáticas em emulsões A/O.....	18
2.5.2.2. Repulsão estérica em emulsões A/O.....	19
2.5.2.3. Efeito de Gibbs-Marangoni em emulsões A/O.....	19
2.5.2.4. Estabilização do filme interfacial em emulsões A/O.....	21
2.5.3. Emulsificantes naturais do petróleo em emulsões A/O.....	22
<b>2.6. Separação da emulsão A/O</b> .....	<b>23</b>
2.6.1. Fenômenos envolvidos na separação das fases.....	23
2.6.1.1. Flocculação.....	25
2.6.1.2. Sedimentação.....	26
2.6.1.3. Coalescência.....	27
<b>2.7. Propriedades que influem na separação A/O</b> .....	<b>27</b>
<b>2.8. Artigos de processos de separação de emulsões</b> .....	<b>34</b>
<b>2.9. Patentes de processos de separação de emulsões</b> .....	<b>39</b>
<b>2.10. Radiação microondas</b> .....	<b>40</b>

2.10.1.	Aquecimento por microondas.....	41
2.10.2.	Fornos de microondas com sistemas pressurizados.....	43
2.10.3.	Radiação microondas no processo de separação de emulsão.....	44
2.10.3.1.	Artigos científicos.....	44
2.10.3.2.	Patentes.....	49
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>54</b>
3.1.	<b>Equipamentos.....</b>	<b>55</b>
3.2.	<b>Reagentes.....</b>	<b>57</b>
3.3.	<b>Amostras.....</b>	<b>58</b>
3.4.	<b>Avaliação da homogeneidade de petróleos extrapesados.....</b>	<b>60</b>
3.4.1.	Decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC).....	61
3.5.	<b>Separação de emulsão empregando forno de microondas com sistema pressurizado.....</b>	<b>63</b>
3.6.	<b>Caracterização de metais e não metais na emulsão de petróleo.....</b>	<b>66</b>
3.6.1.	Decomposição por combustão iniciada por microondas.....	66
3.6.2.	Decomposição por via úmida.....	66
3.7.	<b>Caracterização da fase oleosa com teor de água inferior a 1% e fase aquosa após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas.....</b>	<b>67</b>
3.8.	<b>Desidratação por destilação simples.....</b>	<b>68</b>
<b>4.</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>70</b>
4.1.	<b>Caracterização prévia dos petróleos após desidratação por destilação simples.....</b>	<b>71</b>
4.2.	<b>Avaliação da homogeneidade de petróleos extrapesados.....</b>	<b>72</b>
4.2.1.	Avaliação da homogeneidade dos petróleos A e B em relação ao teor de água.....	73
4.2.2.	Avaliação da homogeneidade dos petróleos A e B em relação à concentração de cloreto.....	76
4.3.	<b>Separação de emulsão empregando forno de microondas com sistema pressurizado.....</b>	<b>78</b>
4.3.1.	Otimização do procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para o petróleo A.....	78
4.3.2.	Otimização do procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para o petróleo B.....	87
4.4.	<b>Determinação de metais e não-metais nos petróleos A e B com teor de água inferior a 1%, após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas.....</b>	<b>95</b>
4.5.	<b>Caracterização do petróleo A com teor de água inferior a 1%, após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas.....</b>	<b>98</b>



4.6.	Caracterização do petróleo B com teor de água inferior a 1%, após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas.....	106
4.7.	Caracterização do petróleo C com teor de água inferior a 1%, após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas.....	111
4.8.	Caracterização da fase aquosa, do petróleo A após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas.....	112
5.	<b>CONCLUSÕES.....</b>	115
6.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	117

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Projeção da produção de petróleo no Brasil – cenário nacional.....	2
<b>Figura 2.</b>	Reservatório típico de petróleo.....	7
<b>Figura 3.</b>	Foto do petróleo extrapesado em campo <i>onshore</i> (Bacia do Espírito Santo).....	8
<b>Figura 4.</b>	Distribuição das reservas de óleo pesado, por continente.....	10
<b>Figura 5.</b>	Gota de água emulsionada no óleo mostrando a estabilidade pelos surfactantes e particulados.....	16
<b>Figura 6.</b>	Representação esquemática de duas gotas líquidas em aproximação ou colisão: a) aproximação; b) escoamento do líquido entre as gotas; c) deformação viscoelástica das gotas; d) coalescência e e) repulsão.....	18
<b>Figura 7.</b>	Representação esquemática da repulsão eletrostática: a) gota isolada e b) entre duas gotas de água.....	19
<b>Figura 8.</b>	Repulsão por efeito estérico entre duas gotas de água.....	19
<b>Figura 9.</b>	Formação e drenagem do filme interfacial entre as gotas.....	20
<b>Figura 10.</b>	Balanço da tensão tangencial na interface do filme durante a drenagem do filme intersticial.....	20
<b>Figura 11.</b>	Diagrama esquemático mostrando uma gota no óleo estabilizada por asfaltenos, surfactantes e parafinas. Uma região de instabilidade é mostrada quando existe formação de uma barreira incompleta.....	23
<b>Figura 12.</b>	Zonas de separação: a) emulsão água-óleo, b) separação parcial da emulsão e c) separação total da emulsão.....	24
<b>Figura 13.</b>	Esquema dos fenômenos envolvidos na separação de emulsões A/O.....	25
<b>Figura 14.</b>	Processo de estabilização da emulsão por asfaltenos e resinas.....	33

<b>Figura 15.</b>	Ilustração de uma onda eletromagnética planopolarizada. O campo elétrico E oscilando no plano xy e o campo magnético B oscilando no plano xz de uma onda eletromagnética no espaço livre. Os campos estão em planos mutuamente perpendiculares e perpendiculares à direção de propagação x da onda.....	40
<b>Figura 16.</b>	No instante (1) a molécula de água está alinhada com o campo elétrico da onda; no instante (2) o campo inverteu seu sentido e a molécula tende a girar; no instante (3) a onda muda de sentido novamente e a molécula tende a acompanhar o campo.....	42
<b>Figura 17.</b>	(a) Forno de microondas comercial Multiwave 3000 <sup>®</sup> e (b) rotor com os frascos de quartzo utilizados nos procedimentos de separação de emulsão, decomposição por via úmida e combustão iniciada por microondas.....	55
<b>Figura 18.</b>	Campo de extração de petróleo em terra no estado do Espírito Santo (a) local de produção (b) amostragem.....	59
<b>Figura 19.</b>	Sistema de homogeneização das amostras dos petróleos.....	60
<b>Figura 20.</b>	Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por microondas. Adaptado de Mesko.....	62
<b>Figura 21.</b>	(a) Vista do conjunto: frasco de quartzo, capa de proteção, tampa, capa da tampa (b) Adição de petróleo.....	65
<b>Figura 22.</b>	(a) Adição de água (b) vista do rotor com o frasco.....	65
<b>Figura 23.</b>	(a) Perfil de aquecimento e (b) Petróleo dessalgado (fase superior) e água (fase inferior).....	66
<b>Figura 24.</b>	Etapas envolvidas no procedimento de separação da emulsão empregando microondas e na caracterização das fases.....	68
<b>Figura 25.</b>	Resultados obtidos para o teor de água em diferentes frascos de petróleo A. As linhas vermelhas pontilhadas representam o intervalo de confiança calculado e a linha azul contínua representa a média dos resultados do teor de água para todos os frascos.....	73

<b>Figura 26.</b>	Teor de água para diferentes profundidades (topo, meio e fundo) em relação às temperaturas de 80, 90 e 100 °C.....	75
<b>Figura 27.</b>	Representação gráfica ( <i>Box Plot</i> ) dos resultados obtidos para cloreto (desconsiderando o teor de água presente na emulsão) pelo planejamento de experimentos. Tempos de agitação de 20 e 30 min e temperaturas de aquecimento de 80 e 100 °C.....	77
<b>Figura 28.</b>	Influência do volume de água adicionado no procedimento de 10 g de petróleo emulsionado A. Valores correspondentes à média de 3 determinações, as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão. Potência de 500 W, tempo de aquecimento de 30 min e temperatura e pressão máxima de 260 °C e 50 bar, respectivamente.....	79
<b>Figura 29.</b>	Influência do tempo de aquecimento aplicado no procedimento de separação de emulsão. Valores correspondentes à média de 3 determinações, as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão, 10 g de amostra e 20 ml de água. Potência de 500 W e temperatura e pressão máxima de 260 °C e 50 bar, respectivamente.....	80
<b>Figura 30.</b>	Influência da potência aplicada no procedimento de separação de emulsão. Valores correspondentes à média de 3 determinações, as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão, massa de amostra 10 g e 20 ml de água. Tempo de aquecimento de 30 min e temperatura e pressão máxima de 260 °C e 80 bar, respectivamente.....	81
<b>Figura 31.</b>	Comportamento da emulsão durante o programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo A (A) em relação ao tempo, potência e pressão e (B) em relação ao tempo e temperatura dos frascos, sendo que os frascos 2 e 4 continham somente água.....	82
<b>Figura 32.</b>	Influência do número de extrações em relação à concentração de sal extraído. Valores correspondentes à média de 3 determinações, as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão, 10 g de amostra e 20 ml de água. Potência de 800 W, tempo de aquecimento de 30 min e temperatura e pressão máxima de 260 °C e 70 bar, respectivamente.....	83

<b>Figura 33.</b>	Teor de água na amostra de petróleo A, após o procedimento de separação de emulsão, utilizando até 5 extrações sucessivas e etapas posteriores de centrifugação de 30 e 75 min.....	85
<b>Figura 34.</b>	Variação da potência e da pressão interna dos frascos submetidos ao programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo B ((A) em relação ao tempo, potência e pressão e (B) em relação ao tempo e temperatura dos frascos, sendo que os frascos 2 e 4 continham somente água.....	89
<b>Figura 35.</b>	Influência do número de extrações no procedimento de separação de emulsão para o petróleo B. Valores correspondentes à média de 3 determinações e as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão.....	90
<b>Figura 36.</b>	Teor de água na amostra de petróleo B, após o procedimento de separação de emulsão, utilizando até 5 extrações sucessivas e etapas posteriores de centrifugação de 30 e 75 min.....	91
<b>Figura 37.</b>	Variação da potência e da pressão interna dos frascos submetidos ao programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo C ((A) em relação ao tempo, potência e pressão e (B) em relação ao tempo e temperatura dos frascos, sendo que os frascos 2 e 4 continham somente água.....	93
<b>Figura 38.</b>	Influência do número de extrações no procedimento de separação de emulsão para o petróleo C. Valores correspondentes à média de 3 determinações e as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão.....	94
<b>Figura 39.</b>	Teor de água na amostra de petróleo C, após o procedimento de separação de emulsão, utilizando até 5 extrações sucessivas e etapas posteriores de centrifugação de 30 e 75 min.....	95
<b>Figura 40.</b>	Cromatogramas normalizados obtidos após desidratação do petróleo pelo método convencional (destilação simples) e por microondas.....	99
<b>Figura 41.</b>	Comparação dos gráficos de temperatura de corte <i>versus</i> percentagem de destilado do petróleo A desidratado por destilação simples e por microondas.....	100

<b>Figura 42.</b>	Dados experimentais de viscosidade-temperatura do petróleo A obtidos na Petrobras ajustados pelo modelo de Walther-ASTM.....	103
<b>Figura 43.</b>	Intervalo de confiança dos coeficientes <i>A</i> e <i>B</i> da regressão para comparação dos resultados de viscosidade cinemática do petróleo A após tratamento do petróleo por destilação simples e por microondas.	104
<b>Figura 44.</b>	Dados experimentais absolutos de viscosidade-temperatura do petróleo A.....	105
<b>Figura 45.</b>	Cromatogramas normalizados obtidos após desidratação do petróleo B pelo método convencional (destilação simples) e empregando radiação microondas....	106
<b>Figura 46.</b>	Comparação das curvas de destilação simulada de temperatura de corte <i>versus</i> percentagem do destilado do petróleo B desidratado por destilação simples e por microondas.....	107
<b>Figura 47.</b>	Dados experimentais de viscosidade-temperatura do petróleo B obtidos na Petrobras ajustados pelo modelo de Walther-ASTM.....	109
<b>Figura 48.</b>	Intervalo de confiança dos coeficientes <i>A</i> e <i>B</i> da regressão para comparação dos resultados de viscosidade cinemática do petróleo B após tratamento do petróleo por destilação simples e por microondas..	110
<b>Figura 49.</b>	Dados experimentais absolutos de viscosidade-temperatura do petróleo B.....	110

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.</b>	Composição elementar média do petróleo.....	9
<b>Tabela 2.</b>	Quantidade de óleo pesado em bilhões de barris, em diferentes continentes/regiões.....	10
<b>Tabela 3.</b>	Classificação proposta para óleos pesados e extrapesados na Petrobras.....	12
<b>Tabela 4.</b>	Comparação da composição entre os óleos convencionais e os óleos pesados..	12
<b>Tabela 5.</b>	Classificação da UOP 375-07 de acordo com o fator de caracterização.....	30
<b>Tabela 6.</b>	Principais características das emulsões de petróleos estudadas.....	59
<b>Tabela 7.</b>	Principais propriedades dos petróleos extrapesados após desidratação por destilação simples.....	59
<b>Tabela 8.</b>	Matriz de planejamento de experimentos com duas variáveis de dois níveis e uma variável de três níveis, com os valores dos tempos de agitação, temperatura de aquecimento e diferentes níveis utilizados.....	61
<b>Tabela 9.</b>	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por MIC.....	63
<b>Tabela 10.</b>	Programa de aquecimento do forno de microondas para o procedimento de separação da emulsão, empregando sistema fechado com irradiação de microondas.....	64
<b>Tabela 11.</b>	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do petróleo.....	67
<b>Tabela 12.</b>	Teor de água do petróleo A em relação ao tempo de agitação.....	72
<b>Tabela 13.</b>	Teor de água utilizando tempo de agitação de 30 min e temperaturas de aquecimento de 80, 90 e 100 °C. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 2 determinações.....	74

<b>Tabela 14.</b>	Teor de água para o petróleo B utilizando tempo de agitação de 20 min e temperaturas de aquecimento de 80, 90 e 100 °C. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 2 determinações.....	75
<b>Tabela 15.</b>	Teor de água para o petróleo B utilizando tempo de agitação de 30 min e temperaturas de aquecimento de 80, 90 e 100 °C. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 2 determinações.....	76
<b>Tabela 16.</b>	Concentração de cloreto na amostra de petróleo A. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 2 determinações.....	77
<b>Tabela 17.</b>	Condições finais para o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para amostra A, após as otimizações feitas.....	86
<b>Tabela 18.</b>	Planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para otimização do programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo B.....	87
<b>Tabela 19.</b>	Resultados obtidos após a execução do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para otimização do programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo B.....	88
<b>Tabela 20.</b>	Condições finais para o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para o petróleo B, após as otimizações feitas.....	92
<b>Tabela 21.</b>	Propriedades associada à emulsão de petróleo <i>in natura</i> A e após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações por ICP-OES.....	96
<b>Tabela 22.</b>	Propriedades associada à emulsão de petróleo <i>in natura</i> B e após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações por ICP-OES.....	96
<b>Tabela 23.</b>	Propriedades associada à emulsão de petróleo <i>in natura</i> C e após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações por ICP-OES.....	97
<b>Tabela 24.</b>	Temperatura de corte versus rendimento mássico do petróleo A.....	101



<b>Tabela 25.</b>	Comparação entre as propriedades determinadas no petróleo, obtidos após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas e por destilação simples do petróleo A.....	102
<b>Tabela 26.</b>	Temperatura de corte versus rendimento mássico do petróleo B.....	108
<b>Tabela 27.</b>	Comparação entre os resultados obtidos após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas e destilação simples do petróleo B..	108
<b>Tabela 28.</b>	Comparação entre os resultados obtidos após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas e destilação simples do petróleo C..	111
<b>Tabela 29.</b>	Concentrações obtidas para diferentes elementos na fase aquosa, após o procedimento de separação de emulsão.....	112
<b>Tabela 30.</b>	Concentrações de ácido acético e ácido fórmico na fase aquosa, após o procedimento de separação de emulsão.....	113

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

---

1. ASTM, *American Society of Testing Materials*
2. ANOVA, Análise de variância, do inglês *analysis of variance*
3. ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
4. A/O, emulsão do tipo água em óleo
5. ATE, alto teor de enxofre
6. ATN, alto teor de nitrogênio
7. °API, grau API, do inglês *American Petroleum Institute*
8. BSW, água e sedimentos, do inglês *basic sediments and water*,
9. BTE, baixo teor de enxofre
10. CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*
11. CV, coeficiente de variação
12. DTG, distribuição do tamanho de gotas
13.  $K_{UOP}$ , fator de caracterização do *Bureau of Mines*
14. HTSD, destilação simulada de alta temperatura, do inglês *high temperature simulated distillation*
15. IC, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*
16. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
17. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
18. LOD, limite de detecção, do inglês *limit of detection*
19. LOQ, limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*
20. MIC, combustão iniciada por microondas, do inglês *microwave induced combustion*
21.  $P_{m\acute{a}x}$ , pressão máxima
22.  $T_{m\acute{a}x}$ , temperatura máxima
23. TAN, número de acidez total, do inglês *total acid number*
24. NIST, *National Institute of Standards and Technology*
25. O/A, emulsão do tipo óleo em água
26. PEV, ponto de ebulição verdadeiros

27. PIE, ponto inicial de ebulição
28. PTFE, politetrafluoretileno, teflon®
29. RCC, teor de carbono residual, do inglês *residual carbon content*
30. rpm, rotações por minuto.
31. RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*
32. UOP, do inglês *Universal Oil Products*
33.  $V_{\text{interno}}$ , volume interno
34. XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

## RESUMO

---

### DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÃO COM O USO DE RADIAÇÃO MICROONDAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO EXTRAPESADO.

Autora: Maria de Fátima Pereira dos Santos

Orientador: Érico Marlon de Moraes Flores

Neste trabalho é proposto um procedimento de laboratório para separação de emulsões de petróleo extrapesado com elevado teor de água e sais dissolvidos, utilizando radiação microondas em sistema fechado. A emulsão de petróleo foi transferida para frascos de quartzo e foi feita a adição de água. A separação da emulsão foi feita em forno de microondas com potência e pressão máxima de 800 W e 70 bar, respectivamente. Foi feito um estudo prévio da homogeneização onde foi avaliado o tempo de agitação, temperatura de aquecimento e profundidade de retirada de alíquota. Para o procedimento proposto foram avaliados os seguintes parâmetros: massa de amostra, volume de água, tempo de irradiação com microondas, potência e a necessidade de utilização de etapas adicionais de extração. O procedimento proposto apresentou eficiência superior a 95% sendo possível a obtenção de um óleo com teor de água inferior a 1% v/v para diferentes emulsões ( $^{\circ}$ API entre 11,1 e 14,2). Esta condição foi alcançada com o uso de extrações sucessivas e uma etapa subsequente de centrifugação. Foi feita a caracterização do óleo antes e após o procedimento de separação de emulsão e da fase água resultante. Para tanto, foram avaliados o teor de água, concentração de Ba, Ca, Cl, S, Sr, Fe, P, Mg, Ni, N, K, Na e V após decomposição para posterior determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e por cromatografia de íons. Além disso, foi feita a destilação simulada por cromatografia gasosa do óleo e a determinação da densidade, viscosidade cinemática e número de acidez total, antes e após o procedimento de separação de emulsão utilizando radiação microondas. Não houve diferença significativa entre os resultados obtidos antes e após o procedimento de separação de emulsão para a maioria dos elementos estudados. A concentração de alguns elementos (Ca, Mg, Na, K e Cl) foi reduzida de 53 a 99% (m/m) após a aplicação do procedimento proposto. Foi possível separar a água e os sais de emulsões de petróleo extrapesado em escala analítica. Os resultados obtidos foram satisfatórios quando comparados ao método de ensaio de desidratação por destilação simples aplicado na Petrobras N-2499/93. O procedimento proposto é relativamente simples e rápido, requer menor quantidade de amostra, além de não requerer o uso de solventes orgânicos. O tempo total é de, aproximadamente, 1 hora, sendo que o método aplicado pela Petrobras pode alcançar um tempo superior a 4 h.

## ABSTRACT

---

---

### DEVELOPMENT OF AN EMULSION SEPARATION PROCESS WITH THE USE OF MICROWAVE RADIATION FOR EXTRA HEAVY CRUDE OIL CHARACTERIZATION

Autora: Maria de Fátima Pereira dos Santos

Orientador: Érico Marlon de Moraes Flores

In this work is proposed a procedure for separation in laboratory scale of extra-heavy crude oil emulsions with high dissolved water and salt content, using microwave radiation in a closed system. The emulsion was introduced into a high pressure quartz vessel and water was added. The separation of the emulsion was done in microwave oven with maximum power and pressure of 800 W of power and 70 bar, respectively. Homogeneity was evaluated taking into account the shaking time, heating temperature and the depth level of the sample. The following parameters were evaluated for the proposed procedure: sample mass, water content, microwave irradiation time, power and the necessity of additional extraction steps. The proposed procedure using microwave radiation for emulsion separation presented efficiency over 95% being possible to have a oil with water content below 1% v/v for emulsions from 11,1 to 14,2 °API. This condition was reached with the use of successive extractions and a subsequent centrifugation step. The oil was characterized before and after the emulsion separation procedure and the resulting water phase. Water content and concentration of Ba, Ca, Cl, S, Sr, Fe, P, Mg, Ni, N, K, Na e V were evaluated after decomposition for further determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and by ion chromatography. Simulated distillation was performed and density, viscosity and total acid number (TAN) measured, before and after the emulsion separation procedure using microwave radiation. No significant was obtained between the results obtained before and after emulsion separation procedure for the majority of the elements studied. The concentration of some element (Ca, Mg, Na, K e Cl) was reduced from 53 to 99% (m/m). Using the proposed procedure, it was possible to separate the water and the salt from extra-heavy crude oil emulsions in an analytic scale. The results obtained were considered suitable when compared to the method used by Petrobras (N-2499/93). The proposed procedure is simple and fast, requires a small sample amount and does not require the use of organic solvents and it can be performed in about 1 hour.

# 1. INTRODUÇÃO

---

O aproveitamento de acumulações de óleos pesados e viscosos “*offshore*” representa um desafio econômico e tecnológico para as grandes companhias de petróleo. Neste aspecto, é de fundamental importância a abordagem de técnicas que sejam adequadas à medição de propriedades físicas e químicas dos petróleos extrapesados para a determinação do seu potencial em relação ao tratamento, refino e conseqüente valoração econômica.

Caracterizar petróleos extrapesados pode ser uma tarefa de execução muito difícil e os resultados podem não ser representativos se os contaminantes (a água emulsionada e os sais dissolvidos) não forem retirados, o que afeta a qualidade dos resultados. No caso, de novos campos de petróleo, a caracterização rápida permite subsídios à declaração de comercialidade do campo junto à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Devido à rapidez com que novos sistemas de produção podem entrar em operação é importante antecipar para a área de refino as características de um óleo, mesmo quando ele ainda não está sendo produzido. Desta forma, a caracterização do petróleo e seus derivados permite ajustar as condições operacionais dos processos de forma a produzir os derivados em quantidade e com a qualidade exigida pelo mercado.

O laboratório, ao receber uma amostra para a sua caracterização, freqüentemente se depara com a aplicabilidade de métodos padronizados restritos a petróleo isentos de água. O procedimento de laboratório para a quebra de emulsões do tipo água-óleo (A/O), contendo elevada concentração de sais dissolvidos, deve ser capaz de retirar a água e o sal para obter o petróleo desidratado sem a presença destes contaminantes. Em geral, os teores de água e sal no óleo devem ser inferiores a 1% v/v e 500 mg l<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas substâncias precisam ser removidas para evitar interferências, principalmente, na determinação de viscosidade, densidade (°API), acidez total, enxofre, nitrogênio e metais. Em geral, nesta etapa de determinação podem ser cometidos muitos erros, além de excessivo tempo de análise, principalmente quando os petróleos são extrapesados.<sup>86</sup> Em especial, a presença de cloretos pode causar diversos problemas tanto em termos de processamento do petróleo, quanto à qualidade de alguns derivados, principalmente os pesados como gasóleos e resíduo de vácuo, causando envenenamento dos catalisadores por metais e piorando a qualidade do óleo combustível ou do asfalto.<sup>133</sup>

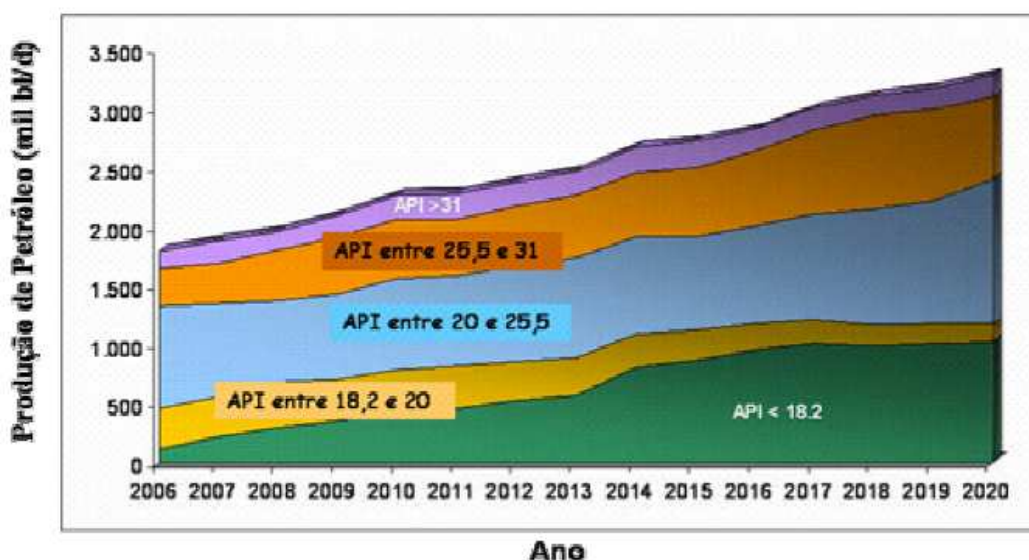
No passado, os óleos produzidos nos campos nacionais eram relativamente leves e médios e os procedimentos convencionais não acarretavam maiores inconvenientes para os procedimentos de laboratório. Entretanto, nos últimos anos a produção de óleos mais pesados e biodegradados, com maior acidez e, evidentemente, com maiores concentrações

---

<sup>86</sup> Kim, B. Y., Moon, J. H., Sung, T. H., Yang, S. M., Kim, J. D., *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 1307-1320.

<sup>133</sup> Speight, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2001.

de compostos polares têm aumentado. Como consequência, sérias dificuldades começaram a ocorrer com respeito às atividades de preparo das amostras para a caracterização em laboratório. Esta etapa consitui um desafio para os laboratórios, sobretudo quando se considera o preparo de amostra de petróleos extrapesados, cuja produção tem sido crescente no cenário nacional. A Figura 1 mostra a projeção da produção de petróleo pesado e extrapesado até 2020.



**Figura 1.** Projeção da produção de petróleo no Brasil – cenário nacional. Costa, 2007.<sup>47</sup>

Atualmente, a produção de petróleos classificados como pesados ( $^{\circ}$ API entre 14,1 e 19,0) e extrapesados ( $^{\circ}$ API menor ou igual a 14) tem aumentado (Figura 1). No caso de alguns países (Brasil, Canadá e Venezuela) podem ser encontrados petróleos com  $^{\circ}$ API muito baixo, até mesmo inferior a 10. A separação da água emulsionada para posterior caracterização deste tipo de amostra pelos procedimentos convencionais é de difícil aplicação, ou quase impossível. Várias tecnologias podem ser utilizadas, sendo as mais comuns, o uso de desemulsificantes<sup>29,34,75,82,150</sup>, centrifugação<sup>101</sup> e, mais recentemente, a radiação microondas.<sup>42,54,62,123,140,151,154</sup> Para a caracterização de petróleos torna-se necessário o desenvolvimento de um processo que permita aumentar o número de amostras desidratadas, bem como melhorar a eficiência de separação, permitindo a obtenção de

<sup>47</sup> Correa, R., Gualdrón, O., *Revista Energía y Computación*, 14 (1998).

<sup>29</sup> Bourg, D.F., US Patent 6,153,656 (28/11/2000).

<sup>34</sup> Breen, P. J., Yen, A., Tapp, J., *Petrol. Sci. Technol.* 21 (2003) 437-447.

<sup>75</sup> Hart, P. R., US Patent 6,103,100 (15/08/2000).

<sup>82</sup> Kang, W., Jing, G., Zhang, H., Li, M., Wu, Z., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. A.* 272 (2006) 27-31.

<sup>150</sup> Wu, J., Xu, Y., Dabros, T., Hamza, H., *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. A.* 252 (2005) 79-85.

<sup>101</sup> McLean, J., Kilpatrick, P. K., *J. Colloid Inter. Sci.* 189 (1997) 242-253.

<sup>42</sup> Chan, C-C., Chen, Y-C., *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 3407-3420.

<sup>54</sup> Evdokimov, I. N., Novikov, M. A., *Chem. Technol. Fuels Oils* 43 (2007) 46-50.

<sup>62</sup> Fortuny, M., et al., *Energy Fuels* 21 (2007) 1358-1364.

<sup>123</sup> Rajakovic, V., Skala, D., *Sep. Purif. Technol.* 49 (2006) 192-196.

<sup>140</sup> Tan, W., Yang, X. G., Tan, X. F., *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 1367-1377.

<sup>151</sup> Xia, L., Lu, S., Cao, G., *J. Colloid Int. Sci.* 271 (2004) 504-506.

<sup>154</sup> Xia, L. X., Lu, S. W., Cao, G. Y., *Chem. Eng. Commun.* 191 (2004) 1053-1063.

petróleo desidratado com concentração total de água inferior a 1% v/v.<sup>125</sup> Na caracterização dos petróleos, a primeira etapa consiste em submeter o petróleo a um pré-tratamento adequado visando sua preparação para os passos subseqüentes. É importante observar que, dentre todas as operações de caracterização, a etapa de pré-tratamento das amostras é a mais crítica, pois caso não seja executada adequadamente comprometerá a representatividade de amostras de petróleo.

Para facilitar a separação da emulsão alguns laboratórios fazem uso da adição de desemulsificantes. Neste caso, isto pode representar um inconveniente pelo risco de agregar produtos químicos ao petróleo que possam alterar a integridade da amostra na caracterização de propriedades físicas e químicas convencionais. Embora a utilização destes agentes químicos seja frequentemente descrita na literatura, estes podem possuir custo elevado, causar danos ao meio ambiente e ainda pode ser necessário aplicar um tipo diferente de desemulsificante para cada tipo de petróleo. O método alternativo, por centrifugação, é utilizado com grande eficiência para petróleos leves. Entretanto, não é eficiente para petróleos extrapesados devido à forte estabilidade das emulsões formadas. Neste caso, costuma-se adicionar desemulsificantes para quebrar a emulsão em laboratório e submeter a amostra à etapa de centrifugação. Além de ser um procedimento demorado, outro inconveniente seria a interferência dos desemulsificantes nos testes de laboratório que objetivam selecionar produtos químicos para serem usados no tratamento primário do petróleo<sup>128</sup>.

Embora processos baseados na separação gravitacional possam ser aplicados para petróleos mais leves (<sup>o</sup>API maior que 19), sua aplicação para petróleos mais pesados é, normalmente, impraticável para uso posterior na sua caracterização. Com o uso de destilação para separação de emulsões, embora possa ser aplicada para petróleos com baixas concentrações de água emulsionada, o petróleo residual pode conter elevadas concentrações de sais (não removidos durante a destilação) que podem interferir na execução dos ensaios necessários para caracterização.<sup>128</sup>

Atualmente, o processo utilizado em laboratórios é a desidratação por destilação simples. Neste caso, a emulsão é destilada e as frações mais leves são recuperadas conforme norma Petrobras N-2499/93.<sup>114</sup> Este método tem demonstrado não ser o melhor tratamento para petróleos extrapesados com elevada concentração de sais pois, após o processo de desidratação, os sais se concentram na fase óleo causando alteração de alguns parâmetros analíticos, podendo afetar os resultados. De fato, este método não é recomendado para amostras de petróleos contendo água emulsionada com alta concentração de sal, pois estes não são extraídos. Outro problema que pode ocorrer é a

<sup>125</sup> Rondón, M., Bouriat, P., Lachaise, J., *Energy Fuel* 20 (2006) 1600-1604.

<sup>128</sup> Santos, M. F. S., *et al*, Trab.apres.no IX Seminário de Química da Petrobras, Rio de Janeiro, 2006.

<sup>114</sup> Norma Petrobras, N-2499, SC – 20 Técnicas analíticas de laboratório, Rio de Janeiro, 1993



indisponibilidade de quantidade suficiente de amostra para que os métodos convencionais possam ser aplicados.

Borges<sup>28</sup> fez alguns testes preliminares de avaliação do uso de fontes de energia baseadas no ultra-som e microondas para tratar o petróleo, concluindo que o efeito do ultra-som não apresentou resultados satisfatórios para a separação dos sais do petróleo cru e que o pré-tratamento com o auxílio da energia de microondas e lavagem com água destilada seria uma alternativa eficiente, mantendo controladas a pressão e a temperatura da mistura petróleo-água. Nos últimos anos, o uso de radiação microondas tem sido estudado para os mais diversos fins, incluindo áreas da química, física, biologia, medicina, entre outras. Particularmente, na área de química, há diversos estudos relacionados com processos de síntese e de decomposição de amostras. A razão de seu crescente uso tem sido relacionada com a rápida transferência de energia, o que aumenta a temperatura do meio sob irradiação quase que instantaneamente. Com referência ao processo de separação, o uso de radiação microondas, próprio da rápida transferência de calor, pode acelerar o aquecimento de misturas emulsionadas de petróleo e água, facilitando sua separação. Este efeito, associado ao fenômeno de agitação que ocorre em nível molecular, pode separar de maneira mais eficiente as emulsões trazendo, como consequência, uma diminuição do tempo de separação.

## 1.1 Objetivos

Com base em tais premissas, a utilização da radiação microondas pode ser uma alternativa adequada para a separação de emulsões de petróleo. Desta forma, no presente trabalho é apresentado um estudo sistemático para o desenvolvimento de um procedimento de laboratório adequado para a separação de água e sais de petróleos extrapesados, °API de 10 a 14, empregando radiação microondas para posterior determinação das propriedades físicas e químicas destes petróleos. Foram investigados os seguintes parâmetros: a) temperatura, b) pressão máxima, c) uso de esferas vidro para facilitar a separação, d) tempo, e) potência de irradiação, f) volume de água e g) massa de amostra. Para o desenvolvimento da metodologia de separação, foram realizados estudos iniciais de homogeneidade de petróleo extrapesado, proveniente de campo “*onshore*” com 11,0 °API. Para isto, foi feito um estudo completo em relação ao tempo de agitação, temperatura de aquecimento e nível de profundidade de retirada da alíquota amostrada para teor de água e cloreto. Foram utilizadas ferramentas estatísticas para a avaliação e interpretação dos resultados. A eficiência de cada condição, no petróleo desidratado (fase óleo), foi avaliada

---

<sup>28</sup> Borges, L. A.; Dessalgação e desidratação de petróleo, Relatório técnico (1995), Petrobras.

---

com base nos seguintes parâmetros: teor de água até 1% v/v (Karl-Fischer), destilação simulada, densidade ( $^{\circ}$ API), viscosidade cinemática, cloretos, acidez total, Ni, V, N e S visando a garantia da representatividade da amostra. Depois de estabelecidas as melhores condições, foram avaliadas outras propriedades importantes: teor de metais e não metais no petróleo desidratado (Ba, Ca, Cl, S, Sr, Fe, P, Mg, Ni, N, K, Na e V). Para avaliar a eficiência do procedimento de pré-tratamento em relação aos metais e não metais foi feita a análise dos petróleos originais tratadas por via úmida e posterior determinação por ICP OES (espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo) e por combustão iniciada por microondas (MIC) para a posterior determinação de cloreto por cromatografia de íons (IC).

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

---

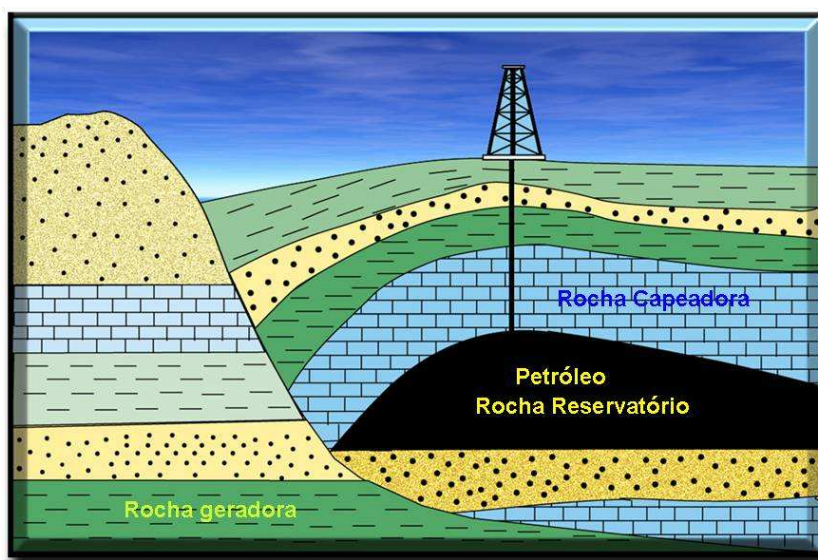
*Neste capítulo é apresentada uma breve descrição dos principais aspectos relacionados à formação do petróleo emulsionado e seus contaminantes, em especial aos petróleos extrapesados.*

*Em um segundo momento, são mais extensamente discutidos os aspectos relacionados à composição dos petróleos e, de maneira mais específica, as propriedades que influem no processo de separação água-óleo, visando a posterior etapa de caracterização em laboratório.*

*Finalmente, além das atividades relacionadas ao desenvolvimento de uma metodologia de separação da emulsão do tipo A/O, são discutidas as patentes referentes à sistemas usados nas unidades de processamento primário de petróleos (separação água-óleo), porém não aplicáveis para os testes de caracterização em laboratório. Entretanto, nenhuma das publicações citadas, incluindo trabalhos em periódicos e patentes, faz referência para a separação de água-óleo em amostras reais de petróleos pesados e extrapesados emulsionados visando à posterior etapa de caracterização em laboratório.*

## 2.1. O Petróleo

Geralmente, o petróleo depois de formado não se acumula na rocha na qual foi gerado – rocha geradora ou rocha matriz. Sob a ação de pressões do subsolo, o petróleo migra até encontrar uma rocha porosa que, se cercada por uma rocha impermeável (rocha selante ou rocha capeadora), aprisiona o petróleo em seu interior. Essa rocha, na qual o petróleo se encontra aprisionado e acumulado, é denominada de reservatório, normalmente de origem calcária ou arenítica. O petróleo encontra-se em condições de ser extraído se os poros da rocha reservatório se comunicam entre si formando, assim, a jazida comercial. A Figura 2 ilustra, de maneira esquemática a distribuição de fases no interior de um reservatório típico de petróleo.<sup>45,141</sup>



**Figura 2.** Reservatório típico de petróleo. Adaptado de Corrêa<sup>45</sup>.

O petróleo não é uma substância homogênea e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. A *American Society for Testing and Materials*, (ASTM) o define como: "*Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido*". O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere

<sup>45</sup> Corrêa, O. L. S., Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia, Rio de Janeiro, Interciência (2004) 4-12.

<sup>141</sup> Tissot, B.P., Welte, D.H. Petroleum formation and occurrence, Berlin Heidelberg, New York Tokyo, Springer-Verlag, 1984.

apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo<sup>8</sup>.

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo apresentam propriedades físicas bastantes distintas entre si, o que se reflete sobre as propriedades químicas dos petróleos. Estas propriedades podem variar bastante de acordo com o tipo de hidrocarboneto predominante no petróleo, que pode ser do tipo parafínico, naftênico ou aromático<sup>132</sup>.

Podem ocorrer óleos muito fluidos e claros, com grandes proporções de destilados leves, até óleos muito viscosos e escuros com grandes proporções de destilados pesados, com densidades relativas à água variando entre 0,80 e 1,00 (Figura 3). Apesar destas diferenças em suas características físicas, sua composição centesimal varia pouco como mostra na Tabela 1 o que pode, à primeira vista, parecer contraditório. Isto é explicado através da composição química do petróleo, pois ele é composto majoritariamente por séries de hidrocarbonetos homólogas.<sup>132</sup>



**Figura 3.** Foto do petróleo extrapesado em campo *onshore* (Bacia do Espírito Santo).

Os hidrocarbonetos são substâncias compostas por carbono e hidrogênio, cujas quantidades variam pouco em termos relativos. No entanto, as diferenças entre as propriedades físicas e químicas destes hidrocarbonetos são muito grandes, o que resulta em uma diversidade de características dos petróleos para uma faixa estreita de variação de composição elementar do óleo cru.

<sup>8</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-00, PA, USA, 2000.

<sup>132</sup> Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2001.

**Tabela 1.** Composição elementar média do petróleo<sup>132</sup>.

Elemento	Composição, %
Carbono	83 a 87
Hidrogênio	11 a 14
Enxofre	0,06 a 8
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	0,30

Os óleos pesados, altamente viscosos, são produzidos pela alteração de óleos normais nos reservatórios, a partir da atuação de processos como a biodegradação e a “*water-washing*” (fenômeno observado com a infiltração de águas de chuvas em um reservatório, que resulta na remoção dos hidrocarbonetos mais solúveis em água, com a conseqüente alteração da composição do óleo).<sup>121</sup>

## 2.2. Petróleos pesados, extrapesados ou tar mats: reservas e realidades

Normalmente, as reservas de óleos pesados possuem uma participação menor relativamente às fontes de óleos leves e de energia natural disponíveis. Com respeito à produção mundial, a porcentagem de óleos pesados é, atualmente, um pouco acima de 10%.<sup>142</sup> No Brasil esta proporção é menor quando comparado a produção mundial.

As reservas provadas de petróleo no Brasil eram, em fins de 2007, da ordem de 12 bilhões de barris, dos quais 3,6 bilhões são de óleos pesados (definidos como os de grau API igual ou menor que 19). A perspectiva de incorporação de novas reservas desse tipo de óleo é 2,3 bilhões de barris, parte delas dependente de novas tecnologias. Como exemplo, na concessão de Badejo, reservatório Siri Bacia de Campos, caso se comprovem as tecnologias ora sendo testadas em projeto piloto, há perspectiva de reservas de 200 milhões de barris de óleo extrapesado e viscoso.<sup>1</sup>

Entretanto, em termos de produção, os óleos pesados incluem alguns campos de terra “*onshore*” e uma plataforma pioneira no campo de Jubarte “*offshore*”, na Bacia de Campos, ES. No entanto, apesar da produção atual ainda ser pequena, para assegurar uma relação da demanda e produção favorável, a perspectiva em médio prazo requer que a produção nacional de tais óleos seja acima de 20% do volume total produzido.

Embora seja muito difícil obter um volume definitivo e confiável, devido à falta de um padrão de classificação comum e devido às divergências entre as informações de reserva e

<sup>132</sup> Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2001.

<sup>121</sup> Peters, K. E., Moldowan, J. M., The Biomarker Guide – Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 2003.

<sup>142</sup> Trevisan, O. V., Lisboa, A. C., França, F. A., Trindade, V., *World Heavy Oil Conf.*, Paper 437, Beijing, China 2006.

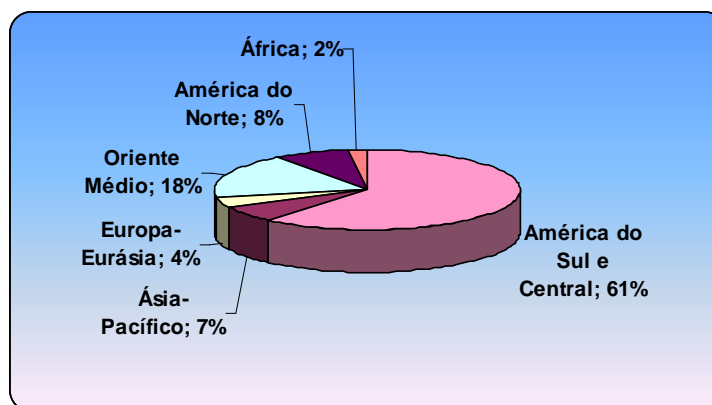
<sup>1</sup> ANP, Reporte anual de reservas, [www.anp.gov.br/doc/dados\\_estatisticos/Blocos\\_Exp\\_Sob\\_Concessão.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Blocos_Exp_Sob_Concessão.pdf), 2008.

a base de dados publicados por países e agências internacionais, há um consenso que as fontes de óleos pesados e extrapesados e betume de terra são superiores a 6 trilhões de barris.<sup>37</sup> De acordo com Kooper *et al.* em 2002, as estimativas de reservas dos óleos não convencionais no planeta oscilam entre 6 a 9 trilhões de barris. Sob este aspecto, os óleos pesados representam cerca de 15% das reservas estimadas. Já a sua quantidade em relação às reservas provadas é aproximadamente 550 bilhões de barris, sendo o continente americano a região com as maiores jazidas, em torno de 61% do total, conforme apresentam a Tabela 2 e a Figura 4.<sup>92</sup>

**Tabela 2.** Quantidade de óleo pesado em bilhões de barris, em diferentes continentes/regiões.

Região ou Continente	Bilhões de barris*
América do Norte	44,54
América do Sul, Central e Caribe	334,94
Ásia-Pacífico	37,35
África	9,04
Europa/Eurásia	23,07
Oriente Médio	98,56
Total	547,50

\* Um Barril de petróleo equivale a 159 l



**Figura 4.** Distribuição das reservas de óleo pesado, por continente. Adaptado de Schlumberger, 2007.

Existe, uma diferença fundamental entre a expressão óleo pesado e o termo *tar sand* ou *tar mats*. Os óleos pesados podem ocorrer em qualquer rocha reservatório. O termo *tar sand* denomina as rochas sedimentares arenosas que contêm betume como óleo extrapesado em quantidades relativamente grandes.<sup>141</sup>

Óleo pesado e *tar mats* (betume) podem ser petróleos líquidos, semi-sólidos ou

<sup>37</sup> Butler, R.M., Thermal recovery of oil and bitume, Prentice Hall, New Jersey, 1991.

<sup>92</sup> Kooper, R., Curtis, C., Decoster, E., Garcia, A.G., Huggins, C., *Oilfield Rev* 30 (2002) 30-52

<sup>141</sup> Tissot, B. P., Welte, D.H., Berlin Heidelberg, New York Tokyo, Springer-Verlag, 1984.

naturalmente sólidos que ocorrem em meios porosos. A classificação do óleo cru é geralmente baseada na densidade, que é uma característica física. Entretanto, esta característica geralmente é complementada por outras propriedades físicas como viscosidade e/ou razão carbono-hidrogênio para auxiliar nesta classificação.

Existe uma escala de densidade, desenvolvida para petróleo e produtos, pelo *American Petroleum Institute*, conhecida como °API, cuja relação com a densidade é definida pela equação (1).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6} / 15,6^{\circ}C} - 131,5 \quad (1)$$

Cabe ressaltar que, quanto menor o valor do °API mais denso é o petróleo. Os óleos pesados podem ser caracterizados pela alta viscosidade e densidade. Uma referência de densidade é a da água a 4°C (1,000 kg/m<sup>3</sup>, ou 10° API). Este valor foi tomado como base para diferenciação entre petróleos pesados e extrapesados uma vez que as propriedades da água são bem conhecidas e usadas em vários estudos comparativos.<sup>85</sup>

*Tar Mats* em reservatórios são óleo extrapesado (<10 °API) ou betume, com viscosidade *in situ* tipicamente superior a 10.000 cp, resultante do enriquecimento do óleo por asfaltenos (20 a 60% em massa).<sup>105</sup>

A Conferência de Petróleo Mundial classifica os óleos pesados como aqueles mostrados com densidade relativa acima de 0,920 - equivalente a 22,3 °API. O Instituto de Petróleo Americano adota a definição de óleo pesado como sendo a densidade relativa igual ou menor do que 20 °API. No Brasil, a ANP adota a densidade relativa, estabelecendo uma faixa entre 10 e 22 °API; e os óleos com densidade relativa menor que 10 °API são classificados como extrapesado.<sup>142</sup>

Na Petrobras, segundo o PROPES (Programa Tecnológico de Óleos Pesados Offshore), o óleo pesado e extrapesado são definidos conforme Tabela 3, sendo que esta classificação será adotada ao longo deste trabalho.

<sup>85</sup> Khayan, M., Proposed Classification and Definitions of Heavy Crude Oils and Tar Sands, Caracas, 1982.

<sup>105</sup> Meyer, R.F. et al. U.S. *Geo. Surv. Bull. n* (1944), 1990.

<sup>142</sup> Trevisan, O. V., Lisboa, A. C., França, F. A., Trindade, V., Paper 437, Beijing, China 2006.



**Tabela 3.** Classificação proposta para óleos pesados e extrapesados na Petrobras.<sup>122</sup>

<b>Tipo de óleo</b>	<b>Características</b>
Óleo pesado	°API < 19, Viscosidade no reservatório > 10 mPa.s ou em condições ambientais (1 atm, 20°C) > 500 mPa.s (cP)
Óleo extrapesado ou extraviscoso	°API ≤ 14, Viscosidade no reservatório >100 mPa.s (cP), ou em condições ambientais (1 atm, 20°C) >10.000 mPa.s (cP)

A Tabela 4 mostra a comparação dos valores médios da composição entre os petróleos convencionais e pesados, segundo Tissot, 1984.<sup>141</sup>

**Tabela 4.** Comparação da composição entre os óleos convencionais e os óleos pesados.

<b>Elemento</b>	<b>Petróleos convencionais, % massa</b>	<b>Petróleos pesados, % massa</b>
Hidrocarbonetos saturados	57,2	16,1
Hidrocarbonetos aromáticos	28,6	30,4
Resinas + Asfaltenos	14,2	53,5

### 2.3. Óleo biodegradado

Denomina-se biodegradação do petróleo à degradação dos hidrocarbonetos, preferencialmente das parafinas normais, por microorganismos. Este processo ocorre por meio de reações bioquímicas de oxidação, catalisadas por enzimas, nas quais são igualmente metabolizados micronutrientes nitrogenados e sulfurados. Dessa forma, os produtos dessas reações microbianas, que consomem hidrocarbonetos incluem, necessariamente, compostos heteroatômicos. Conseqüentemente, os petróleos biodegradados exibem alterações compositivas características: empobrecimento em hidrocarbonetos normais e enriquecimento em iso e cicloparafínicos, aromáticos, asfaltenos e em compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados.

Os hidrocarbonetos mais leves são, primeiramente, removidos e, por fim, os hidrocarbonetos mais pesados na seguinte ordem de preferência: n-parafinas; isoprenóides; hopanos; esteranos; diasteranos; esteróides aromáticos e porfirinas (compostos mais resistentes à biodegradação).<sup>121</sup>

<sup>122</sup> Programa Tecnológico de Óleos Pesados Offshore – *PROPES Notícias* 7 – Abril de 2004.

<sup>141</sup> Tissot, B. P., Welte, D. H., Berlin Heidelberg, New York Tokyo, Springer-Verlag, 1984.

<sup>121</sup> Peters, K. E., Moldowan, J. M., *The Biomarker Guide* – Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 2003.

## 2.4. Água de formação

Durante a extração, uma quantidade grande de água é produzida junto com o óleo, seja pelas próprias condições do reservatório, ou como uma consequência da injeção de água no processo de recuperação secundária do poço. A quantidade de água varia tipicamente de 0,5 a 10% em volume, mas pode alcançar valores superiores a 50%. À medida que o poço se aproxima do fim de sua vida produtiva, a água produzida pode alcançar 100% em volume. A água associada com o petróleo pode estar presente de três formas: água livre, água emulsionada e água solúvel.<sup>45</sup>

Uma vez que água e óleo são líquidos imiscíveis e, desde que o volume de água seja tal que não haja tempo suficiente para um contato íntimo com o óleo, uma parte da água estará escoando junto com o óleo, porém em fases diferentes, ou as gotas de água terão um diâmetro tal que torna fácil a coalescência. Nestes casos, há a ocorrência de água livre, onde a separação entre as fases é facilmente obtida por decantação.

Havendo uma mistura muito íntima entre a água e o óleo, devido ao escoamento turbulento ou à ação cisalhante criada em bombas e válvulas, a água será dispersa em gotículas muito pequenas, dando origem a uma emulsão água-óleo. Nestes casos temos a água emulsionada. Embora a água e o óleo sejam considerados líquidos imiscíveis, existem uma pequena solubilidade da água em óleo. Esta solubilidade é função da temperatura, do tipo de hidrocarbonetos e dos compostos com hetero-átomos presentes no petróleo. Nestes casos temos a água solúvel.<sup>97,140</sup>

A água obtida junto com o petróleo nos campos de produção é, na realidade, uma solução salina contendo também partículas sólidas dispersas (sedimentos). Esta salmoura, em muitos aspectos semelhantes à água do mar, pode alcançar teor de sais da ordem de 300 000 mg kg<sup>-1</sup> (30% em massa) expresso como NaCl (raramente, o teor de sais chega a valores inferiores a 15 000 mg kg<sup>-1</sup>). Valores entre 20 000 e 130 000 mg kg<sup>-1</sup> NaCl são comumente encontrados. As águas produzidas são, geralmente, mais ricas em cálcio do que em magnésio, contêm pouco sulfato, têm pH menor que 7 e apresentam teor de bicarbonato superior a 150 mg L<sup>-1</sup>.<sup>140</sup>

Os sais solúveis em água são: carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Eles são os principais responsáveis por problemas de corrosão (devido à presença de cloretos) e incrustação (devida aos sulfatos e carbonatos) durante o refino do petróleo. Entretanto, nem todo sal encontrado no óleo cru está necessariamente dissolvido

<sup>45</sup> Corrêa, O. L. S., Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia, Rio de Janeiro, Interciência (2004) 4-12.

<sup>97</sup> Liancheng, W., Zhong, Y., *Petr. Processing* (7), Changchun (1992) 47-53.

<sup>140</sup> Thomas, J. E., *et al.* Fundamentos de engenharia de petróleo, 2ª ed, Rio de Janeiro: Interciência, Petrobras, 2004.

em água. Partículas cristalinas de sais, encontradas em petróleos tanto leves quanto pesados, só serão removidas da fase oleosa se uma lavagem adequada for realizada.<sup>25</sup>

## 2.5. Emulsões de petróleo

Normalmente, o petróleo e a água são submetidos à intensa agitação e cisalhamento ao escoarem através das tubulações de produção. A agitação e o cisalhamento promovem o aparecimento preferencial de emulsão de petróleo do tipo água em óleo, formada por diminutas gotas de água dispersas no petróleo.

Uma emulsão de petróleo é uma dispersão de água com óleo que, tradicionalmente, é classificada em três tipos: água em óleo (A/O); óleo em água (O/A) e múltipla. Na indústria de petróleo, em geral, o tipo mais encontrado é A/O, conhecida como emulsão regular.<sup>118,118</sup>

Geralmente, as emulsões de petróleo do tipo água em óleo começam a ser geradas no interior do poço a partir do momento que o petróleo e a água são submetidos à agitação. Após a água ter sido separada do petróleo, é comum essa água apresentar óleo residual em sua composição. Parte desse óleo encontra-se sob a forma de emulsão do tipo óleo em água, constituídas por diminutas gotas de óleo dispersas na água separada do petróleo. Estes sistemas são conhecidos como emulsões inversas.<sup>118,140</sup>

As emulsões múltiplas são aquelas onde gotas de óleo dispersas em água são suficientemente grandes para abrigar gotículas de água em seu interior (A/O/A). Podem ser também gotas de água dispersas com gotículas de óleo em seu interior (O/A/O).<sup>91</sup>

Na prática, são observados alguns agentes emulsificantes naturais nos petróleos, responsáveis pelo equilíbrio termodinâmico e cinético das camadas interfaciais das espécies coloidais do petróleo e, conseqüentemente, da emulsão. Em geral a coalescência é facilitada pela diminuição de cargas superficiais das partículas e da viscosidade do meio devido à maior probabilidade de choques entre as mesmas.<sup>95</sup>

Vários compostos podem promover a estabilização de emulsões de petróleo, como partículas presentes na água do mar, ou frações ou compostos encontrados no petróleo como: asfaltenos, resinas e parafinas que contribuem para a formação da estabilidade da emulsão A/O. Na fração de asfaltenos, encontra-se a porfirina de níquel que tem um papel essencial na formação da emulsão. A porfirina de vanádio, embora mais abundante no petróleo que a porfirina de níquel, não desempenha um papel tão importante na formação da emulsão, possivelmente devido à diferença de polaridade. Os compostos com maior solubilidade na fase óleo do que na fase aquosa são os agentes que promovem a

<sup>25</sup> Barnett; J. W., *Technol. Oil & Gas J.* (1988) 43-49.

<sup>118</sup> Pal, Rajinder., *Colloids Surf A*, 84 (1994) 141-193.

<sup>140</sup> Thomas, J. E., *et al.* Fundamentos de engenharia de petróleo – 2.ed- Rio de Janeiro: Interciência, Petrobras, 2004.

<sup>91</sup> Kokal, S., *SPE Ann. Tech. Conf. and Exhibition*, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.

<sup>95</sup> Lee, R. F., *Spill Sci. Technol. Bull.* n, 5 (1999)117-126.

estabilidade da emulsão água em óleo.<sup>95</sup>

Para que haja a separação da água do petróleo, faz-se necessária a quebra das emulsões pois, normalmente, essa água apresenta sais inorgânicos em sua composição que poderá levar à formação de depósitos inorgânicos e a corrosão de equipamentos na refinarias, principalmente nas torres de destilação e nas unidades de craqueamento catalítico, que utilizam elevadas temperaturas de processo. Por outro lado, se a água não for removida nas unidades de produção, esta será transportada como petróleo, onerando o custo do transporte, além de propiciar a corrosão dos dutos e dos tanques de armazenamento.<sup>135</sup>

Considerando o processamento primário, uma das etapas preliminares ao refino de um petróleo é a etapa de dessalgação. As propriedades dos petróleos extrapesados podem causar um impacto desfavorável nas dessalgadoras, aumento de asfaltenos que estabilizará as emulsões água-óleo levando ao aumento de problemas nesta fase. Numa emulsão estabilizada por asfaltenos, estes podem existir como uma rede cruzada e rígida absorvida na interface água-óleo. Desta forma, os asfaltenos podem causar problemas operacionais na dessalgadora pelo aumento da quantidade dos sólidos no efluente de água, aumento do arraste de óleo e de sólidos depositados, além de levar a um maior carregamento de sais para outras áreas da planta de refino. Isto pode ocasionar o aumento da corrosão nas torres de destilação, incrustação em trocadores de calor, diminuição do tempo das corridas das fornalhas da unidade de coqueamento e envenenamento de catalisadores.<sup>39</sup>

Alguns componentes do petróleo contribuem para a formação de um filme viscoelástico na interface água-óleo, permitindo a estabilização da emulsão, sendo este fato mais pronunciado em óleos pesados. Asfaltenos e resinas são, normalmente, responsáveis pela estabilização destas emulsões, que pode ser ainda maior quando sólidos finamente divididos estão presentes. Os ácidos naftênicos fazem parte do grupo das resinas e a presença de ácidos naftênicos e seus sais, que são surfactantes, tende a estabilizar as emulsões água-óleo. Sistemas formados por ácidos naftênicos, naftenatos e água formam uma microestrutura de duas camadas com surfactantes e água entremeada, tornando a interface água/óleo ainda mais estável.<sup>74</sup>

### 2.5.1. Estabilização de emulsões água em óleo A/O

A estabilidade de uma emulsão está relacionada com a dificuldade de separação da emulsão em suas fases originais. Esta dificuldade está relacionada com a natureza do filme interfacial que circunda as gotas de água, das interações entre as gotas que se aproximam

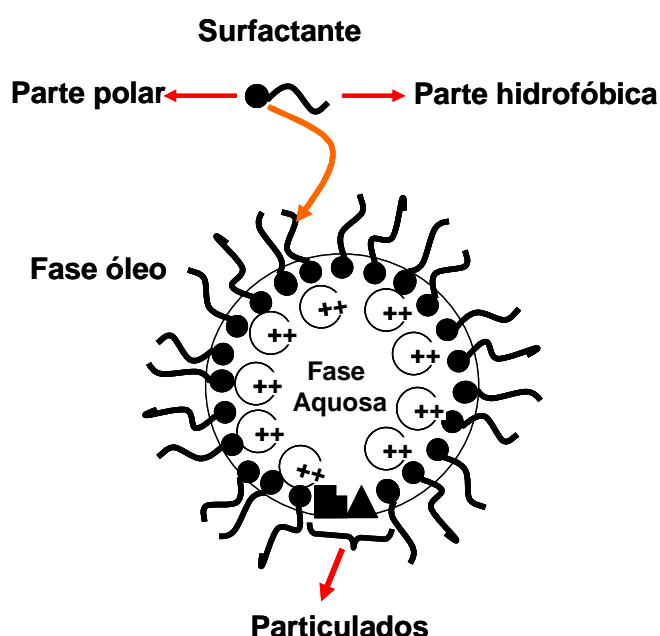
<sup>95</sup> Lee, R. F., *Spill Sci. Technol. Bull.*, 5 (1999)117-126.

<sup>135</sup> Stark, J., Nguyen J., Kremer L., *Oil & Gas J. Online*, March 18 (2002) 1-6.

<sup>39</sup> Calemma, V., Iwansky, P., Nali, M., Scotti, R., Montanaril, L., *Energy Fuels* 9 (1995) 225-230.

<sup>74</sup> Halek, J.M., Harris, P.A., Thompson, R., Ferri, R., Squires, J., WO Patent, 014757 A2 (17/02/2005).

uma das outras e das características físico-químicas do meio dispersante.<sup>95</sup> A estabilidade da emulsão água em óleo é caracterizada pela alta concentração de água (normalmente de 50 a 90%), alta viscosidade, presença de gotas de água de pequeno diâmetro e maiores densidade do que o óleo original.<sup>32,58</sup> Emulsões estáveis têm sido definidas como emulsões na qual a água persiste por cinco dias ou mais sem separação.<sup>60</sup> No caso de petróleos, uma emulsão estável é composta de uma fase aquosa, uma fase óleo e um agente emulsificante. Partículas e surfactantes encontrados no óleo cru podem agir como agentes emulsificantes e podem assim, promover e estabilizar as emulsões A/O. Se a concentração de partículas e surfactantes é suficientemente alta, então a coalescência das gotas de água é impedida, levando a estabilidade da emulsão como mostra a Figura 5.<sup>27,40,44,53,58,59,66,67,79,99,100</sup>



**Figura 5.** Gota de água emulsionada no óleo mostrando a estabilidade pelos surfactantes e particulados. Adaptado de Christopher.<sup>44</sup>

Partículas presentes na água do mar podem ser incorporadas no óleo e agir como

<sup>95</sup> Lee, R. F., *Spill Sci. Technol. Bull.*, 5 (1999)117-126.

<sup>32</sup> Brandvik, P.J., Daling, P.S., *DIWO Report 10, IKU Sintef Group*, Trondheim, Norway, (1991) 48.

<sup>58</sup> Fingas, M., Fieldhouse, B., Bobra, M., Tennyson, E., *Workshop Proceedings*, Washington, DC, (1993) 97-104.

<sup>60</sup> Fingas, M., Fielhouse, B., Mullin, J., *Proceed. of the Artic Marine Oilspill Prog. Technol. Seminar*, Env. Canada, Ottawa, Ontario, (1994) 213-244.

<sup>27</sup> Bobra, M. ; *Proceedings of 1991 Int. Oil Spill Conf.*. API, Washington, DC (1991) 483-488.

<sup>40</sup> Canevari, G. P; *Proceed. 1987 Oil Spill Conf.* API. Washington, DC, (1987) 293-296.

<sup>44</sup> Christopher, C.A., *MSRC Technical Report Series 93-018*. Marine Spill Response Corp. Washington, DC, (1993) 63-79.

<sup>53</sup> Eley, D.D., Hey, M.J., Symonds, J.D., *Colloids Surfaces* 32, (1988) 87-101.

<sup>58</sup> Fingas, M., Fieldhouse, B., Bobra, M., Tennyson, E.; *Workshop Proceedings*. MSRC Corp. Washington, DC, (1993) 97-104.

<sup>59</sup> Fingas, M., Fieldhouse, B., Mullin, J., *Proceed. of 1995 Oil Spill Conf.* API, Washington, DC, (1995) 829-830.

<sup>66</sup> Gelot, A., Friesen, W., Hamza, H.A., *Colloids Surfaces* 12 (1984) 271-303.

<sup>67</sup> Ghannam, M. T., *Petrol. Sci. Technol.*, 23 (2005) 649-667.

<sup>79</sup> Isaacs, E. E. e Chow, R. S., *Adv. Chem. Series 231*. Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1992) 51-77.

<sup>99</sup> MacKay, D., Report EE-93, *Environment Canada*, Ottawa, Ontario, (1987) 42.

<sup>100</sup> Mackay, G. D. M., Mclean, A. Y., Betancourt, O. J., Johnson, B. D., *J. Inst. Petrol.* 59 (1973)164-172.

agentes emulsificantes. As partículas normalmente encontradas no óleo cru incluem ceras e asfaltenos, enquanto que as partículas encontradas na água do mar incluem sedimentos em suspensão e materiais particulados. Surfactantes dissolvidos, que podem estar acumulados na interface A/O, incluem sais metálicos, ácidos e bases orgânicos e organometálicos. Acredita-se que a presença de ácidos naftênicos e seus sais, que são surfactantes, tende a aumentar a estabilidade das emulsões pelo acúmulo destas espécies na interface água-óleo.<sup>101</sup>

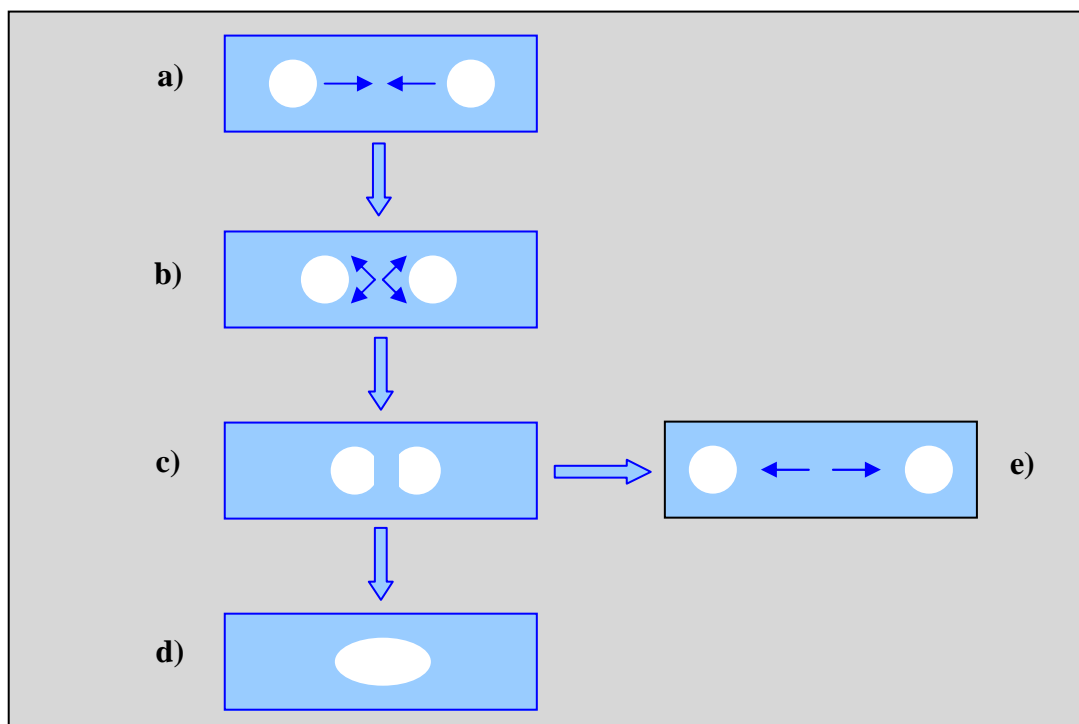
### 2.5.2. Mecanismos de estabilização de emulsões A/O

As emulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente instáveis, que podem ser formadas e estabilizadas por meio de diversos mecanismos que abrangem forças de atração e repulsão. Os tensoativos iônicos ou não-iônicos e as macromoléculas adsorvidas na interface água-óleo podem impedir a coalescência da fase dispersa devido a efeitos repulsivos do tipo eletrostático ou estérico. Para as emulsões de água em óleo cru, formadas durante os processos de produção de petróleo, os asfaltenos e outros componentes polares do petróleo, juntamente com partículas finas, são os mais prováveis agentes estabilizadores.

Os mecanismos inerentes à estabilização e desestabilização de emulsões são mostrados no esquema da Figura 6, que ilustra o processo de duas gotas líquidas em aproximação ou colisão. Na Figura 6(a) ocorre a aproximação das gotas que estão separadas pela fase contínua, em 6(b) ocorre o estreitamento e a drenagem do filme interfacial e, em 6(c), ocorre à colisão entre as gotas com deformação e aumento da área interfacial. As gotas podem se afastar após colidirem, devido às forças viscoelásticas (Figura 6e) ou, se estas não existirem nem houver outras forças repulsivas, as gotas irão coalescer com a consequente quebra da emulsão (Figura 6d).<sup>64</sup> Franco, Z. A., Tavares, A. F. C., González, G., Dibai, A. J. V. , Porto, J. H. S., Emulsões e borras (parte 1): Teoria da formação e quebra das emulsões. Boletim Técnico da Petrobras, RJ, 31(2) (1988) 95-103.<sup>64</sup>

<sup>101</sup> McLean, J., Kilpatrick, P. K., *J. Colloid Interface Sci.* 189 (1997) 242-253.

<sup>64</sup> Franco, Z. A., Tavares, A. F. C., González, G., Dibai, A. J. V. , Porto, J. H. S., *BT da Petrobras*, RJ, 31(2) (1988) 95-103.



**Figura 6.** Representação esquemática de duas gotas líquidas em aproximação ou colisão: a) aproximação; b) escoamento do líquido entre as gotas; c) deformação viscoelástica das gotas; d) coalescência e e) repulsão – Adaptado de Franco<sup>64</sup>.

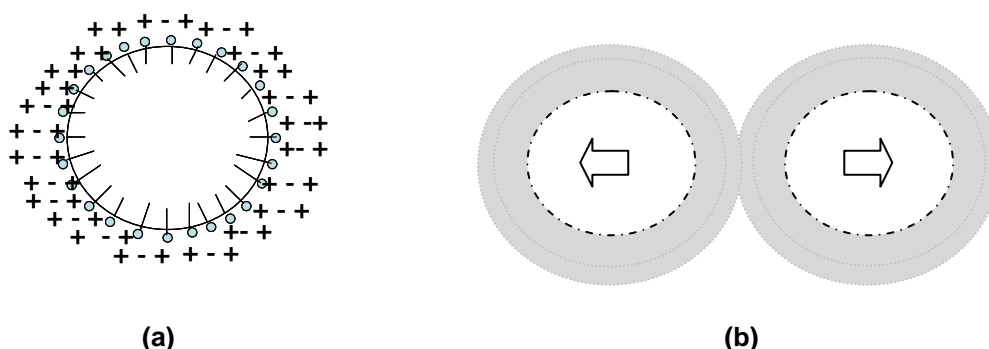
Considerando os mecanismos de aproximação das gotas, escoamento do líquido entre as gotas e colisão com coalescência ou não das gotas, considera-se que alguns mecanismos estejam envolvidos no fenômeno de estabilização das emulsões. Existem pelo menos quatro mecanismos que são descritos a seguir.<sup>137</sup>

#### 2.5.2.1. Forças eletrostáticas em emulsões A/O

A existência de emulsificantes naturais adsorvidos na superfície das gotas de água pode impedir, por forças eletrostáticas, o contato para que haja a coalescência das gotas de água. Sabe-se que os emulsificantes naturais são compostos que apresentam polaridade em determinadas porções de sua estrutura molecular. Esses grupos polares são capazes de interagir eletricamente com a água, formando uma camada elétrica superficial (Figura 7a), que causa a repulsão entre as gotas e impede o contato entre elas (Figura 7b). Este conjunto de cargas distribuídas na interface é conhecido como dupla camada elétrica e é responsável pela repulsão eletrostática.<sup>64</sup>

<sup>64</sup> Franco, Z. A., Tavares, A. F. C., González, G., Dibai, A. J. V., Porto, J. H. S., *BT da Petrobras*, RJ, 31(2) (1988) 95-103.

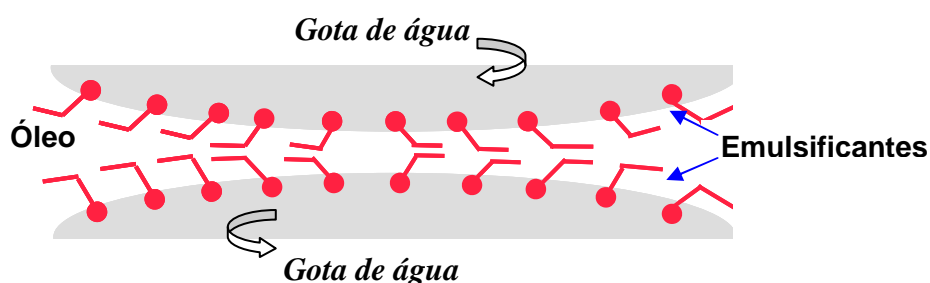
<sup>137</sup> Sullivan, A. P., Kilpatrick, P. K., *Am. Chem. Soc.*, 41 (2002) 3389-3404.



**Figura 7.** Representação esquemática da repulsão eletrostática: a) gota isolada e b) entre duas gotas de água – Adaptado de Franco.<sup>64</sup>

#### 2.5.2.2. Repulsão estérica em emulsões A/O

A parte estrutural apolar das moléculas dos emulsificantes naturais adsorvidos na interface pode gerar um impedimento estérico (Figura 8), que impede a aproximação o contato entre as gotas. Os emulsificantes naturais possuem, em geral, elevada massa molecular e cadeias com estruturas complexas, que criam essa barreira física a qual é comumente conhecida como película ou filme interfacial.<sup>91</sup>



**Figura 8.** Repulsão por efeito estérico entre duas gotas de água – Adaptado de Kokal.<sup>91</sup>

#### 2.5.2.3. Efeito de Gibbs-Marangoni em emulsões A/O

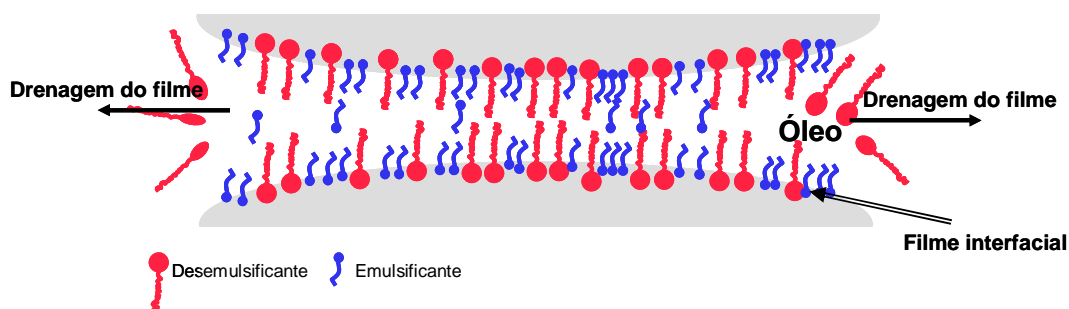
Quando duas gotas de água se aproximam, as gotas se deformam e ocorre o aparecimento de superfícies plano-paralelas entre essas gotas, levando à formação de um filme interfacial entre essas superfícies. A pequena distância criada entre as gotas faz com que, por capilaridade, haja a tendência de drenagem do filme interfacial.<sup>87</sup>

<sup>64</sup> Franco, Z. A., Tavares, A. F. C., González, G., Dibai, A. J. V., Porto, J. H. S., *BT da Petrobras*, RJ, 31(2) (1988) 95-103.

<sup>91</sup> Kokal, S., *SPE Ann. Technol. Conf. Exh. 77497*, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.

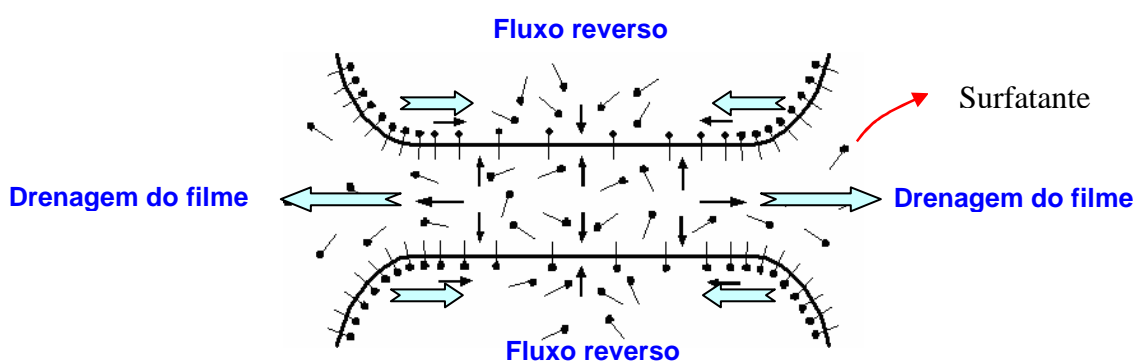
<sup>87</sup> Kim, Y. H., Wasan, D. T., Breen, P. J. *Colloids Surf. A* 95 (1995) 235-247.





**Figura 9.** Formação e drenagem do filme interfacial entre as gotas- Adaptado de Kokal.<sup>91</sup>

Entretanto, com a formação das superfícies plano-paralelas e a drenagem do filme interfacial ocorre a perturbação da distribuição das moléculas dos surfatantes ao longo das superfícies. Isto causa o aparecimento de um gradiente de tensão nessas superfícies e, para compensar esse desequilíbrio, imediatamente são gerados fluxos reversos para restaurar o equilíbrio de distribuição de surfatante na interface (Figura 10). Esses fluxos contrapõem-se à drenagem do filme intersticial e, conseqüentemente, à desestabilização da emulsão.



**Figura 10.** Balanço da tensão tangencial na interface do filme durante a drenagem do filme intersticial. Adaptado de Kim,1996.<sup>87</sup>

A coalescência envolve a redução do filme entre as gotas, até uma espessura crítica, através da drenagem da fase contínua e pela remoção de emulsificantes. As gotas sofrem, assim, uma deformação, afastando-se da sua forma original, ocasionando o aumento da área interfacial na região de contato. Este processo resulta no aparecimento de um

<sup>91</sup> Kokal, S., *SPE Ann. Technol. Conf. Exh. 77497*, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.

<sup>87</sup> Kim, Y. H., Wasan, D. T., Breen, P. J., *Colloids Surf. A*, 95 (1995) 235-247.

gradiente de tensão interfacial ao longo das interfaces das gotas (Figura 10). O mecanismo de estabilidade das emulsões é descrito por J. Williards Gibbs e por C.G.M. Marangoni. A diferença entre as teorias dos dois pesquisadores está na consideração ou não do estado de equilíbrio para a avaliação da tensão interfacial durante a drenagem do filme. Marangoni considera um aumento instantâneo na tensão interfacial, antes da migração dos emulsificantes, enquanto Gibbs determina a média deste valor no equilíbrio. Na realidade o efeito de Gibbs-Marangoni acontece conjuntamente com os outros mecanismos e, normalmente, pode ser interpretado como um mecanismo adicional de estabilização.<sup>91</sup>

Acredita-se que a drenagem do filme seja a etapa limitante e que a pressão por capilaridade, a difusão superficial de surfactantes (efeito Marangoni) e as características reológicas da emulsão influenciem a duração desta etapa. Para que o filme líquido seja drenado de forma eficiente, é necessário que as gotas tenham energia cinética suficiente para vencer as forças viscosas que impedem a aproximação entre elas. Por isso, a coalescência de gotas grandes é mais fácil que a coalescência de gotas pequenas. De forma análoga, a coalescência é favorecida pela inserção de agitação vigorosa no meio fluido. Obviamente, se a agitação for excessiva, as tensões de cisalhamento podem, também, contribuir com a quebra das gotas muito grandes. Por isso, o nível de agitação deve ser cuidadosamente otimizado nos sistemas reais.<sup>2</sup>

#### 2.5.2.4. Estabilização do filme interfacial em emulsões A/O

A rigidez do filme interfacial que circunda a gota é outro fator que influencia na estabilidade da emulsão. Filmes muito rígidos apresentam dificuldade em serem rompidos, dificultando a coalescência entre as gotas. A viscosidade interfacial é um parâmetro que mede a resistência do filme interfacial que está relacionada com a estabilidade da emulsão, pois filmes com alta viscosidade interfacial reduzem, consideravelmente, a drenagem do filme interfacial e, conseqüentemente, diminuem a coalescência entre as gotas.

Outro fenômeno que deve ser considerado na rigidez do filme interfacial é o envelhecimento da interface. À medida que o tempo passa, mais emulsificantes vão sendo adsorvidos na superfície das gotas e maior é o grau de empacotamento das moléculas desses emulsificantes e a interação entre as moléculas. Conseqüentemente, o filme interfacial torna-se cada vez mais espesso e rígido, aumentando a estabilidade da emulsão.<sup>107</sup>

<sup>91</sup> Kokal, S., *SPE Annu. Technol. Conf. Exh. 77497*, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.

<sup>2</sup> Aikeketch; Relatório 01 – Rev. Bibliog. *Relatório Interno Petrobras S.A.*, 2005b.

<sup>107</sup> Mohammed, R. A., *et al. Colloids Surf. A*, 80 (1993) 237-242.

### 2.5.3. Emulsificantes naturais do petróleo em emulsões A/O

A estabilidade das emulsões de petróleo do tipo água em óleo está relacionada com a natureza e a quantidade dos emulsificantes naturais existentes no petróleo. O petróleo é formado pela mistura de vários compostos de natureza orgânica. Compostos como ácidos carboxílicos, ácidos naftênicos, composto nitrogenados, sulfurados e organometálicos, resinas e asfaltenos, apresentam regiões apolares e polares em sua estrutura molecular, que dão o caráter anfifílico (hidrofílico e lipofílico) a essas moléculas.<sup>101</sup>

A dupla afinidade a compostos orgânicos e à água faz com que essas espécies apresentem ação surfatante ou tensoativa. Assim, quando as gotas de água são geradas, esses emulsificantes irão migrar e alojar-se na superfície das gotas de água, criando uma barreira (película ou filme interfacial) que impede o contato entre as gotas. A rigidez do filme irá depender da natureza e da quantidade de moléculas de emulsificantes adsorvidos na superfície das gotas e do grau de empacotamento dessas moléculas.<sup>100</sup>

As resinas, os ácidos naftênicos e, principalmente, os asfaltenos são os emulsificantes naturais que mais se destacam na formação e na estabilização das emulsões de petróleo do tipo água em óleo.<sup>129</sup> Normalmente, quando se aumenta a quantidade de asfaltenos e de ácido naftênicos, aumenta a estabilidade de emulsões de petróleo. As resinas têm sido relatadas como substâncias estabilizantes dos asfaltenos, diminuindo a adsorção destes na superfície das gotas. Sólidos finamente divididos, com características anfifílicas, também são adsorvidos na superfície das gotas, como as argilas, promovendo a estabilização das emulsões de petróleo do tipo água em óleo.<sup>101,146</sup>

A Figura 11 mostra um diagrama esquemático retratando uma gota de água estabilizada com asfaltenos e cristais de parafinas.<sup>100</sup>

<sup>101</sup> McLean, J., Kilpatrick, P. K., *J. Colloid Interface Sci.* 189 (1997) 242-253.

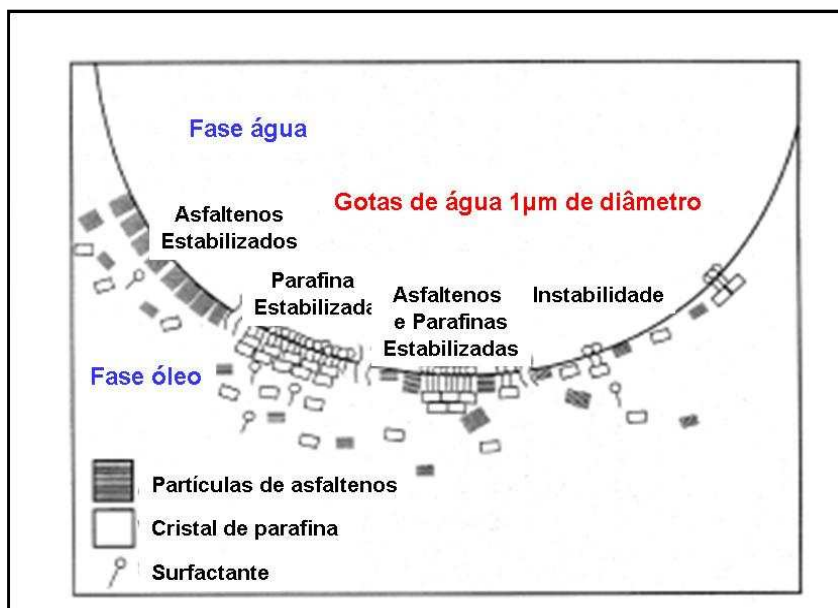
<sup>100</sup> Mackay, G. D. M., Mclean, A. Y., Betancourt, O. J., Johnson, B. D., *Journal of the Inst. of Petroleum* 59 (1973)164-172.

<sup>129</sup> Seifert, W.K. & Howells, W.G, *Anal. Chem.* 41 (1969) 554-62.

<sup>101</sup> McLean, J., Kilpatrick, P. K., *J. Colloid Interface Sci.* 189 (1997) 242-253.

<sup>146</sup> Warren, K. W., SPE Intl. Thermal Ops and Heavy Oil Symposium and Intl Horizontal Well Tech. Conf. held in Calgary, 2002.

<sup>100</sup> Mackay, G. D. M., Mclean, A. Y., Betancourt, O. J., Johnson, B. D., *J. of the Inst. of Petr.* 59 (1973)164-172.



**Figura 11.** Diagrama esquemático mostrando uma gota no óleo estabilizada por asfaltenos, surfactantes e parafinas. Uma região de instabilidade é mostrada quando existe formação de uma barreira incompleta. Adaptado de MacKay.<sup>100</sup>

## 2.6. Separação da emulsão A/O

Para separar uma emulsão, as seguintes etapas devem ocorrer: 1) destruição do filme interfacial, 2) coalescência das gotículas de água e 3) sedimentação das gotículas. Vários métodos são utilizados na indústria de petróleo como: separação gravitacional, separação eletrostática, desemulsificação química, filtração forçada por leito de lã de vidro e separação por membrana. Os métodos de desemulsificação química e elétrica são os mais eficientes. Comparado à desemulsificação química, o método elétrico (separação eletrostática) tem a característica de ser econômico e adequado para operação contínua em grande escala.<sup>146</sup>

### 2.6.1. Fenômenos envolvidos na separação das fases

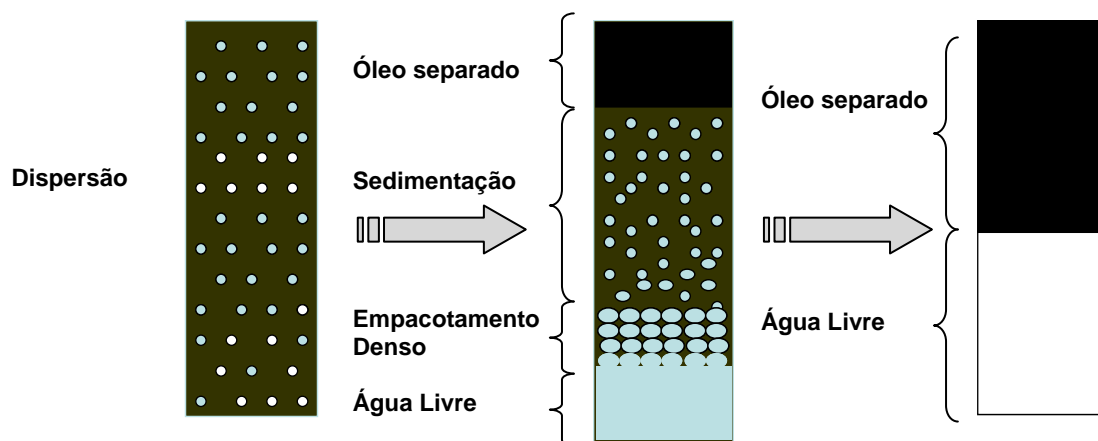
Durante um processo de separação, a emulsão se divide em quatro zonas possíveis: óleo separado, sedimentação, empacotamento denso e água livre.<sup>112</sup> A Figura 12 mostra esquematicamente estas zonas de separação. Na zona de sedimentação, a fase dispersa representa de 25 a 75% do total das fases, enquanto que na zona de empacotamento este

<sup>100</sup> Mackay, G. D. M., Mclean, A. Y., Betancourt, O. J., Johnson, B. D., *J. of the Inst. of Petr.* 59 (1973)164-172.

<sup>146</sup> Warren, K. W., Inter. Thermal Operations and Heavy Oil Symposium and Inter. Horizontal Well Tech. Conference held in Calgary, 2002.

<sup>112</sup> Nieves, J., Tese de Doutorado, Swiss Federal Institute of Tech., Zurich, Swiss, 1987.

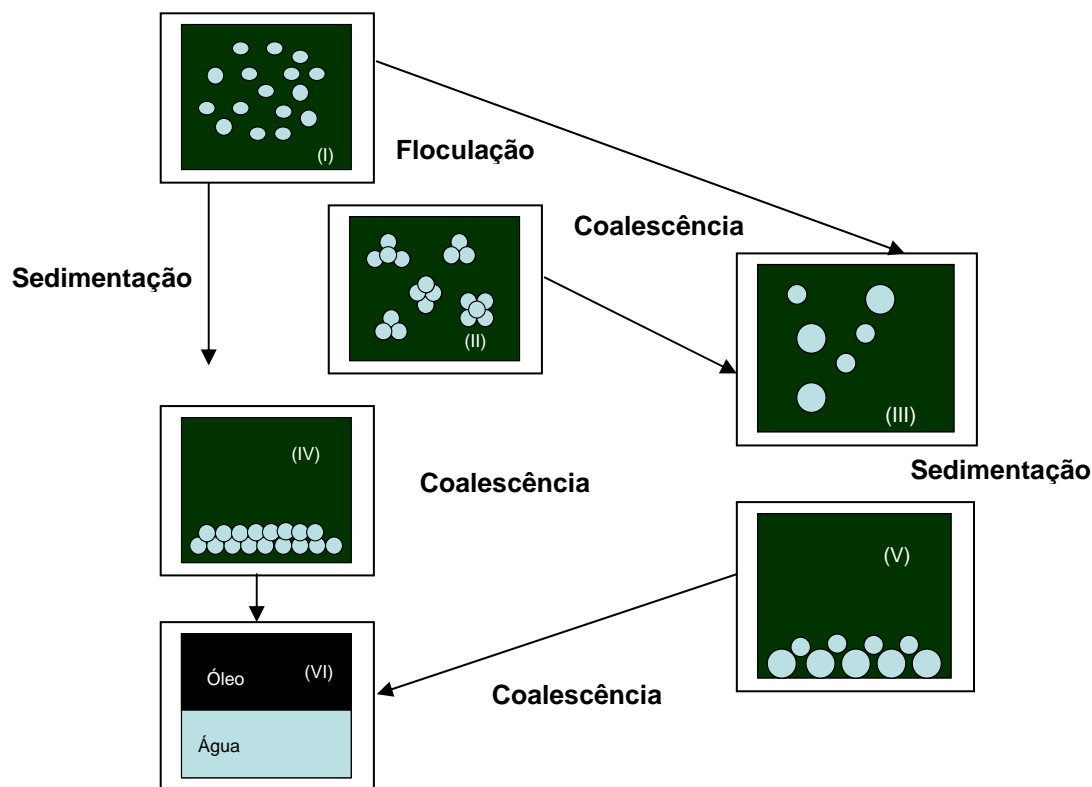
percentual varia de 75 a 100%. Quando a velocidade de coalescência das gotas na zona de sedimentação é superior à velocidade de sedimentação, a altura do leito empacotado é menor, resultando em uma melhor separação água-óleo. Por outro lado, se a velocidade de coalescência é baixa quando comparada com a velocidade de sedimentação, a altura do leito empacotado será maior e a separação água-óleo será prejudicada. Segundo Nieves<sup>112</sup> durante o processo de quebra da emulsão os principais fenômenos que regulam a separação são: floculação, sedimentação e coalescência.



**Figura 12.** Zonas de separação: a) emulsão água-óleo, b) separação parcial da emulsão e c) separação total da emulsão.

A floculação e a sedimentação são caracterizadas pelo empacotamento das gotas, sem perda da sua identidade. No entanto, para haver coalescência o filme interfacial deve ser rompido. Estes fenômenos podem ocorrer simultaneamente ou em seqüência. A Figura 13 mostra esquematicamente as possíveis formas de ocorrência destes fenômenos de separação. Normalmente, antes de atingir o empacotamento denso, ocorre o crescimento das gotas simultaneamente com a sedimentação. Na interface do empacotamento denso com a fase já separada é que ocorre a coalescência final. A coalescência da fase dispersa também ocorre com duas etapas. Na primeira etapa as gotas formam agregados em que não perdem sua identidade inicial (floculação). Na segunda etapa cada agregado ou floco se combinam para formar uma única gota, sendo que este é um processo irreversível e leva a uma diminuição no número total de gotas.<sup>112</sup>

<sup>112</sup> Nieves, J., Tese de Doutorado, Swiss Federal Inst. of Tech., Zurich, Swiss, 1987.



**Figura 13.** Esquema dos fenômenos envolvidos na separação de emulsões A/O- Adaptado de Nieves<sup>112</sup>.

#### 2.6.1.1. Floculação

A floculação é a aglomeração das gotas em agregados (Figura 13) quando a emulsão é deixada em repouso. A floculação não é um fenômeno irreversível, podendo as gotas voltarem a ser dispersadas na fase contínua, quando submetidas à agitação moderada. A floculação ocorre quando as gotas tendem a formar um agregado sem perder sua identidade inicial. As gotas se aproximam e ficam em equilíbrio nesta condição, formando uma cadeia.<sup>64, 112</sup>

As forças responsáveis pela floculação são as de van der Waals. Entretanto, a repulsão eletrostática e o impedimento estérico podem impedir a etapa subsequente de coalescência. A floculação é uma etapa importante para a desestabilização das emulsões, uma vez que as gotas são colocadas mais próximas umas das outras estando, portanto, predispostas para o processo de coalescência.

<sup>112</sup> Nieves, J., Tese de Doutorado, Swiss Federal Inst. of Tech., Zurich, Swiss, 1987.

<sup>64</sup> Franco, Z. A., Tavares, A. F. C., González, G., Dibai, A. J. V., Porto, J. H. S., *BT da Petrobras*, RJ, 31(2) (1988) 95-103.

### 2.6.1.2. Sedimentação

A sedimentação pode ocorrer antes da floculação (passagem da fase I diretamente para a fase IV – Figura 13) ou após a coalescência (passagem da fase II para a fase V, através da fase III – Figura 13) ou mesmo após uma coalescência binária (passagem da fase I para a fase V, através da fase III – Figura 13).<sup>112</sup> A lei de Stokes define a movimentação e sedimentação das partículas no meio líquido quanto aos efeitos contrários da viscosidade e da força da gravidade. Em função da imiscibilidade entre as fases, da diferença de densidade e da ação do campo gravitacional terrestre, as gotas de água tendem a sedimentar, quando a emulsão é posta em repouso. A equação (2) descrita por Stokes demonstra a velocidade de sedimentação de uma gota de água em óleo.

$$v = g \frac{|\rho_a - \rho_o| d^2}{18\mu_o} \quad (2)$$

Onde,  $v$  é a velocidade relativa da gota de água dispersa através da fase oleosa contínua, também conhecida como velocidade de sedimentação da gota;  $d$  é o diâmetro da gota de água dispersa,  $\mu_o$  é a viscosidade dinâmica do petróleo na temperatura de tratamento;  $\rho_a$  e  $\rho_o$  são as massas específicas na temperatura de tratamento da fase aquosa e do petróleo, respectivamente;  $g$  é a constante de aceleração gravitacional.<sup>21,115</sup>

Arnold e Smith<sup>20</sup> fazem alguns comentários a respeito desta equação:

- a) Quanto menor a diferença entre as massas específicas das fases ( $\rho_a - \rho_o$ ), menor é a velocidade de sedimentação da gota de água. Desta maneira, os petróleos mais pesados (mais densos) apresentam maior dificuldade em separar água pelo mecanismo de segregação gravitacional;
- b) Quanto maior a viscosidade da fase externa ( $\eta_o$ ), menor é a velocidade de sedimentação das gotas de água. Normalmente, os petróleos mais pesados exibem maior viscosidade, apresentando maior dificuldade em separar água. Como o aumento da temperatura é acompanhado da diminuição da viscosidade do meio, os petróleos pesados requerem o uso de maiores temperaturas de processo para separar a água;
- c) A temperatura tem papel importante na sedimentação tendo em vista que afeta consideravelmente a viscosidade do óleo. Assim, altas temperaturas tendem a acentuar a velocidade de sedimentação.
- d) Quanto menor o diâmetro da gota de água ( $d_g$ ), menor é sua velocidade de

<sup>112</sup> Nieves, J., Tese de Doutorado, Swiss Federal Inst. of Tech., Zurich, Swiss, 1987.

<sup>21</sup> Arnold, K.E., Smith, H.V. In: Bradley, Petroleum Eng. Handbook, 3rd Ed., Cap. 19 Richardson, Texas, USA, Society of Petroleum Engineer, 1992.

<sup>115</sup> Noik, C., Chen, J., Dalmazzone, C., In: 2006 SPE Intl. Oil & Gas Conf. and Exhibition in China, SPE 103808, Beijing, China, 5-7 December, 2006.

sedimentação. Portanto, se possível, deve-se evitar que as emulsões de petróleo sejam submetidas a intensas taxas de cisalhamento.

- e) Se a intensidade do campo gravitacional for aumentada, a velocidade de segregação da gota de água será maior.

Ressalte-se que a velocidade de sedimentação das gotas de água nas emulsões de petróleo desvia do comportamento descrito pela equação de Stokes. O modelo ideal proposto por Stokes não leva em conta os fenômenos e as interações físico-químicas envolvidas, além do fenômeno de coalescência que altera o tamanho das gotas.

### 2.6.1.3. Coalescência

A coalescência ocorre em duas etapas: na primeira ocorre o estreitamento e drenagem do filme interfacial e, na segunda etapa, a ruptura do filme interfacial e a união das gotas em outra de maior tamanho e massa. O surgimento de gotas de maior tamanho favorece a sedimentação e, por conseguinte, a separação da água do petróleo. A coalescência pode ocorrer de modo binário (passagem da fase I para a fase III- Figura 14) pela agregação das gotas floculadas (passagem da fase II para a fase III- Figura 14) ou mesmo nas zonas de empacotamento denso (passagens IV para VI ou V para VI – Figura 14).<sup>112</sup>

## 2.7. Propriedades que influem na separação A/O

A desidratação de petróleos em laboratórios envolve o uso de aquecimento para controle da viscosidade, reagentes químicos para desestabilizar agentes emulsionantes naturais e a retenção de tempo sob condições de repouso para permitir que ocorra a sedimentação gravitacional.

Atualmente, na Petrobras, o processo de desidratação utilizado para a caracterização de Petróleos é o processo de destilação simples. A emulsão é destilada e as frações leves são recuperadas conforme norma Petrobras N2499-93.<sup>114</sup> Esta norma não é recomendada para emulsões água-óleo com sedimentos e alta concentração de sais, pois estes não são extraídos, podendo alterar as características originais da mesma.<sup>128</sup> O objetivo desta norma é desidratar amostras de petróleos, para execução de ensaios onde a presença de sais não interfere na precisão dos resultados, como é o caso da determinação das curvas de destilação PEV (Pontos de ebulição verdadeiros).

<sup>112</sup> Nieves, J., Tese de Doutorado, Swiss Federal Inst. of Tech., Zurich, Swiss, 1987.

<sup>114</sup> Norma Petrobras, N-2499, SC – 20 Técnicas analíticas de laboratório, Rio de Janeiro, 1993

<sup>128</sup> Santos, M. F. S., *at al.* Trabalho apresentado no IX Seminário de Química da Petrobras, Rio de Janeiro, 2006.



Para que a centrifugação seja aplicada para petróleos extrapesados é necessário um tempo relativamente longo, da ordem de até 4 dias e adição de desemulsificante, para se obter uma separação satisfatória que permita a execução dos ensaios subseqüentes de caracterização do petróleo. Neste caso, a presença de desemulsificante pode representar um inconveniente pelo risco de agregar produtos químicos ao petróleo que possam alterar a sua integridade durante a caracterização de propriedades físicas e químicas convencionais.<sup>42</sup> O processo de separação por meio gravitacional pode ser aplicado para petróleos mais leves ( $^{\circ}\text{API} > 19$ ). Entretanto, sua aplicação para petróleos mais pesados é, normalmente, impraticável devido à forte estabilidade das emulsões formadas por este tipo de amostra, dificultando o seu uso em ensaios de rotina.

É prática comum na indústria do petróleo considerar que amostras com até 1% em volume de BSW (do inglês *Basic Sediments and Water*, expressa a quantidade de água e sedimentos contidos em 100 mL de petróleo) estão adequadas à realização dos ensaios de laboratório. Entretanto a maior parte dos petróleos chega ao laboratório com percentuais superiores a este valor sendo necessário submetê-las a um processo de pré-tratamento. Quando se precisa do petróleo sem a presença de sais, água e sedimentos para a realização de ensaios de laboratórios, principalmente para os petróleos extrapesados, alguns dos processos citados são insuficientes ou devem ser evitados, como por exemplo, à adição de produtos químicos.

Durante o percurso do reservatório até a superfície, o óleo e água formam emulsões que apresentam maior ou menor estabilidade em função principalmente do regime de fluxo e da presença de agentes emulsificantes (asfaltenos, resinas, argilas, sílica, sais metálicos, etc.) que impedem a coalescência das gotículas de água, conforme descrito no item 2.5.3.

Quando os petróleos são descobertos, por ocasião dos testes de formação, ou antes, do processo de refino, é necessário que o petróleo seja tratado para a determinação de propriedades importantes na caracterização do petróleo. Os seguintes parâmetros são avaliados para determinação de propriedades físicas e químicas: BSW, densidade, viscosidade, salinidade, enxofre, nitrogênio, metais e acidez total. Às vezes, são encaminhados pequenos volumes de amostras de petróleo, ainda em fase exploratória, com elevadas concentrações de água, sais e sedimentos. Entretanto, para a determinação destas propriedades é necessário separar a água, os sais e os sedimentos. Estas substâncias precisam ser removidas para evitar interferências analíticas. Em geral, nesta etapa de determinação pode ser cometido muitos erros, além do tempo necessário ser muito longo, principalmente quando os petróleos são extrapesados. Assim, as principais propriedades que influem na separação água em óleo são descritas a seguir.<sup>86</sup>

<sup>42</sup> Chan, C-C., Chen, Y-C., *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 3407-3420.

<sup>86</sup> Kim, B. Y., Moon, J. H., Sung, T. H., Yang, S. M., Kim, J. D., *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 1307-1320.

A densidade absoluta é a relação entre a massa e o volume de uma determinada substância. Em petróleos e seus derivados esta propriedade tem uma variação inversamente proporcional com a temperatura. A forma de expressar a densidade é a chamada densidade relativa, que é a razão entre a densidade absoluta de uma substância e a densidade de uma determinada substância de referência. Na indústria do petróleo, usa-se a água como substância de referência. Internacionalmente utilizam-se as densidades relativas 15,6/15,6 °C e 15/4°C.<sup>132</sup>

No Brasil a medida usual é a determinação feita a 20/4°C. Na notação da densidade relativa, a primeira temperatura é aquela em que a densidade absoluta da substância foi determinada, e a segunda é a temperatura da determinação da densidade da água, que a 4°C é igual a 1,0000 g/cm<sup>3</sup>.<sup>71</sup>

A densidade exerce influência nas operações de tratamento: quanto maior a densidade do petróleo maior sua dificuldade de ser separado da água, pois a etapa de sedimentação das gotículas de água é controlada pela lei de Stokes<sup>155</sup> e é tanto mais rápida quanto maior a diferença de densidade entre a água e o óleo, de modo que petróleos mais leves são mais facilmente separáveis. Conseqüentemente, para os petróleos extrapesados, °API <14, esta diferença é pequena e a dificuldade de separação água-óleo é ainda maior.

A viscosidade influi na etapa de sedimentação, que se torna mais lenta à medida que o petróleo é mais viscoso. O emprego de temperaturas mais elevadas que a ambiente durante o tratamento tem justamente a finalidade de diminuir a viscosidade do óleo, de modo a facilitar as fases de sedimentação, floculação e coalescência das gotículas de água. A viscosidade é função da estrutura química dos constituintes do petróleo, variando com a dimensão e configuração moleculares destes.<sup>56</sup>

A densidade (°API) e a viscosidade são propriedades utilizadas para a classificação de petróleos. Os respectivos valores são utilizados em um gráfico específico da UOP (*Universal Oil Products*) para se obter o fator empregado para estimar qual o grupo de compostos predominante no petróleo. O cálculo deste fator está normalizado no método UOP 375-07.<sup>38</sup> Na Tabela 5 mostra a classificação química dos petróleos utilizando o fator  $K_{UOP}$ .<sup>71</sup>

<sup>132</sup> Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2001.

<sup>71</sup> Guimarães, R. C. L., Apostila de curso da Petrobras, 2007.

<sup>155</sup> Xu, X., Yang, J., Jiang, Y., Gao, J., *Petrol. Sci. Technol.* 24 (2006) 1307-1321.

<sup>56</sup> Farah, M.A, Oliveira, R.C, Caldas, J. N, Rajagopal, K., *J. of Petrol. Sci. Eng.* 48 (2005) 169-184.

<sup>38</sup> Calculation of Universal Oil Products (UOP) 375, Characterization factor and estimation of molecular weight of petroleum oils, 2007.

**Tabela 5.** Classificação da UOP 375-07<sup>38</sup> de acordo com o fator de caracterização.

Fator $K_{UOP}$	Classificação
$\geq 12,0$	Parafínico
11,5 a 11,9	Intermediário
11,0 a 11,4	Naftênico
$< 11,0$	Aromático

O método para calcular o fator de caracterização UOP de petróleos, consiste na determinação do °API e dados de destilação conforme equação (3). O fator de caracterização UOP é comumente chamado de K.<sup>71</sup>

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{1,8 \times T_B}}{D_{60/60^\circ F}} \dots \dots \dots (3)$$

onde  $T_B$  é o ponto de ebulição médio (temperatura absoluta na escala Kelvin) e  $D_{60/60^\circ F}$  é a densidade relativa do petróleo a 60/60°F.

Um petróleo cujo fator  $K_{UOP}$  seja maior que 12 tem possibilidade de ser adequado à produção de óleos lubrificantes básicos parafínicos. Existe uma grande probabilidade dos derivados deste petróleo apresentar boa estabilidade. Estes petróleos darão origem a um resíduo atmosférico com boas características para craqueamento catalítico.

Um petróleo cujo fator  $K_{UOP}$  seja igual ou inferior a 11,6 provavelmente apresentará derivados com problemas de estabilidade, devido a maior presença de aromáticos, naftas com menores teores de hidrocarbonetos parafínicos, logo inadequadas para a indústria petroquímica que segue a rota eteno. Este petróleo deve ser analisado visando à produção de cimentos asfálticos.<sup>71</sup>

Elevadas concentrações de sais nos petróleos acarretam maiores dificuldades operacionais para alcançar as especificações necessárias para o refino. Em especial, a presença de cloretos pode causar diversos problemas, tanto em termos de processamento quanto à qualidade de alguns de seus derivados como, por exemplo, o coque. Entre eles cabe destacar a corrosão nas tubulações das refinarias.<sup>132</sup>

A polaridade é a característica mais importante para as operações de tratamento. Dela dependem a estabilidade das emulsões formadas e a escolha do desemulsificante para a separação do óleo e da água. A polaridade dos petróleos decorre do efeito sinérgico entre os constituintes heteroatômicos (compostos que contêm enxofre, nitrogênio e oxigênio), dos asfaltenos e dos hidrocarbonetos aromáticos. Quanto maiores esses valores, maior é a

<sup>38</sup> Calculation of Universal Oil Products (UOP) 375, 2007.

<sup>71</sup> Guimarães, R. C. L., Apostila de curso da Petrobras, 2007.

<sup>132</sup> Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2001.

polaridade do óleo.<sup>35</sup>

Usualmente na indústria do petróleo classificam-se os petróleos como de alto teor de enxofre (ATE) ou de baixo teor de enxofre (BTE). Os que apresentam teores abaixo de 1% (m/m) são classificados como BTE e maiores que 1% (m/m) como ATE. Entretanto existe uma definição na qual a classificação BTE ou ATE é associada ao teor de enxofre do resíduo atmosférico. O teor elevado de enxofre nos petróleos reduz o seu valor comercial. Teores elevados de nitrogênios causam problemas na qualidade dos derivados. Estudos mostram que 90% dos petróleos no mundo apresentam teores inferiores a 0,25% (m/m). Considera-se um petróleo de alto teor de nitrogênio (ATN) aquele que possui mais do que 0,25% (m/m) deste elemento.<sup>71,141</sup>

Os compostos oxigenados ocorrem principalmente na forma de ácidos naftênicos. Os ácidos naftênicos são os que acarretam maiores problemas no refino. Um petróleo com número de acidez total superior a 0,5 mg g<sup>-1</sup> KOH é considerado prejudicial aos equipamentos de refino (unidades de destilação atmosférica e vácuo) porque podem causar problemas de corrosão naftênica.

Petróleos que apresentam elevadas concentrações de asfaltenos tendem a concentrar os asfaltenos nas frações pesadas, tais como gasóleos. A maior parte estará presente nos resíduos. Os resíduos apresentam viscosidade elevada devido à presença destas moléculas de elevada massa molecular.<sup>71</sup> O termo asfaltenos é utilizado para designar macromoléculas do petróleo, de alta massa molar, formadas predominantemente de anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais apresentando, em menor proporção, grupos funcionais ácidos e básicos de alguns metais, como vanádio e níquel.<sup>39</sup>

Os metais que são encontrados em maior abundância no petróleo são o Ni e o V e normalmente estão associados às moléculas de asfaltenos.<sup>71</sup>

Recentemente foram desenvolvidos trabalhos para a determinação de enxofre<sup>103</sup> e cloro<sup>17,120</sup> em amostras petroquímicas e muitos trabalhos recentes que relatam a determinação de metais em petróleo utilizando diversas técnicas analíticas podem ser encontrados na literatura.

<sup>35</sup> Brüning, I.M.R.A. Petrobras, Rio de Janeiro. BR PI 8703790, 1987.

<sup>71</sup> Guimarães, R. C. L., Apostila de curso da Petrobras, 2007.

<sup>141</sup> Tissot, B.P., Welte, D.H. Berlin Heidelberg, New York Tokyo, Springer-Verlag, 1984.

<sup>39</sup> Calemma, V., Iwansky, P., Nali, M., Scotti, R., Montanari, L., *Energy & Fuels* 9 (1995) 225-230.

<sup>103</sup> Mello, P. A., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

<sup>17</sup> Antes, F. G., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

<sup>120</sup> Pereira, J. S. F., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

Entre as técnicas analíticas utilizadas para análise de petróleo e derivados, pode-se citar o uso de técnicas que não necessitam de etapa de decomposição de amostra<sup>23,30,31,68,136</sup> ou que utilizam técnicas de decomposição por combustão<sup>84,93,138</sup>, via úmida<sup>3,111</sup>, fusão<sup>4,131,136</sup>, extração<sup>4,93,136</sup>, entre outras.<sup>5,98,124</sup>

Considera-se o número de acidez total uma informação importante para o tratamento de petróleo. Do total de ácidos determinados, a maior parte são os carboxílicos. Alguns estudos indicaram que estes ácidos são os principais responsáveis pela emulsionabilidade dos óleos, pois agem como tensoativos naturais. Estes são substâncias polares encontradas nos petróleos que interagem com a água, migrando para as interfaces óleo-água e estabilizando as gotículas do meio polar aquoso no meio apolar oleoso. Vários são os tensoativos naturais (fenóis, carbazóis, indóis etc) encontrados nos petróleos. Porém os ácidos carboxílicos são considerados os mais importantes, embora não se possa esquecer a ação sinérgica dos demais compostos heteroatômicos.<sup>129</sup>

Recentemente, petróleos pesados e extrapesados apresentaram resultados de acidez total considerados elevados. Observou-se que os petróleos desidratados com elevada concentração de sal estavam conduzindo a estes resultados. Um fator importante foi avaliar os resultados das propriedades após os pré-tratamentos de separação água-óleo por destilação simples e por centrifugação.<sup>128</sup>

A incompatibilidade de misturas de petróleos leva à separação dos asfaltenos do meio oleoso e os asfaltenos precipitados podem se localizar nas interfaces água-óleo, formando emulsões estáveis e dificultando as operações de pré-tratamento.

As resinas são moléculas de estruturas semelhantes aos asfaltenos apresentando menores polaridades e massas molares. Dada à complexidade do petróleo é melhor conceituar asfaltenos e resinas pela classe de solubilidade que é precipitada de petróleo, óleo pesado e betume pela adição de um excesso de hidrocarboneto parafínico (n-alcenos de baixa massa molar).<sup>134</sup>

<sup>23</sup> Athayde, G. P. B., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, PUC-RJ, 2007.

<sup>30</sup> Brandão, G. P., Campos, R. C., Castro, E. V. R., Jesus, H. C., *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 962-969.

<sup>31</sup> Brandão, G. P., Campos, R. C., Castro, E. V. R., Jesus, H. C., *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 2249-2253.

<sup>68</sup> Gondal, M. A., Hussain, T., Yamani, Z. H., Baig, M. A., *Talanta* 69 (2006) 1072-1078.

<sup>136</sup> Stigter, J. B., Haan, H. P. M., Guicherit, R., Dekkers, C. P. A., Daane, M. L., *Environ. Pollut.* 107 (2000) 451-464.

<sup>84</sup> Kelly, W. R., Long, S. E., Mann, J. L., *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (2003) 753-758.

<sup>93</sup> Kowalewska, Z., Rusczyńska, A., Bulska, E., *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 351-359.

<sup>138</sup> Takeda, K., Arikawa, Y., *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

<sup>3</sup> Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R., *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.

<sup>111</sup> Munoz, R. A. A., *et al.*, *Energy Fuels* 21 (2007) 295-302.

<sup>4</sup> Amoli, H. S., Porgam, A., Sadr, Z. B., Mohanazadeh, F., *J. Chromatogr. A* 1118 (2006) 82-84.

<sup>131</sup> Smith, J. H., Sneddon, J., *Anal. Lett.* 34 (2001) 1949-1954.

<sup>136</sup> Stigter, J. B., Haan, H. P. M., Guicherit, R., Dekkers, C. P. A., Daane, M. L., *Environ. Pollut.* 107 (2000) 451-464.

<sup>5</sup> Amorim, F. A. C., Welz, B., Costa, A. C. S., Lepri, F. G., Vale, M. G. R., Ferreira, S. L. C., *Talanta* 72 (2007) 349-359.

<sup>98</sup> Liang, L., Lazoff, S., Horvat, M., Swain, E., Gilkeson, J., *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 8-11.

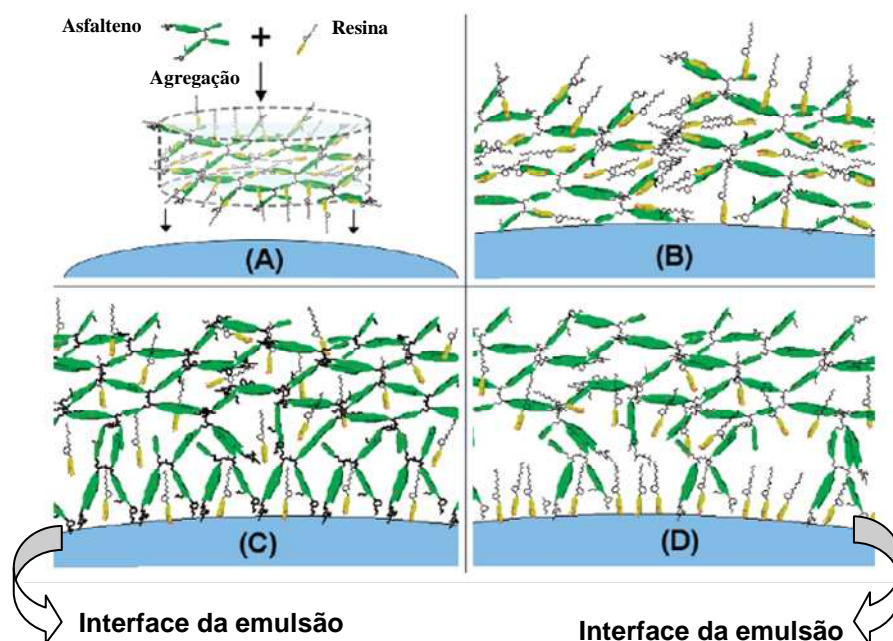
<sup>124</sup> Rietjens, M., Nieuwpoort, M., *Fuel* 80 (2001) 33-40.

<sup>129</sup> Seifert, W.K. & Howells, W. G., *Anal. Chem.* 41 (1969) 554-62.

<sup>128</sup> Santos, M. F. S., *et al.*, Trabalho apresentado no IX Seminário de Química da Petrobras, Rio de Janeiro, 2006.

<sup>134</sup> Speight, J. G., *J. Petrol. Sci. Eng.*, 22 (1999) 3-15.

Em um trabalho recente<sup>156</sup>, foram utilizadas emulsões com adição de asfaltenos e com adição de asfaltenos e resinas para verificar o comportamento destas em relação à estabilidade. Com concentração de asfaltenos de 2 e 4% a emulsão foi estável por 24 h. Também foi observado que, com o aumento da concentração de asfaltenos presentes na emulsão, aumenta a força do filme formado na interface e, conseqüentemente, aumenta a estabilidade da emulsão. No entanto, este comportamento também foi verificado, principalmente com as resinas, visto que estas possuem afinidade maior que os asfaltenos pela interface da emulsão. Desta forma, os autores assumiram que as resinas deslocam os asfaltenos da interface da emulsão, conforme mostrado na Figura 14.



**Figura 14.** Processo de estabilização da emulsão por asfaltenos e resinas. Adaptado da referência<sup>156</sup>.

Com relação aos asfaltenos, a polaridade e a aromaticidade do óleo afetam fortemente as interações moleculares na interface óleo-água, enquanto o pH influencia nestas interações, porém em menor extensão.<sup>19,70</sup>

Também foi observado, que compostos alcalinos, como por exemplo, carbonato de sódio e hidróxido de sódio, estabilizam emulsões<sup>73</sup>. Estes compostos reagem com o hidrogênio ácido presente na fração do petróleo, através de uma reação de saponificação, formando componentes ativos que se acumulam na interface do óleo e água, estabilizando-a. Também foi verificado por outros autores, que a presença de NaCl (a partir de 5%) aumenta a estabilidade de emulsões.<sup>67</sup>

<sup>156</sup> Yang, X., Verruto, V. J., Kilpatrick, P. K., *Energy Fuel* 21 (2007) 1343-1349.

<sup>19</sup> Arla, D., Sinquin, A., Palermo, T., Hurtevent, C., Gracia, A., Dicharry, C., *Energy Fuel* 21 (2007) 1337-1342.

<sup>70</sup> Grutters, M., van Dijk, M., Dubey, S., Adamski, R., Gelin, F., Cornelisse, P., *J. Dispersion Sci. Tech.* 28 (2007) 357-360.

<sup>73</sup> Guo, J., Liu, O., Li, M., Wu, Z., Christy, A. A., *Colloids Surf A*, 273 (2006) 213-218.

<sup>67</sup> Ghannam, M. T., *Petrol. Sci. Technol.*, 23 (2005) 649-667.

## 2.8. Artigos de processos de separação de emulsões

O processo de separação de emulsões (pré-tratamento) do petróleo requer a remoção da água e também dos sais e sólidos que, quando presentes, podem causar problemas em toda cadeia de produção. Os sais estão normalmente dissolvidos na fase aquosa mas podem, eventualmente, se apresentar também como pequenos cristais. Partículas cristalinas de sais só serão removidas da fase oleosa se uma lavagem adequada for realizada. As partículas sólidas molháveis pela água são os contaminantes mais fáceis de serem removidos, desde que ocorra um bom contato com água de lavagem.<sup>33</sup>

Nas unidades de produção, a remoção de parte da água salina dispersa ocorre com auxílio de separadores trifásicos (petróleo/água salina/gás) de grande volume, de forma que há tempo de residência suficiente para a remoção das gotas maiores e de bolsões de água produzida juntamente com petróleo, frequentemente chamados de água livre. O óleo morto (apenas saturado com gás nas condições de produção) é, então, encaminhado a tratadores eletrostáticos. Estes vasos contam com a presença de placas energizadas que provocam a coalescência das gotas menores e aumentam a taxa de sedimentação das gotas de água dispersa. O petróleo tratado (desidratado) é enviado então às refinarias com teores limitados de água e sal.<sup>33,130</sup> Os tratadores eletrostáticos são, ainda, os equipamentos mais amplamente adotados para a desemulsificação de óleos pesados. Sob condições de desemulsificação eletrostática, a alta viscosidade e a pequena diferença de densidade entre a fase aquosa dispersa e a fase oleosa contínua representam os desafios tecnológicos mais importantes. Numerosos autores consideram que o principal efeito de um campo elétrico é facilitar os contatos das gotas induzidas pela atração dipolar. A presença de componentes polares pesados, tais como asfaltenos estruturados como um filme rígido na interface óleo/água, limita o fenômeno da coalescência. Em alguns casos as gotas de água não coalescem, mas formam uma cadeia estável que induz ao curto-circuito e limita a eficiência eletrostática do tratador.<sup>43</sup>

O processo de formação de emulsões estáveis durante a produção e o refino do petróleo vem sendo um desafio há várias décadas. Técnicas de desemulsificação vêm sendo lentamente desenvolvidas, devido à falta de conhecimento sobre a origem molecular da estabilidade de emulsões e os fatores que governam sua estabilidade. Vários estudos mostram que os asfaltenos e resinas (ver subitem 2.5.3 e item 2.7) desempenham um papel importante na estabilidade de emulsões, visto que promovem a organização molecular, formando um filme rígido na interface óleo e água. Tem sido sugerido que os asfaltenos

<sup>33</sup> Brasil, N., I., *Relatório técnico Petrobras S.A.*, 2000.

<sup>130</sup> Sjöblom, J., *et al.*, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 100-102 (2003) 399-473.

<sup>43</sup> Noik C., Dalmazzone, C., Glenat. P., *II Intl. Seminar on Oilfield Water Management*, 2007.

tendem a formar aglomerados com capacidade de adsorver as resinas e formar uma camada estabilizante.<sup>48,52,101,106,107,133,159</sup>

Um dos primeiros passos anteriores ao refino de petróleos é a dessalgação, na qual se misturam água e óleo para facilitar a remoção do excesso de sais, metais e sólidos. Os asfaltenos podem estabilizar emulsões água-óleo levando a problemas crescentes no processo de dessalgação. Asfaltenos podem causar problemas de operação na dessalgadora pelo arraste de sólidos e de óleo no efluente aquoso e aumento na camada de emulsão entre as fases água e óleo, normalmente chamada de “rag layer”. Uma dessalgação deficiente devido a emulsões estabilizadas por asfaltenos leva a um aumento no carregamento de sal para outras áreas da refinaria.<sup>135</sup>

Nos últimos anos ocorreu um controle mais rigoroso das refinarias com relação aos limites aceitáveis de teor de água e concentração de sal no petróleo. Os limites estabelecidos dependem da refinaria e do petróleo utilizado. No entanto, estes valores são, geralmente, na ordem de 0,5 a 1% e de 30 a 50 mg l<sup>-1</sup> para o teor de água e concentração de NaCl, respectivamente.<sup>86,125,154</sup>

Alguns autores observaram que, utilizando desemulsificantes, a melhor eficiência de separação foi de 86%, onde o volume de água separado foi de 90% após 10 h. Ou seja, a utilização somente deste aditivo, para promover a separação de emulsões, pode não possuir eficiência satisfatória.<sup>85</sup> Outros autores também verificaram que a eficiência máxima de separação foi de 46% com a adição de 1500 mg l<sup>-1</sup> de desemulsificante na fase óleo contendo 10% de água. A separação da emulsão, utilizando desemulsificante, pode apresentar boa eficiência de separação, porém, o processo de separação é relativamente lento. Além disso, alguns fatores influenciam a separação como o tipo e a concentração do desemulsificante, coeficiente de partição nas duas fases do desemulsificante, pH, temperatura e concentração de sal na fase aquosa.<sup>108</sup>

Outros métodos utilizados para promover a desestabilização de emulsões água-óleo são: pressurização térmica e despressurização, aplicação de campo eletrostático e coalescência.<sup>86</sup> Estes métodos permitem a separação ou quebra do filme de asfaltenos formado ao redor das gotas de água. A aplicação de campo elétrico com corrente alternada também tem sido utilizada para promover a separação de emulsões de petróleo contendo 5

<sup>48</sup> Czarniecki, J., Moran, K.; *Energy Fuels* 19 (2005) 2074-2079.

<sup>52</sup> Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I. J., Sjöblom, J., Pelizzetti, E., *Colloids Polym. Sci.* 279 (2001) 232-239.

<sup>101</sup> McLean, J., Kilpatrick, P. K., *J. Colloid Interface Sci.* 189 (1997) 242-253.

<sup>106</sup> Mohammed, R. A., *et al.*, *Colloids Surf. A*, 80 (1993) 223-235.

<sup>107</sup> Mohammed, R. A., *et al.*, *Colloids Surf. A*, 80 (1993) 237-242.

<sup>133</sup> Speight, J. G., *Oil & Gas Sci. and Technol.* – Rev. IFP 59 (2004) 467-477.

<sup>159</sup> Zaki, N., Schorling, P. C., Rahimian, I., *Petrol. Sci. Technol.* 18 (2000) 945-963.

<sup>135</sup> Stark, J., Nguyen J., Kremer L., *Oil & Gas J. Online*, March 18 (2002) 1-6.

<sup>86</sup> Kim, B. Y., Moon, J. H., Sung, T. H., Yang, S. M., Kim, J. D., *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 1307-1320.

<sup>125</sup> Rondón, M., Bouriat, P., Lachaise, J., *Energy Fuels* 20 (2006) 1600-1604.

<sup>154</sup> Xu, X., Yang, J., Gao, J., *Petrol. Sci. Technol.* 24 (2006) 673-688.

<sup>108</sup> Mohammed, R. A., *et al.*, *Colloids Surf. A*, 83 (1994) 261-271.

<sup>86</sup> Kim, B. Y., Moon, J. H., Sung, T. H., Yang, S. M., Kim, J. D., *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 1307-1320.



e 20% de água.<sup>109</sup> A aplicação do campo elétrico promove a organização das gotas de água em cadeias, sendo este fator fortemente dependente da direção e magnitude do campo aplicado.

A utilização de CO<sub>2</sub> também é descrita para promover a separação de emulsões. O mecanismo de separação é semelhante à flotação, onde a floculação das gotas de óleo dispersas são influenciadas pelo pH (devido à acidez do CO<sub>2</sub>) e ao efeito da coalescência (devido à subida das bolhas de CO<sub>2</sub>). Entretanto, a aplicação de CO<sub>2</sub> não pode ser feita para emulsões do tipo água-óleo, devido à elevada viscosidade destas emulsões, o que não é suscetível à flotação do gás.<sup>157</sup> Zaki *et al.*<sup>158</sup> propuseram um método para a quebra de emulsões água-óleo utilizando CO<sub>2</sub>. A emulsão, contendo cerca de 20% de água foi pressurizada com cerca de 1500 psi de CO<sub>2</sub>. Segundo os autores, os asfaltenos precipitam na presença do CO<sub>2</sub>, desestabilizando a emulsão. Um sistema baseado na adição de CO<sub>2</sub> para a quebra de emulsão e remoção de sal e água, em unidades de tratamento primário, também foi descrito em outro trabalho.<sup>20</sup> Outros autores utilizaram campo eletromagnético, sob pressão e CO<sub>2</sub>, para a separação de emulsões. O uso de desemulsificantes também foi avaliado e foi verificado que, em concentrações entre 0,25 e 1%, não ocorre efeito significativo para emulsões contendo 50% de água. A separação da emulsão só foi eficiente quando a composição da emulsão foi de 75% de água.<sup>119,158</sup>

Recentemente, foi feito um estudo do processo de separação de emulsão, onde a amostra foi misturada com água, foi feita a adição de desemulsificante e aplicação de campo elétrico e aquecimento.<sup>154</sup> Posteriormente, a água separada foi coletada e feita a determinação de cloreto no óleo por microcoulometria. Foi observado que, após a adição de diferentes tipos de desemulsificantes, a eficiência de remoção de sal e de água foi entre 64 a 95%, respectivamente. Neste mesmo trabalho, foram feitas determinações de ânions por IC na água, após o preparo adequado da amostra. Para a etapa de preparo foram feitas três extrações, utilizando água, metanol e xileno, sob aquecimento em banho-maria, à 80 °C. Após estes procedimentos, ocorreu a separação da água da mistura. Foram determinados Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e foi observado que sulfatos são difíceis de serem removidos do óleo pela água, pela elevada concentração destes sais no óleo, mesmo após três extrações sucessivas. Contrariamente, a concentração dos outros ânions no óleo foi diminuída com o aumento do número de extrações, onde cabe destacar que a concentração de Cl, para uma das amostras estudadas, foi modificada de 5,4 para 1,86 mg l<sup>-1</sup> após 3 extrações e com a utilização de desemulsificante e auxiliar.<sup>154</sup> Os auxiliares investigados foram nitrato de

<sup>109</sup> Mohammed, R. A., *et al.*, *Colloids Surf. A*, 83 (1994) 273-284.

<sup>157</sup> Zaki, N. N., Carbonell, R. G., Kilpatrick, P. K., *Ind. Eng. Chem.* 42 (2003) 6661-6672.

<sup>158</sup> Zaki, N. N., Kilpatrick, P. K., Carbonell, R. G., US Patent 6,566,410 B1 (20/05/2003).

<sup>20</sup> Arnaud, J., US Patent 6,875,351 B2 (05/04/2005).

<sup>119</sup> Pekdemir, T., Akay, G., Dogru, M., Merrells, R. E., Schleicher, B., *Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 1161-1183.

<sup>154</sup> Xu, X., Yang, J., Gao, J., *Petrol. Sci. Technol.* 24 (2006) 673-688.

<sup>154</sup> Xu, X., Yang, J., Gao, J., *Petrol. Sci. Technol.* 24 (2006) 673-688.

amônio, ácido nítrico e *n*-2 ácido diaminoetano triacético. Com a adição de 80 mg l<sup>-1</sup> de nitrato de amônio e 50 mg l<sup>-1</sup> de desemulsificante, ocorreu remoção de 58% de sal em uma das amostras de petróleo. Para a outra amostra estudada, com a adição de 80 mg l<sup>-1</sup> de ácido nítrico, a eficiência de remoção de sal alcançou 73%.<sup>154,155</sup>

Posteriormente, os mesmos autores<sup>155</sup> avaliaram a eficiência de separação de 6 emulsões de petróleo utilizando um sistema dinâmico para simular o processo de dessalinização que ocorre nas refinarias. O tempo de permanência da amostra nos separadores foi de 30 min e a vazão foi de 2,5 l h<sup>-1</sup>. O petróleo, juntamente com água e desemulsificante foram misturados e a mistura foi carregada até um primeiro separador, para aquecimento e posterior à aplicação de campo elétrico, sendo feita uma etapa preliminar de remoção de sal. Posteriormente, foi feita, novamente, a adição de água e desemulsificante e a mistura foi carregada até o segundo separador. Após esta etapa, foi determinada a concentração de sal resultante na fase óleo.<sup>155</sup> Os autores também investigaram alguns parâmetros, como temperatura, gradiente do campo elétrico aplicado, concentração de desemulsificante e volume de água de lavagem adicionado. Foi verificado que, com aumento da temperatura, a eficiência de separação de sal aumenta até atingir um máximo (temperaturas na ordem de 110 a 130 °C, dependendo do petróleo utilizado) sendo que, após, ocorre um decréscimo com o aumento contínuo da temperatura. Os autores atribuíram este comportamento a uma melhor difusão das moléculas do desemulsificante na interface água-óleo devido à diminuição da viscosidade do óleo com o aumento de temperatura (partindo de temperaturas mais baixas). Desta forma, o aquecimento favorece a habilidade do petróleo em dissolver certos emulsificantes naturais como, por exemplo, ceras e asfaltenos promovendo a movimentação das gotas de água que, por sua vez, colidem e coalescem. Adicionalmente, a solubilidade de alguns sais aumenta com o acréscimo de temperatura, o que auxilia no processo de remoção de sal do petróleo. No entanto, quando são utilizadas temperaturas excessivas, a densidade e a viscosidade do petróleo diminuem, aumentando a diferença entre as densidades do óleo e da água, o que acelera a taxa de sedimentação das gotas, o que está em concordância com a lei de Stokes. Foram obtidas eficiências de extração de sal entre 80 e 90%, para diferentes amostras, e o teor final de sal nos óleos foi entre 1 e 3 mg l<sup>-1</sup>.<sup>155</sup>

Através da avaliação da temperatura no processo de separação de emulsão, foi verificado que o processo de dessalinização envolve a dissolução dos sais e a coalescência da água, de modo que o processo de transferência do sal entre as fases é lento. Se a taxa de dissolução do sal for menor que a taxa de sedimentação das gotas de água, o sal continuará presente no petróleo, após a remoção da água. Desta forma, o procedimento possuirá alta eficiência de separação de emulsão (remoção de água) e baixa eficiência de

<sup>155</sup> Xu, X., Yang, J., Jiang, Y., Gao, J., *Petrol. Sci. Technol.* 24 (2006) 1307-1321.

dessalinização (remoção do sal da fase óleo e transferência para a fase aquosa).<sup>155</sup> Para avaliação da concentração de desemulsificante utilizado, foi feita a adição deste na faixa de 5 a 30 mg l<sup>-1</sup>, onde foi observado que a taxa de separação de sal aumenta até atingir um máximo onde, posteriormente, permanece com o mesmo comportamento. Este comportamento pode ser explicado porque o desemulsificante possui uma superfície ativa maior que os emulsificantes presentes no petróleo e, mesmo em baixas concentrações, conseguem deslocar estes emulsificantes naturais como, por exemplo, asfaltenos e resinas. Portanto, a concentração de 20 mg l<sup>-1</sup> de desemulsificante foi utilizada.<sup>155</sup> Segundo os autores, como vários sais encontram-se dissolvidos na água e dispersos ou em suspensão no óleo, a adição de água no processo de remoção de sal é extremamente importante. Pelo estudo feito, onde a adição de água variou de 3 a 9% (v/v), foi verificado o mesmo comportamento observado anteriormente, onde a eficiência de remoção de sal aumenta até atingir um máximo e, posteriormente, decresce. Aumentando a dosagem de água, ocorre um aumento na transferência do sal do óleo para a água aumentando, conseqüentemente, a eficiência de remoção de sal. Além disso, uma maior quantidade de água aumenta o número de gotas e diminui a distância entre elas, favorecendo a colisão e, portanto, a coalescência. Quando a água encontra-se em excesso, favorece a formação de gotas maiores que, rapidamente, sedimentam. Desta forma, a taxa de dissolução do sal nas gotas de água é inferior à taxa de sedimentação, o que explica o decréscimo na eficiência de remoção de sal. Para as diferentes amostras, utilizando 5% (v/v) de água, a eficiência de remoção de sal foi entre 80 e 90%.<sup>155</sup> Também foram feitas determinações de Na, Ca, Mg, Fe, Ni e V nas amostras por ICP OES após a decomposição por fusão. Cabe destacar que este método de preparo de amostra é moroso e suscetível a contaminação e perdas de alguns elementos por volatilização. Adicionalmente, o seu emprego não possibilitaria a posterior determinação de cloreto, visto que ácido clorídrico é utilizado no processo.<sup>49,155</sup>

Em outro trabalho<sup>47</sup>, foram utilizadas microemulsões para promover a separação das fases de emulsão de petróleo com valores de BSW de 48%, 36% e 32%. O processo de separação foi feito através do contato da emulsão com a microemulsão sintética. A microemulsão foi preparada através da mistura de HCl 5,2% (v/v), tolueno e surfactante. Foram avaliados vários surfactantes comerciais. Foi observado que, para a amostra com BSW de 48%, o surfactante comercial Dissolvan (Clariant S.A) apresentou eficiência de separação de 100% quando foi utilizada a microemulsão com proporção de HCl, tolueno e surfactante de 0,35, 0,05 e 0,60, respectivamente. Para as outras amostras, outros tipos de surfactantes foram mais eficientes. Desta forma, os autores concluíram que a eficiência de separação é dependente da composição da microemulsão e das propriedades do óleo utilizados.

<sup>155</sup> Xu, X., Yang, J., Jiang, Y., Gao, J., *Petrol. Sci. Technol.* 24 (2006) 1307-1321.

<sup>49</sup> Dantas, T. N. C., Neto, A. A. D., Moura, E. F.; *J. Petrol. Sci. Eng.*, 32 (2001) 145-149.

## 2.9. Patentes de processos de separação de emulsões

Uma das patentes descrita na literatura relata o uso de um sistema de separação de emulsão pela aplicação de agitação oscilatória a uma frequência controlada.<sup>143</sup> O procedimento geral consiste no preparo de uma emulsão água-petróleo na proporção de 20 para 80. Foi adicionado desemulsificante na concentração de 0,05% em relação à massa de emulsão. A separação foi conduzida a 25 °C, durante 30 min e, após este tempo, a agitação foi cessada e feita a separação das fases por centrifugação. Nesta patente não foram descritos resultados avaliando a eficiência de separação. Burkitbaev<sup>36</sup> desenvolveu um sistema para remoção de água e sal através da aplicação de uma série de pulsos de radiação eletromagnética sobre a emulsão. Estes pulsos de radiação são muito rápidos ( $10^{-1}$  a  $10^{-6}$  segundos) e possuem intensidades variáveis. Segundo o autor, a separação de água ocorre pela evaporação desta do óleo, o que aumenta a solubilidade do sal na água. Com isso, sal e água foram trazidos para a superfície do óleo e podem ser removidos.

Em outra patente<sup>116</sup> também foi proposto o uso de campo eletromagnético para promover a coalescência da água em emulsões água-óleo. Materiais magnéticos foram adicionados à emulsão e ao final do processo, estes elementos foram removidos por filtros magnéticos. Com este sistema, foi obtida uma remoção de água de, aproximadamente, 100%.

Em um trabalho recente, Wang *et al.*<sup>145</sup> avaliaram o uso de seis tipos de desemulsificantes, sendo três destes com grupo funcional terminal éster e os outros três com grupos amina. Foi verificado que a estrutura dos grupos terminais é um fator determinante na taxa de desemulsificação, sendo que os desemulsificantes com grupos amina terminais apresentaram boa eficiência de separação de emulsões, enquanto que os que possuíam grupos éster não foram eficientes. As emulsões sintéticas foram preparadas através da mistura de 5 g de petróleo, 94,8 g de água e 0,2 g de surfactantes. Após, foi feita a adição de desemulsificantes e foi observado que a taxa de desemulsificação, utilizando desemulsificantes com grupos amina foi elevada, mesmo quando este foi adicionado em baixas concentrações. Com a adição de 100 mg l<sup>-1</sup> de desemulsificante, cerca de 60% do óleo é separado em 10 min e, em 1 h, ocorre a separação de 80% do óleo. Adicionalmente, foi obtida uma boa separação das fases óleo e água com uma fase aquosa límpida.

Com a necessidade de promover a separação de emulsões de petróleos pesados e extrapesados, torna-se necessário empregar métodos adequados para promover a separação das fases da emulsão, sem modificar as propriedades da amostra utilizada. Com

<sup>143</sup> Varadaraj, R., US Patent 7,014,773 (21/03/2006).

<sup>36</sup> Burkitbaev, S. M., US Patent 6,451,174 B1 (17/09/02).

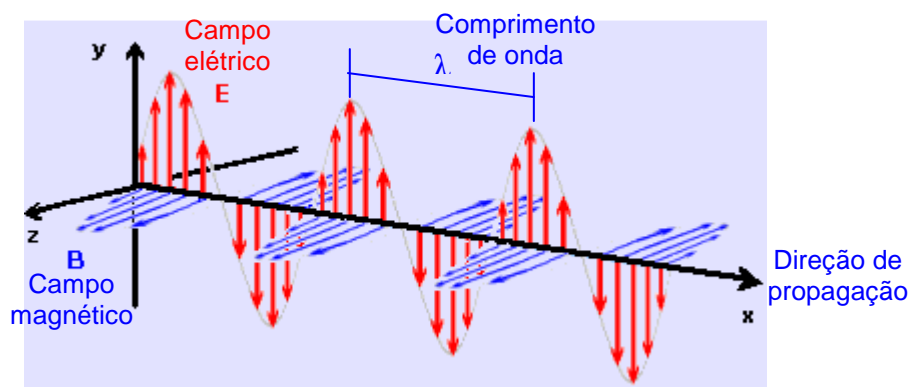
<sup>116</sup> Oder, R. R., Russel, E. J., US Patent 5,868,939 (09/02/1999).

<sup>145</sup> Wang, J., Qin, C., Li, J., Yang, J. Z., *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 2111-2120.

este propósito, a utilização da radiação microondas pode ser adequada para promover a separação de emulsões do tipo água em óleo.

## 2.10. Radiação microondas

As microondas são ondas eletromagnéticas (Figura 15) e, como tal, são portadoras de energia abrangendo uma faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300.000 MHz e comprimentos de onda ( $\lambda$ ) variando 0,01 e 1 m. As frequências de operação de equipamentos de microondas para aplicações industriais, científicas e médicas são restritas e regulamentadas por convenções nacionais e internacionais, com o intuito de evitar interferências com as bandas utilizadas em telecomunicações e em telefonia celular.



**Figura 15.** Ilustração de uma onda eletromagnética planopolarizada. O campo elétrico E oscilando no plano xy e o campo magnético B oscilando no plano xz de uma onda eletromagnética no espaço livre. Os campos estão em planos mutuamente perpendiculares e perpendiculares à direção de propagação x da onda.<sup>61</sup>

De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, somente quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico:  $915 \pm 25$  ( $330 \times 10^6$  nm),  $2450 \pm 13$  ( $122 \times 10^6$  nm),  $5800 \pm 74$  ( $51 \times 10^6$  nm) e  $22125 \pm 125$  ( $13 \times 10^6$  nm), em MHz. Os fornos de microondas comerciais, fabricados para uso doméstico ou para laboratórios, empregam microondas com frequência 2450 MHz. A potência que é gerada em um forno de microondas do tipo doméstico ou analítico é, normalmente, superior a 600 W. Alguns equipamentos modernos operam com uma potência de 1100 W que, em outras palavras, significa um fornecimento de até  $15.774 \text{ cal min}^{-1}$  ( $1 \text{ kW} = 239 \text{ cal s}^{-1}$ ). A energia dos fótons microondas ( $E$ ) pode ser calculada empregando a equação de Planck ( $E=h \cdot \nu$ ), onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ),

<sup>61</sup> Espaço Científico Cultural, [http:// www.ecientificocultural.com/ECC2/artigos/polar03.htm](http://www.ecientificocultural.com/ECC2/artigos/polar03.htm).

resultando em energias na faixa de  $1,24 \times 10^{-4}$  e  $1,24 \times 10^6$  eV. No espectro eletromagnético as bandas de frequências das microondas encontram-se na área de transição entre as radiações no infravermelho e de radiofrequência.<sup>24,89</sup>

Nos últimos anos, o número de aplicações envolvendo o uso de radiação microondas cresceu rapidamente, em especial nas primeiras duas décadas a partir da primeira publicação, por Abu Samra *et al.* em 1975.<sup>160</sup> Desde então, as aplicações da radiação microondas nos diferentes ramos da química têm crescido exponencialmente, para as mais diferentes aplicações, tais como síntese orgânica, síntese de compostos organometálicos, compostos inorgânicos, catálise etc. No tocante ao preparo de amostras, a esfera de aplicação tem se expandido cada vez mais em áreas que envolvem decomposições por vias seca e úmida, fusão, extrações ou aceleração de reações químicas. Pesquisas recentes mostraram o efeito da radiação de microondas na formação de complexos, formação de compostos coloridos e processos cromatográficos, dentre outros. Destaque também deve ser dado aos sistemas que exploram microondas com radiação focalizada em frascos fechados, mas com pressão atmosférica, e aos sistemas em fluxo contínuo.<sup>94</sup>

### 2.10.1. Aquecimento por microondas

O aquecimento por microondas é completamente diferente com relação aos sistemas de aquecimento convencional envolvendo fenômenos de condução, irradiação e convecção.<sup>127,160</sup> O aquecimento depende, fundamentalmente, da constante dielétrica e da frequência de relaxação do material<sup>24</sup> e de alguns parâmetros, como: temperatura, capacidade calorífica, ligação química, estrutura molecular, momento de dipolo, polarização, constante dielétrica. O aquecimento de líquidos empregando microondas pode ser explicado pela interação da matéria com o campo elétrico da radiação incidente, originando a movimentação de íons e de dipolos induzidos ou permanentes das moléculas. A movimentação destas espécies pode levar à geração de calor.<sup>24</sup>

Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor.<sup>127</sup> O primeiro é chamado rotação de dipolo e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado (Figura 16). Quando o campo é removido às moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. Como o campo elétrico na frequência de 2,45 GHz oscila  $4,9 \times 10^9$  vezes por segundo, ocorre um aquecimento destas moléculas. O aquecimento devido a esse processo depende do tempo de relaxação das moléculas, o qual é definido como o tempo

<sup>24</sup> Barboza, A. C. R.N; *et al.*, *Quím.Nova* 24 (2001) 901-904.

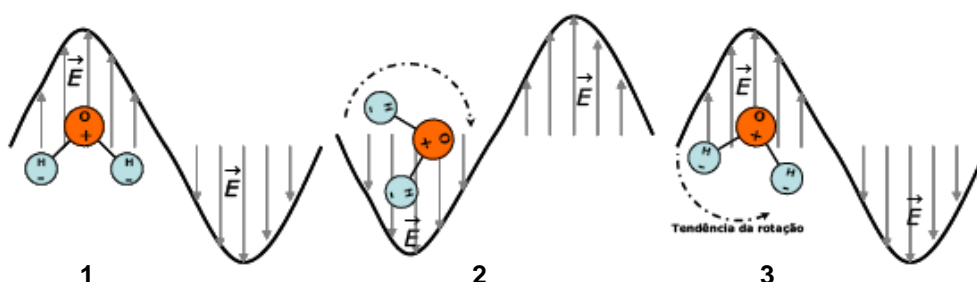
<sup>89</sup> Kingston, H. M., Jassie, L. B., *ACS Professional Reference Book*, (1988) 263.

<sup>160</sup> Zlotorzynski, Andrzej., *Critical Rev. Anal. Chem.*, 25 (1995) 43-76.

<sup>94</sup> Krug, F. J., 1ª Edição, Editor: F.J.Krug, Piracicaba, 2008.

<sup>127</sup> Sansevarino, A. M., *Quím. Nova*, 25 (2002) 660-667.

necessário para ordenar totalmente e desordenar 63% das moléculas da substância que, por sua vez, depende da temperatura e da viscosidade da substância.<sup>94</sup>



**Figura 16.** No instante (1) a molécula de água está alinhada com o campo elétrico da onda; no instante (2) o campo inverteu seu sentido e a molécula tende a girar; no instante (3) a onda muda de sentido novamente e a molécula tende a acompanhar o campo.<sup>81</sup>

O segundo mecanismo é chamado de migração iônica. Neste caso, o calor é gerado através de perdas de fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético. A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos em solução. O movimento dos íons é causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo elétrico oscilante das microondas. Os íons se deslocam, produzindo um fluxo de corrente ( $I$ ) cujo movimento sofre resistência ( $R$ ) causada por outras espécies com fluxo oposto ao deslocamento. Como consequência dessa resistência ocorrem perdas do tipo  $I^2R$  (produção de calor), observando-se um aumento na temperatura do meio, imediatamente ao redor de cada íon que migra. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente.<sup>24,46,89,94,127</sup>

O fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) da substância é uma medida que indica a sua polaridade. Já a razão  $\epsilon''/\epsilon'$  é numericamente igual à  $\tan \delta$  ( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ), sendo chamada de fator de dissipação, que significa a habilidade de uma amostra de converter radiação eletromagnética em calor (quanto maior este valor mais a substância é aquecida por microondas).<sup>22,24 26,127</sup>

<sup>94</sup> Krug, F. J., 1ª Edição, Editor: F.J.Krug, Piracicaba, 2008.

<sup>81</sup> Ivo Mai, Dissertação de Mestrado, Mestrado Profissional em Ensino de Física, UFRGS, Porto Alegre-RS, 2006.

<sup>24</sup> Barboza, A. C. R. N., et al., *Quím. Nova* 24 (2001) 901-904.

<sup>46</sup> Correa, R., Gualdrón, O., *Revista Energía y Computación*, 14(1998) 75.

<sup>89</sup> Kingston, H. M., Jassie, L. B., *Washington, ACS Professional Reference Book*, (1988) 263.

<sup>127</sup> Sansevarino, A. M., *Quím.Nova*, 25 (2002) 660-667.

<sup>22</sup> Arruda, M. A. Z.; Santelli, R. E; *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643

<sup>26</sup> Barringer, S.A.; Davis; E.A; Gordon; J.; *Fluid Mechanics and Transport Phenomena*, 40 (1994) 1433-1439.

<sup>127</sup> Sansevarino, A. M., *Quím. Nova*, 25 (2002) 660-667.

Para irradiações na região de microondas (1.000 a 10.000 MHz) a polarização espacial das moléculas do material causa o aquecimento do meio. O tempo de relaxação requerido para os dipolos reduzirem o ordenamento dependerá fundamentalmente de dois fatores: o tamanho das moléculas e a viscosidade do meio.<sup>46,65,89</sup> A quantidade de calor produzido depende da constante dielétrica, do tamanho da molécula e da viscosidade. No entanto, a dissipação de energia, que leva a produção de calor, também varia com a temperatura e significativamente com a frequência das microondas utilizada. Em relação a esta última variável, mesmo utilizando uma frequência ressonante com a frequência de relaxação dielétrica, a produção de calor, para uma dada substância é, muitas vezes pequena, pois pode ocorrer baixa penetração das ondas eletromagnéticas no material. A penetração da radiação eletromagnética é inversamente proporcional a sua frequência.<sup>46,65,89</sup>

A distância de penetração é infinita em materiais que são transparentes a energia de microondas (como vácuo), zero em materiais refletivos (como metais) e finitos para materiais absorptivos (como a água). Quando se irradia um material qualquer com microondas, existem três possibilidades quanto à penetração da onda eletromagnética:<sup>94</sup>

- i) Reflexão: o material reflete as microondas sem ser afetado pelas mesmas.
- ii) Transparência: as microondas atravessam o material sem provocar nenhum efeito no material.
- iii) Absorção: o material absorve total ou parcialmente a radiação.

### 2.10.2. Fornos de microondas com sistemas pressurizados

Os sistemas pressurizados têm sido empregados para possibilitar o uso de altas temperaturas, porém sem o risco de perdas de componentes voláteis. Adicionalmente, há menor risco de contaminações devidas ao ambiente de trabalho. Entre as desvantagens, tem-se a limitação de massa de amostra muito elevada, porque a pressão interna que se desenvolve dentro do recipiente depende da pressão de vapor do petróleo empregado e da pressão resultante causada pelos produtos gasosos gerados no processo de refluxo na separação da emulsão.<sup>94</sup>

Historicamente, uma das maiores preocupações quanto aos sistemas pressurizados residia na qualidade dos materiais utilizados na fabricação dos frascos, de tal forma que estes pudessem suportar altas pressões. Gradativamente, os frascos foram redesenhados, e, atualmente, praticamente todos possuem um corpo externo feito com material também transparente às microondas (geralmente PTFE ou quartzo) de altíssima resistência,

<sup>46</sup> Correa, R., Gualdrón, O., *Revista Energía y Computación*, 14(1998) 75-82.

<sup>65</sup> Gabriel, C; Gabriel, S; Grant, E. H; Halstead, B.S.J; Mingos, M.P., *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 213-223.

<sup>89</sup> Kingston, H. M., Jassie, L. B., Washington, *ACS Professional Reference Book*,(1988) 263.

<sup>94</sup> Krug, F. J., 1ª Edição, Editor: F.J.Krug, Piracicaba, 2008.



podendo suportar pressões maiores que 100 bar. Entretanto, normalmente são utilizadas pressões menores. De um modo geral, os frascos possuem volumes internos que variam de 25 a 120 ml, podendo ser equipados com sensores de pressão e temperatura individuais ou coletivos.<sup>96</sup>

Fortuny *et al.*<sup>62</sup> em 2007, utilizou radiação microondas em sistemas pressurizados para investigar a separação de emulsões de petróleo. Entretanto, os autores apenas estudaram a aplicação de microondas para emulsões sintéticas A/O e não para amostras reais.

Cabe ressaltar que, nenhuma das publicações citadas, incluindo trabalhos em periódicos e patentes, fez referência a sistemas pressurizados para a separação de emulsões água-óleo em petróleo pesado e extrapesado visando à etapa posterior de caracterização em laboratório.

### **2.10.3. Radiação microondas no processo de separação de emulsão**

#### **2.10.3.1. Artigos científicos**

Fang *et al.*<sup>55</sup> compararam a eficiência de separação A aplicação de microondas foi empregada para promover a desemulsificação de emulsões sintéticas de óleo, contendo 5, 20 e 50% de água.<sup>55</sup> As amostras foram irradiadas com microondas por 3 a 15 min, a 2450 MHz e, após, foram mantidas em repouso por 1 hora para separação por sedimentação. Para amostras que não foram irradiadas, nenhuma separação por sedimentação foi observada após 30 min de repouso. Entretanto, para as amostras que foram irradiadas por 12, 13 e 14 min, a eficiência de separação foi de 27,5%, 47,5% e 74%, respectivamente. Adicionalmente, os autores fizeram uma comparação da eficiência de separação utilizando aquecimento convencional e irradiação por microondas e foi verificado que, quando a irradiação por microondas é utilizada, a separação da emulsão é mais rápida. Após os testes em laboratório com emulsões sintéticas, foi avaliado o efeito da separação de emulsões, onde a composição da fase óleo era 21,1% de óleo de compressor, 76,6% de água e 2,3% de sólidos. Em cada experimento, 300 g desta emulsão foram colocados em um forno de microondas doméstico por 20, 30 e 80 min de irradiação. A quantidade de água separada foi de 66,88%, 69,45% e 63,62%, respectivamente. Testes de campo também foram feitos, onde foi utilizado um gerador de microondas comercial com potência de 50 kW e frequência de 915 MHz e um guia de ondas. Os testes foram feitos com uma emulsão contendo 50% de óleo, 27,5% de água e 22,5% de sedimentos. A emulsão foi colocada em

<sup>96</sup> Li, M., Lin, M., Wu, Z., Christy, A. A., *Fuel* 84 (2004) 183-187.

<sup>62</sup> Fortuny, M., *et al.*, *Energy Fuels* 21 (2007) 1358-1364.

<sup>55</sup> Fang, C. S., Bruce, K.L., Chang, Peter M.C., *Chem. Eng. Commun.* 73 (1988) 227-239.

um tanque, foi aplicada radiação microondas por 8 h, a 20 kw e o °API do óleo foi modificado de 19 para 24.<sup>55</sup>

Neste trabalho, foram empregadas emulsões sintéticas de óleo lubrificante a base parafínica, foram utilizadas para avaliar a eficiência da radiação microondas na separação da emulsão, foi utilizado um forno de microondas doméstico operando com potência de 900 W e tempo de aquecimento de 30 a 300 s. Diferentes emulsões foram preparadas na razão de 17/83, 30/70 e 50/50 de água em óleo. Foi adicionado 1 ml de NaOH 0,95 mol l<sup>-1</sup> e as emulsões foram homogeneizadas manual ou mecanicamente. Foi verificado que o tamanho da gota da fase dispersa é modificado dependendo do método de agitação utilizado. A agitação mecânica favoreceu o processo de separação da emulsão porque promove a diminuição do tamanho da gota da fase aquosa e aumenta a dispersão no sistema. Para um mesmo tempo de aquecimento, a agitação mecânica aumenta a energia cinética da fase dispersa, favorecendo a coalescência. Porém, um efeito contrário foi observado para outra emulsão com menor conteúdo aromático. Também foi observado que a separação da emulsão é maior com o aumento no tempo de irradiação. Na presença de NaOH a separação é menor porque ocorre a neutralização dos ácidos livres presentes no óleo, aumentando a ação tensoativa do óleo na emulsão e promovendo uma maior estabilidade. A influência da quantidade de água adicionada na emulsão foi outro parâmetro investigado. Foi observado que com o aumento da quantidade de água adicionada, a recuperação da água é maior porque o volume de água favorece a coalescência da fase dispersa. O efeito da viscosidade do óleo foi avaliado e os resultados mostraram que, geralmente, para óleos com base parafínica, óleos mais leves permitem uma separação mais rápida da emulsão em comparação com óleos pesados. Óleos com conteúdo aromático possuem maior viscosidade, o que dificulta a separação da água.<sup>144</sup>

Em outro trabalho, a eficiência de separação de emulsões sintéticas foi avaliada, através do uso de forno de microondas doméstico, sob diferentes condições operacionais. Foram preparadas emulsões de óleo em água na razão de 0,5 a 2,0. A fase óleo foi preparada pela mistura de óleo de parafina, surfactantes, ácido e querosene e a fase aquosa foi preparada uma solução de NaCl. A potência aplicada foi de 240 a 800 W e o tempo de aquecimento foi avaliado de 8 a 15 s. Foi verificado que a taxa de desemulsificação aumenta com o tempo de irradiação. Entretanto, com tempo superior a 15 s a amostra entrava em ebulição e ocorria a projeção. Adicionalmente foi verificado que o uso de potência maior que 420 W foi desnecessário visto que não ocorria aumento significativo na eficiência de separação da emulsão. Portanto todos os experimentos foram feitos utilizando 420 W e 12 s. A eficiência de separação e a taxa de desemulsificação foram

<sup>55</sup> Fang, C. S, Bruce, K.L, Chang, Peter M.C., *Chem. Eng. Comm.*73 (1988) 227-239.

<sup>144</sup> Vega, C., Delgado, M., *trabalho apresentado no SPE Int. Conf. of Health, Safety and Environ. in Oil and Gas Exploration and Production held in Kuala Lumpur, Malásia, 2002.*

avaliadas em relação à concentração do surfactantes, ácidos e eletrólitos adicionados a emulsão. Utilizando uma concentração de surfactantes maior que 6% nenhuma separação foi observada. Este fato é observado pelo fato do surfactante aumentar a viscosidade do óleo, fortalecendo a interface da emulsão e retardando a coalescência das gotas de água. Os ácidos foram utilizados para atuarem como carreador do surfactante na fase óleo, porém alguns carreadores não possuem interação com o surfactante, resultando na instabilidade da emulsão. Foi observado que o D<sub>2</sub>EHPA (ácido di (2-etilhexil) fosfórico) apresenta menor eficiência na estabilidade da emulsão, enquanto que o ácido naftênico forma uma emulsão mais estável. A concentração de eletrólito influenciou na eficiência de separação da emulsão, onde o aumento da concentração de NaCl, aumenta o aquecimento por radiação microondas. Entretanto, com concentrações superiores a 0,5 mol l<sup>-1</sup> esse efeito não foi observado. A eficiência de separação e a taxa de desemulsificação também foram avaliadas de acordo com o tamanho das gotas. Quanto menor o tamanho das gotas mais difícil é o processo de separação da emulsão. Para sistemas com diâmetro de gotas maior que 10 µm a emulsão é facilmente separada utilizando a radiação microondas.<sup>42</sup>

A adição de sal também foi avaliada por Xia *et al.* para aumentar a eficiência de separação de emulsão. Foi feita a adição de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, surfactantes e polímeros no processo de desemulsificação das emulsões água/óleo. Os experimentos foram feitos em banho-maria a 90°C ou sob radiação microondas com forno doméstico. A eficiência de desemulsificação foi avaliada pelo volume de água separado em função do tempo. Foi feita a comparação do aquecimento convencional com o aquecimento empregando radiação microondas e foi verificado que a taxa de separação da emulsão pode aumentar, em aproximadamente, uma ordem de magnitude quando é utilizada a radiação microondas.<sup>151</sup>

A adição de sais inorgânicos na fase aquosa foi avaliada para auxiliar no processo de separação de emulsão sintética água em óleo (n-decano). A separação completa foi alcançada com adição de NaCl 0,02 mol l<sup>-1</sup>, 0,1% de surfactante (SPAN 80) e sob irradiação microondas a uma potência de 850 W (2450 Hz) por 150 s. A eficiência da separação foi maior com NaCl do que com outros sais estudados (KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NaBr, NaI, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Este efeito é devido à destruição do potencial de dupla camada por sais inorgânicos, bem como ao aumento da densidade da fase aquosa. Além disso, quando a emulsão água em óleo é aquecida com irradiação microondas dois fenômenos podem ocorrer simultaneamente: o superaquecimento da emulsão na presença de sais inorgânicos e a redução da viscosidade.<sup>153</sup>

<sup>42</sup> Chan, C-C., Chen, Y-C., *Sep. Sci. Tech.* 37 (2002) 3407-3420.

<sup>151</sup> Xia, L., Lu S., Cao, G., *Sep. Sci. Tech.* 16 (2003) 4079-4094.

<sup>153</sup> Xia, L. X., Lu, S. W., Cao, G. Y., *Chem. Eng. Commun.* 191 (2004) 1053-1063.

O efeito da desemulsificação, comparando aquecimento convencional e radiação de microondas, também foi avaliado por outros autores.<sup>150</sup> Foi observado que os asfaltenos e resinas influenciam na estabilidade de emulsões. A eficiência de desemulsificação foi de 100% em um tempo muito curto quando se aplicou a radiação microondas. Os resultados mostraram que a estabilidade da emulsão está relacionada com a concentração de asfaltenos e resinas do petróleo. A concentração de asfaltenos variou de 0,3 a 0,9% (m/m) e a concentração de resina variou de 1 a 4% (m/m). Quando a concentração dos asfaltenos ou resinas é de 0,3 ou 1%, a eficiência de desemulsificação foi de 100% em 120 s, respectivamente (tempo menor quando comparado com o sistema de aquecimento convencional).

Em outro trabalho, foi avaliada a separação de uma emulsão sintética em óleo FESOL 09 nas seguintes concentrações: 0,1, 1, 3, 5, 10 e 30% e água deionizada, através do congelamento da emulsão a -40 °C, e posterior aplicação de irradiação microondas. Esta separação é alcançada devido à retirada das moléculas do surfactantes durante o congelamento da fase aquosa. Desta forma, durante o degelo ocorre a formação de micelas hidrofóbicas com o óleo e o surfactante. O uso de irradiação microondas desestabiliza a emulsão em razão da elevada temperatura alcançada e pela maior absorção específica de radiação microondas pelo óleo e surfactante quando comparadas a do gelo. Além disso, a alta temperatura reduz a viscosidade da fase contínua e quebra o filme externo das gotas permitindo a coalescência. A aplicação de radiação microondas para separação da emulsão óleo em água foi feita em frequências de 2450 MHz e potências de 800 W durante 210 s a 95 °C.<sup>123</sup>

A desemulsificação por radiação microondas foi comparada com sedimentação gravitacional, reagentes químicos e pelo aquecimento convencional. O estudo foi conduzido para avaliar a desemulsificação da emulsão de sólido-estabilizados sob radiação microondas. Os resultados demonstraram que a radiação microondas pode aumentar significativamente a desemulsificação. Emulsões A/O e O/A foram preparadas com água e *n*-decano, ácido esteárico foi adicionado como surfactante, partículas sólidas como pó de grafite ou sulfato de bário foram adicionado ao sistema. Para as emulsões (A/O) estabilizadas pelo pó de grafite, o mínimo de desemulsificação efetiva foi de 82% em 5 min sob radiação microondas e a emulsão (O/A) estabilizada pelo sulfato de bário foi de 100%.<sup>152</sup>

Após a irradiação das microondas, os autores não observaram diferença nas taxas de aquecimento das emulsões água em óleo de 10:90 e 30:70 em função da maior ou menor concentração de água. Nas condições estudadas, a separação de fases das

<sup>150</sup> Xia, L., Lu, S., Cao, G., *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 504-506.

<sup>123</sup> Rajakovic, V., Skala, D., *Sep. Purif. Technol.* 49 (2006) 192-196.

<sup>152</sup> Xia, L., Cao, G., Lu, S., Liu, Q., Tong, S., *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, 43 (2006) 71-81.

emulsões foi, significativamente, maior nas amostras irradiadas por microondas. No entanto, a temperatura máxima utilizada nos ensaios não foi suficiente para alterar o teor de acidez total das amostras processadas. Observou-se que as curvas de aquecimento para as emulsões na presença de NaCl e NaOH não apresentaram diferença significativa. Entretanto, as taxas de aquecimento de emulsões preparadas com estas soluções aquosas foram significativamente maiores do que as apresentadas pelas emulsões preparadas a partir de soluções aquosas de NaOH.<sup>110</sup>

Recentemente, outros trabalhos foram desenvolvidos para promover a separação de emulsões de petróleo utilizando a radiação microondas. Em um destes trabalhos, Tan *et al.*<sup>139</sup> compararam a separação de emulsões água-óleo utilizando radiação microondas com o procedimento baseado no processo térmico que consistiu do aquecimento das emulsões em banho-maria a 65 °C. A influência de um desemulsificante foi avaliada para os dois procedimentos. Foram preparadas emulsões sintéticas, contendo entre 10 e 90% de água (v/v). Foi observado que, quanto maior o teor de água, maior a eficiência de separação quando a radiação microondas é utilizada e menor a concentração de desemulsificante necessária. Para um petróleo com teor de água de 78%, a eficiência de separação foi de 95%, sendo necessários 10 s de irradiação com microondas e adição correspondente 50 mg kg<sup>-1</sup> de desemulsificante.

Evdokimow e Novikov<sup>54</sup> avaliaram as propriedades térmicas e estruturais de emulsões água-óleo durante a irradiação com microondas. Para tanto, emulsões sintéticas com diferentes proporções água/óleo foram preparadas e submetidas à irradiação com microondas. Foi observado que o aquecimento da emulsão não apresenta um comportamento linear, sendo mais acentuado nos primeiros segundos, ao que os autores atribuem à absorção de radiação pelas moléculas de água, sem haver coalescência.

Recentemente, emulsões sintéticas foram utilizadas para investigar a separação de emulsão com radiação microondas por Fortuny *et al.*<sup>62,63</sup> Em ambos os trabalhos relatados, somente foram empregadas emulsões sintéticas com °API superior a 19. Primeiramente, a eficiência do procedimento de separação de emulsão foi avaliado através da variação do pH, teor de água, salinidade das emulsões e temperatura de aquecimento. Foi verificado que, para emulsões contendo maior quantidade de água, o método apresenta maior eficiência de separação. Entretanto, esta eficiência só foi alcançada para emulsões com baixo teor de sal e pH 7, o que pode não ser verificado em emulsões reais de petróleo. Posteriormente, os mesmos autores comparam a eficiência do procedimento de separação de emulsão com radiação microondas com outros métodos (baseado no método do IP 77 e

<sup>110</sup> Moreira, E. M., Coutinho, R. C. C., *Relatório Técnico Petrobras* número HPE-014, 2006.

<sup>139</sup> Tan, W., Yang, X. G., Tan, X. F., *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 1367-1377.

<sup>54</sup> Evdokimow, I. N., Novikov, M. A., *Chem. Technol. Fuels Oils* 43 (2007) 46-50.

<sup>62</sup> Fortuny, M., *et al.*, *Energy Fuels* 21 (2007) 1358-1364.

<sup>63</sup> Fortuny, M., *et al.*, *Fuel* 87 (2008) 1241-1248.

o método da ASTM D 3230-99). Utilizando o método de extração, foi necessário aplicar quatro extrações para aumentar a remoção de sal. Os autores mencionam que o método de extração não fornece resultados confiáveis. Entretanto, estes valores foram utilizados para comprovar a eficiência do método proposto. Foi verificado que o método da ASTM 3230-99 forneceu resultados superiores ao método de extração e, adicionalmente, foi constatado que ambos os métodos fornecem resultados subestimados. Contudo, não foram utilizados valores de salinidade de referência para comprovar a real eficiência do método.<sup>62</sup>

### 2.10.3.2. Patentes

O conceito de desemulsificação com radiação microondas foi primeiro introduzido por Klaila<sup>90</sup> e Wolf<sup>147</sup>. A primeira patente visando à aplicação das microondas para separação de emulsões água em óleo e óleo em água foi apresentado por Wolf<sup>147</sup>. Foi feita a proposição de uso de microondas para substituição dos tratadores térmicos convencionais. O autor sugeriu, também, a utilização das microondas como processo complementar ao aquecimento térmico. Wolf *et al*<sup>147</sup>, descreve a separação de emulsões de hidrocarbonetos e água, empregando radiação microondas e a adição de tensoativos não-iônicos e catiônicos como auxiliares de desemulsificação. Na mesma patente é descrita a redução da viscosidade de petróleo emulsionado com água. Entretanto, esta patente foi limitada em vista de dificuldades de maior eficiência na aplicação de energia.<sup>147</sup>

Vários autores explicam que o mecanismo de ação das microondas para a separação de emulsão água em óleo deve-se ao rápido aquecimento das emulsões, diminuindo a viscosidade da fase contínua e, assim, favorecendo o contato entre as gotas de água.<sup>113,147</sup>

Uma patente empregando um sistema de separação de emulsões do tipo óleo em água, baseado na recirculação da água separada de maneira contínua e sob a aplicação de radiação microondas foi proposta.<sup>78</sup> Este sistema consiste de um aplicador de microondas para separação da emulsão, um guia de ondas entre a fonte de energia e o reator de microondas, um distribuidor de microondas, um separador para receber e separar a emulsão tratada com microondas. Neste sistema, é feita a circulação da água previamente separada de modo a passar por um distribuidor de microondas para evitar retorno da radiação que poderia danificar o magnetron. Nesta patente não são fornecidas informações acerca da potência irradiada, eficiência de separação ou do tempo de permanência da emulsão no reator de aplicação de microondas.

<sup>62</sup> Fortuny, M., *et al.* *Energy Fuels* 21 (2007) 1358-1364.

<sup>90</sup> Klaila, W. J., US Patent 4,067,683 (10/01/1978).

<sup>147</sup> Wolf, N. O., US Patent 4,582,629 (15/04/1986).

<sup>113</sup> Nilsen, P. J., WO Patent 12289 A1 (22/02/2001).

<sup>78</sup> Hudgins, R. L., Wolf, N. O., US Patent, 4810375 (07/03/1989).

Em outra patente posterior, Wolf<sup>148</sup> avaliou a melhor eficiência na separação de emulsões do tipo óleo em água sob irradiação com microondas. No sistema descrito foram utilizados meios coalescedores com baixa constante dielétrica e fatores de perdas (p.ex., polipropileno). Com a combinação de radiação microondas e meios coalescedores foi obtido um efeito sinérgico maior que 50% comparando-se com sistemas com meios coalescedores sem radiação microondas ou com a aplicação somente de radiação microondas. Neste sistema, o meio coalescedor utilizado possuía uma constante dielétrica de 2 a 3 (sob 2450 MHz) e um fator de perda dielétrica menor que 0,05.

Em outra patente, foi desenvolvido um sistema contínuo para tratamento de emulsões do tipo A/O, empregando radiação microondas onde, após a irradiação em uma câmara, a mistura água e óleo era conduzida até um tanque de separação. Após a separação das fases, a água e o óleo foram separadamente removidos e a água oleosa remanescente foi recirculada a fim de aumentar a eficiência de separação.<sup>78</sup> Posteriormente, Hudgins e Hawkins modificaram o sistema em fluxo, onde o teor de água era determinado na emulsão que alimentava o sistema. A água adicionada era controlada e recirculada pelo tanque de separação através de uma bomba.<sup>77</sup>

Samardzija<sup>126</sup> utilizou um sistema para separação de emulsões óleo em água utilizando surfactantes e aquecimento por radiação microondas. As condições utilizadas para a separação da emulsão foram: frequência de 915 MHz, potência de 50 kW e tempo de aquecimento de 15 min, a 38 °C e 70 psi. A eficiência de separação foi de 95%. Foi verificado que a eficiência de separação foi diretamente proporcional à quantidade de água na emulsão. Por exemplo, para manter a mesma eficiência de separação, utilizando emulsões com baixos teores de água, seria necessário aumentar as dimensões do sistema e utilizar um maior número de guias de onda. Vários formatos de aplicadores de microondas foram avaliados (cone, pirâmide ou em forma de lâminas). Outro sistema aplicado para separar emulsões óleo em água, utilizando radiação microondas, foi também, descrito por Samardzija<sup>126</sup>. Neste sistema foi utilizado um dispositivo para controlar, automaticamente, o gerador de radiofrequência. A aplicação da radiação microondas, incidente e refletida, era feita para compensar mudanças na impedância do meio emulsionado. As condições operacionais e a eficiência do sistema não foram descritas.<sup>126</sup>

Em outra patente<sup>117</sup> foi descrito um sistema para aplicar a radiação microondas em uma centrífuga contendo emulsões e dispersões. As microondas são guiadas ao longo de uma estrutura de guia de ondas dentro da centrífuga. Algumas referências descrevem a aplicação de radiação microondas na centrífuga. Cabe ressaltar que somente nesta patente

<sup>148</sup> Wolf, N. O., Hudgins, R. L., Seidner, D. S., US Patent 4853119 (01/08/1989).

<sup>78</sup> Hudgins, R. L., Wolf, N. O., US Patent, 4810375 (07/03/1989).

<sup>77</sup> Hudgins, R. L., Hawkins, S. E., US Patent, 4889639 (26/12/1989).

<sup>126</sup> Samardzija, N., US Patent 4853507 (01/08/1989).

<sup>117</sup> Owens, T. L., US Patent 5911885 (15/06/1999).

é descrito um sistema para aplicação de microondas diretamente na centrífuga, podendo ser utilizado na separação de óleo, água e sólidos. Entretanto, não foram feitos testes com amostras e não foram descritas as condições e eficiência do sistema para diferentes tipos de emulsões, particularmente, para emulsões do tipo água em óleo.

Em outra patente, foi desenvolvido um sistema em fluxo para quebrar emulsões A/O utilizando radiação microondas em uma cavidade ressonante. Neste sistema, microondas são irradiadas em um canal central e refletidas por um defletor angular que direciona a radiação para duas cavidades ressonantes e multimodais por onde a emulsão foi bombeada para as câmaras onde uma frequência de 915 MHz ou 2450 MHz foi aplicada. A emulsão era inserida pela parte inferior do sistema até atingir o decantador gravitacional para retirada de sólidos. Após irradiação com microondas, a emulsão poderia ser dirigida até um sistema para centrifugação ou armazenamento para separação completa das fases.<sup>83</sup>

Um patente foi descrita para separação de emulsões do tipo água em óleo empregando radiação microondas onde é mencionado que o efeito da radiação microondas na separação da emulsão água em óleo resulta, possivelmente, da combinação de dois mecanismos: aquecimento como um sistema convencional e excitação das moléculas de água, onde as moléculas surfactantes presentes desagregam do filme interfacial entre cada gota de água e o óleo. Entretanto, é citada a necessidade de encontrar uma faixa de frequência ótima de radiação para minimizar a fonte de consumo (potência) e, assim, tornar o processo praticável economicamente para a separação de maiores quantidades de emulsões. Este sistema consiste em submeter à emulsão a radiação eletromagnética com frequência na faixa de 300 MHz a 1,9 GHz. Neste caso, a energia total, necessária para a separação, é diminuída e a separação gravitacional é melhorada. A frequência deve garantir o aquecimento seletivo da água, evitando a interação das microondas com o óleo e maximizando ao mesmo tempo o fator de perda dielétrica porque o fator de perda para o óleo é, consideravelmente, menor do que 20 GHz e tem um valor máximo menor que 1 GHz. Isto significa que é possível aquecer, seletivamente, a água submetendo a emulsão a altas frequências, como, por exemplo, 20 GHz. Neste caso, o óleo não seria afetado pela radiação de altas frequências. Nesta patente não são fornecidos resultados referentes a potência, a temperatura e o tipo de petróleo emulsionado.<sup>113</sup>

O uso de radiação microondas foi proposto, em outra patente, para a recuperação de hidrocarbonetos, tais como produtos de petróleo, de um líquido ou substrato sólido. O sistema pode ser aplicado em tanques ou no subsolo (por exemplo, em uma formação geológica contendo óleo de xisto, “*tar sand*”, ou água de profundidade contaminada com óleo). O uso de microondas (915 MHz) para a emulsão facilita a separação das fases. O sistema pode incluir um aplicador de radiofrequência, tal como uma antena e uma superfície

<sup>83</sup> Kartchner, H. H., US Patent 6077400 (11/07/2000).

<sup>113</sup> Nilsen, P. J., WO Patent 12289 A1 (22/02/2001).



externa, na forma de fendas que são paralelas entre si e perpendiculares ao eixo longitudinal da antena. Outra modificação pode incluir um material absorvente de microondas (geradas por uma antena) e um substrato. Neste sistema pouco calor é gerado com o aplicador de radiofrequência reduzindo a necessidade de resfriamento do aplicador. O guia de ondas pode ser um material que permite a efetiva transmissão do sinal de radiofrequência, como p.ex., cobre, alumínio ou aço inoxidável. Não foram dadas informações sobre o tipo de emulsão (água em óleo ou óleo em água) ou tempo de irradiação.<sup>74</sup>

Mais recentemente, um sistema propôs o uso de ultra-som com aplicação de microondas em uma etapa posterior para melhorar a qualidade de petróleos com a obtenção de componentes com menor temperatura de ebulição. Para petróleos com °API entre 20 e 30 a temperatura para aplicação de ultra-som deveria ser entre 50 e 75°C. Este sistema pode ser aplicado para petróleos extrapesados (com °API entre 8 a 15), porém é necessário aquecer o petróleo a temperaturas entre 85 e 100°C. A aplicação de radiação microondas para separação de emulsões pode ser feita em frequências de 915 ou 2450 MHz e potências de 100 a 10000 W. O tempo de exposição variou de 0,03 a 30 s. O processo preferido envolve a aplicação de uma potência de 1.000 W por um período de 0,1 a 1 s. A fase orgânica, após o tratamento com radiação microondas, pode ser feita com o uso de centrífugas, hidrociclones ou simples decantação. Neste caso, não foi necessário o uso de agentes desemulsificantes tais como tanino, silicatos, sais quaternários de amônio. O sistema pode ser aplicado em processos em fluxo contínuo. Cerca de 1.000 barris de petróleo contendo 10% de água emulsionada podem ser tratados por dia com uma câmara de 3,8 cm de diâmetro interno e 46 cm de comprimento. Não são dadas informações se o sistema de tratamento com radiação microondas deve ser aquecido ou não.<sup>72</sup>

Outro sistema foi proposto para a quebra de emulsão empregando a radiação de microondas em uma emulsão do tipo líquido iônico e óleo. A irradiação das microondas na emulsão líquido-iônico pode ser usada como efeito de desemulsificação e separação das fases, líquido iônico e óleo. Os líquidos iônicos podem ser usados para extração de enxofre na gasolina ou diesel (dessulfurização), extraindo olefinas e alcanos, e como catalisador líquido para oligomerização e polimerização das olefinas. Na prática, muitos líquidos iônicos formam emulsões com óleos quando misturados e a desemulsificação e a separação das fases do líquido iônico e do óleo podem ser problemáticas.<sup>6</sup>

Na patente proposta por Dewhurst<sup>50</sup> é proposto um equipamento para aquecimento empregando radiação microondas com um ou mais magnetrons. O equipamento possui um sistema de irradiação com microondas e meios de troca de calor em comunicação com o

<sup>74</sup> Halek, J.M., Harris, P.A., Thompson, R., Ferri, R., Squires, J., WO Patent, 014757 A2 (17/02/2005).

<sup>72</sup> Gunnerman, R. W., US Patent, 0180500 (17/08/2006).

<sup>6</sup> Anderson, K.; Fanselow, M.; Holbrey, J. D.; WO 06/131699 A1, (2006).

<sup>50</sup> Dewhurst, W., WO Patent, 131755 A1 (14/12/2006).

fluido a ser aquecido. O sistema de irradiação microondas foi disposto para aquecer os meios de troca de calor e, conseqüentemente, para aquecimento do fluido. Neste trabalho foi realizado um estudo exploratório visando avaliar o efeito da irradiação de microondas na quebra de emulsões água em petróleo de 16,6 °API e na redução de sua acidez total (3,2 mgKOH/g). Foi montado um sistema reacional, a partir da adaptação de reator em PTFE, pressurizado com nitrogênio, inserido na cavidade de um forno de microondas comercial na freqüência 2,45 GHz e potência 1.000 W. Foram preparadas emulsões sintéticas água em óleo (30/70 e 10/90) para avaliar a taxa de aquecimento em função a concentração de água e a separação de fases. Outras duas emulsões sintéticas A/O foram preparadas com solução de NaCl e NaOH na proporção 30/70, para avaliar a taxa de aquecimento.

O uso de radiação microondas, combinado à centrifugação para a separação de emulsões água-óleo ou óleo-água, foi descrito por Meikrantz.<sup>102</sup> O sistema desenvolvido consiste de uma cavidade na qual o magnetron é colocado no centro e até quatro compartimentos para amostras podem ser dispostos longitudinalmente ao longo de um rotor, em torno do magnetron. A emulsão é introduzida nos compartimentos por uma entrada na parte superior dos mesmos. Após a irradiação com microondas, o rotor foi submetido à rotação por uma força centrífuga de até 3000 rotações por minuto e, ao final desta etapa, foram separadas as frações de diferentes densidades. Entretanto, as condições de operação e a eficiência de separação não foram descritas.

---

<sup>102</sup> Meikrantz, D. H., US Patent 7,150,836 (19/12/2006).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

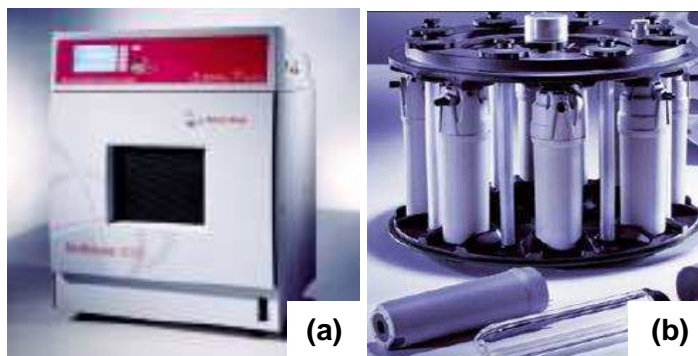
---

*Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, reagentes, materiais e amostras utilizados neste trabalho. Estão descritos o procedimento de separação de emulsão utilizando radiação microondas e os procedimentos relacionados à caracterização das amostras, bem como os procedimentos de decomposição utilizados.*

*Adicionalmente, são mostrados os parâmetros avaliados para verificar a eficiência do procedimento de separação de emulsão para remoção de sal e água. Também são descritas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras e para a avaliação da eficiência do procedimento proposto.*

### 3.1. Equipamentos

O procedimento de separação de emulsão foi feito em um forno de microondas com sistema pressurizado Multiwave 3000 (Anton Paar, Áustria) equipado com frascos de quartzo ( $P_{\text{máx}}$  80 bar,  $T_{\text{máx}}$  280° C e  $V_{\text{interno}} = 80$  ml). O mesmo equipamento também foi utilizado para a decomposição das amostras por via úmida e por combustão iniciada por microondas (MIC). Na Figura 17, é mostrado o forno de microondas utilizado.



**Figura 17.** Fotografia (a) Forno de microondas comercial Multiwave 3000<sup>®</sup> e (b) rotor com os frascos de quartzo utilizados nos procedimentos de separação de emulsão, decomposição por via úmida e combustão iniciada por microondas. Equipamento da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Para a homogeneização das amostras foi utilizado um agitador mecânico modelo RZR 1 (Heidolph, [www.brinkmann.com](http://www.brinkmann.com), Alemanha) e estufa com circulação de ar Nova Ética (modelo 400/2ND, Brasil) e banho térmico Nova Técnica (modelo NT 268).

A determinação do teor de água e sedimentos (BSW) foi realizada no Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES), na emulsão de petróleo *in natura* foi feita utilizando uma centrífuga (modelo 90000-0, Stanhope-Seta, Inglaterra, [www.stanhope-seta.co.uk](http://www.stanhope-seta.co.uk)) com aquecimento ( $60 \pm 3$  °C), velocidade controlada de 1 600 rpm e tubos de BSW (Quimex, Brasil) de acordo com método ASTM D4007-08.<sup>7</sup> Após o procedimento de separação de emulsão, o teor de água foi determinado no óleo por titulação Karl Fisher, através do uso de um titulador automático (modelo 836 Titrando, Metrohm, <http://www.metrohm.com>, Suíça), equipado com um eletrodo de platina (modelo 8.109.1306, Metrohm) e módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm) de acordo com a norma ASTM D4377-06.<sup>9</sup> A determinação do número de acidez total (TAN) também foi feita utilizando o mesmo equipamento (titulador automático) equipado com um eletrodo de vidro combinado para meio não aquoso (modelo 6.0262.100, Metrohm, Suíça) pela norma ASTM D664-07. 13.

<sup>7</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4007-08, PA, USA, 2008.

<sup>9</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-06, PA, USA, 2006.

Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-07 Standard Test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2007.<sup>13</sup>

As determinações de cloro, expresso na forma de cloreto, foram feitas utilizando um cromatógrafo com detector por condutividade (modelo 819 IC detector, Metrohm, <http://www.metrohm.com>, Suíça). O cromatógrafo foi equipado com um sistema de supressão química (modelo 833 Suppressor unit, Metrohm) e com sistema de diálise (membrana de acetato de celulose com diâmetro de 9 cm e poros de 0,2 µm). Foi utilizada uma coluna de troca aniônica com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico), modelo Metrosep A Supp 5 (150 x 4 mm d.i., 5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm) e uma coluna-guarda com o mesmo material de preenchimento da coluna de troca iônica, modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard (5 x 4 mm d.i., 5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm). Para as determinações de cloreto segundo a norma ASTM D6470-04<sup>12</sup> foi utilizado um potenciômetro digital Metrohm (modelo 781 pH/Ion Meter, Suíça), equipado com um eletrodo de referência Ag/AgCl (Metrohm) e um eletrodo de platina (Metrohm).

As determinações de metais, Cl e S no óleo, obtido após o procedimento de separação de emulsão, foram feitas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Spectro (modelo Ciroc CCD, *Spectro Analytical Instruments*, Alemanha, [www.spectro.com](http://www.spectro.com)), com vista axial. O espectrômetro foi equipado com uma câmara de nebulização de duplo passo (tipo *Scott*), nebulizador de fluxo cruzado (*cross flow*) e uma tocha com tubo injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (*Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion*, Austrália, [www.geicp.com](http://www.geicp.com)). O plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, Brasil). Para comparação dos resultados obtidos, as determinações de metais e não-metais também foram feitas por fluorescência de raios-X, procedimento realizado no CENPES, no espectrômetro da Philips (modelo PW 2400, com energia sequencial de varredura) de acordo com norma da ASTM D 4927-05.<sup>11</sup>

Para o procedimento de desidratação por destilação simples realizado no CENPES foi empregado um balão de destilação de 500 ml com junta 24/40 com duas saídas e manta de aquecimento com termostato. Em uma das saídas do balão de destilação é colocado o condensador com um sistema de refrigeração modelo Haake. No final do condensador tem o dispositivo tipo “dedo frio” para manter a temperatura em, aproximadamente, -20 °C, e uma cuba de vidro com capacidade suficiente para resfriar o balão de recuperação contendo os componentes leves e água conforme a norma N2499-93<sup>114</sup>.

O procedimento de destilação simulada de alta temperatura (HTSD) do óleo obtido após o procedimento de separação de emulsão realizado no CENPES, foi feito utilizando um

<sup>13</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-07, PA, USA, 2007.

<sup>12</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470, PA, USA, 2004.

<sup>11</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4927-05, PA, USA, 2005.

<sup>114</sup> Norma Petrobras, N-2499, Rio de Janeiro, 1993

cromatógrafo à gás Agilent (modelo 6890 N Network GC System, [www.agilent.com](http://www.agilent.com), EUA) de acordo com a norma ASTM D7169-07<sup>15</sup>.

Para a determinação de densidade, foi utilizado um densímetro digital (DMA 4500, Anton Paar, <http://www.anton-paar.com>, Áustria), equipado com acessórios para análise de amostras de petróleo pesado, de acordo com a norma ISO 12185:1996 (E)<sup>78</sup>. Para fins de comparação, a densidade e viscosidade cinemática também foram determinadas utilizando o viscosímetro e densímetro Stabinger Anton Paar (modelo SVM 3000/G2, Áustria), de acordo com a norma ASTM D7042-07<sup>14</sup>.

As determinações de nitrogênio total foram feitas utilizando o analisador de enxofre e nitrogênio total Antek (modelo 9000 NS, EUA) de acordo com a norma ASTM D4629-08<sup>10</sup> modificado para amostras com ponto de ebulição entre 50 e 500 °C e viscosidade entre 0,2 e 10 cSt (mm<sup>2</sup>/s) à temperatura ambiente.

### 3.2 Reagentes

A água utilizada foi destilada, deionizada em coluna de troca iônica e, adicionalmente, purificada em um sistema Milli-Q® (Millipore, <http://www.millipore.com>, EUA), com resistividade final de 18,2 MΩ cm. O ácido nítrico (Merck, <http://www.merck.de>, Alemanha) utilizado foi bidestilado em sistema de sub-ebulição Milestone (modelo duoPUR® 2.01E, <http://www.milestonesci.com>, Itália). Ácido sulfúrico p.a. (98%, 1,84 kg l<sup>-1</sup>, Synth, <http://www.miracula.com.br>, Brasil) também foi utilizado.

Para as determinações de cloreto por IC, a fase móvel foi preparada a partir da dissolução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> p.a. (Merck) e NaHCO<sub>3</sub> p.a. (Merck) em água, sendo que a concentração final da fase móvel foi de 3,2 mmol l<sup>-1</sup> e 1 mmol l<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, respectivamente. A coluna supressora foi regenerada periodicamente com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mmol l<sup>-1</sup> em água. A solução estoque de cloreto foi preparada através da dissolução de NaCl p.a. (Merck) em água purificada. As soluções de referência de cloreto foram feitas a partir da diluição da solução estoque de cloreto na faixa de concentração de 10 a 2500 mg l<sup>-1</sup>.

As soluções de referência para a determinação de metais foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque multielementar SCP33MS (PlasmaCAL ICP-AES & ICP-MS Standard, SCP Science, <http://www.scpscience.com>, Canadá) a 10 mg l<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5% (v/v), na faixa de concentração de 5 a 100 mg l<sup>-1</sup>. As soluções de referência de enxofre foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque a 1000 mg l<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5%

<sup>15</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7169-07, PA, USA, 2007.

<sup>14</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7042-07, PA, USA, 2007.

<sup>10</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4629-08, PA, USA, 2008.

(v/v) (Spex CertiPrep<sup>®</sup>, <http://www.spexcsp.com>, USA), na faixa de concentração de 1 a 10 mg l<sup>-1</sup>.

Para a decomposição das amostras por MIC, foi utilizada uma solução de nitrato de amônio 6 mol l<sup>-1</sup> como iniciador da combustão, preparada a partir da dissolução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Merck) em água purificada. Foi utilizado oxigênio com pureza de 99,9991% (White Martins) para a pressurização dos frascos de quartzo do sistema de combustão. Para a decomposição por via úmida foram utilizados HNO<sub>3</sub> (Merck) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Vetec).

Para a determinação do teor de água foram utilizados solventes, como tolueno p.a. (Vetec), metanol p.a. (Vetec). Também foi utilizado o reagente Hydranal<sup>®</sup> (Composite 5, Sigma-Aldrich) como titulante na titulação de Karl Fischer. Para a determinação do número de acidez total foi utilizada uma solução alcoólica de KOH como titulante, preparada através da dissolução de KOH (Vetec) em álcool isopropílico (Vetec) e a padronização desta solução foi feita através da dissolução de biftalato de potássio (Merck) em água. Para a calibração do potenciômetro foram utilizadas soluções tampão de pH (CertiPUR<sup>®</sup>, Merck) com valores de pH 4,00 ± 0,02 (20 °C) e 7,00 ± 0,02 (20 °C).

Para a determinação de nitrogênio total no óleo foi preparada solução de calibração a partir da diluição de piridina (Merck), respectivamente, em tolueno (Vetec, Brasil). Quando necessária, a diluição das amostras. As curvas de calibração foram construídas na faixa de concentração de 5 a 100 mg kg<sup>-1</sup>.

### 3.3. Amostras

Para o desenvolvimento do procedimento de separação de emulsão, foi utilizada uma emulsão de petróleo extrapesado (A) e, após a otimização do procedimento, este foi aplicado para duas amostras de petróleos (B) e (C). As principais características das amostras estudadas neste trabalho (obtidas após a desidratação pelo procedimento de destilação simples) estão mostradas na Tabela 6. Para a otimização da metodologia foi utilizada a emulsão de petróleo extrapesado A e, após, o procedimento foi aplicado para as amostras (B) e (C). Estas amostras foram desidratadas pelo procedimento convencional (destilação simples) para a determinação de algumas propriedades mostradas nas Tabelas 6 e 7.

**Tabela 6.** Principais características das emulsões de petróleos estudadas.

Propriedade	A	B	C
Água e sedimentos (%v/v)	14	34	10
Salinidade NaCl ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	110	20000	6600
Cloreto, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	66,8	12136	4005

**Tabela 7.** Principais propriedades dos petróleos extrapesados após desidratação por destilação simples.

Propriedade	A	B	C
$K_{UOP}$	11,5	11,6	11,6
Densidade ( $^{\circ}\text{API}$ )	11,1	10,2	14,0
Viscosidade à 80 $^{\circ}\text{C}$ , $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	952,1	329,3	187,7
Número de acidez total, $\text{mg KOH g}^{-1}$	3,35	5,85	9,51
Cloreto, $\mu\text{g g}^{-1}$	65	12516	4005
N total, % m/m	0,30	0,54	0,33
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$	30	15	5
V, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 5	22	< 5
S, % m/m	0,525	1,04	0,31
Ponto inicial de ebulição (PIE), $^{\circ}\text{C}$	199,5	167,5	197,0
Asfaltenos, % m/m	11,1	6,7	1,0

\* Valores médios informados pelo TPAP/CENPES (n=2)

Na Figura 18 são mostrados (a) o local de coleta do petróleo A, realizado em campo de terra e (b) o procedimento de amostragem em frascos de 1 l e em seqüência, num total de 30 l.

**Figura 18.** Fotografia do campo de extração de petróleo em terra no estado do Espírito Santo (a) local de produção (b) amostragem.



### 3.4. Avaliação da homogeneidade de petróleo extrapesados

A primeira etapa deste trabalho consistiu em avaliar a homogeneidade das emulsões de petróleo extrapesado (A e B). Para isto, foi elaborado um planejamento fatorial para estudo dos fatores que influenciam na homogeneidade das amostras, como tempo de agitação (20 a 30 min), temperatura de aquecimento (80 a 100 °C) e profundidade de retirada da alíquota da amostra do interior do frasco (topo, meio e fundo). Para isto, foi feita uma modificação em uma estufa comercial, onde um agitador mecânico foi colocado na parte interna da estufa, de modo que a amostra fosse agitada e aquecida, simultaneamente, como é mostrado na Figura 19.



**Figura 19.** Sistema de homogeneização das amostras dos petróleos.

Foi elaborado um planejamento fatorial com duas variáveis de dois níveis e uma variável de três níveis e, para compor o planejamento, foram escolhidos os tempos de agitação de 20 e 30 min, temperaturas de aquecimento de 80 e 100 °C e níveis de retirada de alíquota do topo, meio e fundo (total de 12 experimentos para cada amostra). Após o aquecimento e agitação da amostra, foram retiradas alíquotas de petróleo do topo, meio e fundo do frasco, com auxílio de uma seringa de vidro. Para cada alíquota recolhida, foi feita a determinação do teor de água conforme método ASTM D4377-06<sup>9</sup>, decomposição por via úmida (para determinação de metais) e decomposição por MIC (somente para a determinação posterior de cloreto). Na Tabela 8,  $X_1$  representa o tempo de agitação, em minutos,  $X_2$  é a temperatura de aquecimento, em °C e  $X_3$  é a alíquota de petróleo (topo, meio e fundo). Os sinais (-) correspondem aos menores valores de tempo de agitação e temperatura: 20 min e 80 °C, os sinais (+) correspondem aos maiores valores de tempo de agitação e temperatura: 30 min e 100 °C. Para a variável  $X_3$ , o sinal (-) representa o topo, 0 representa o meio e (+) representa o fundo. Desta forma, a matriz de experimento pode ser entendida conforme mostrado na Tabela 8.

<sup>9</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-06, PA, USA, 2006.

**Tabela 8.** Matriz de planejamento de experimentos com duas variáveis de dois níveis e uma variável de três níveis, com os valores dos tempos de agitação, temperatura de aquecimento e diferentes níveis utilizados.

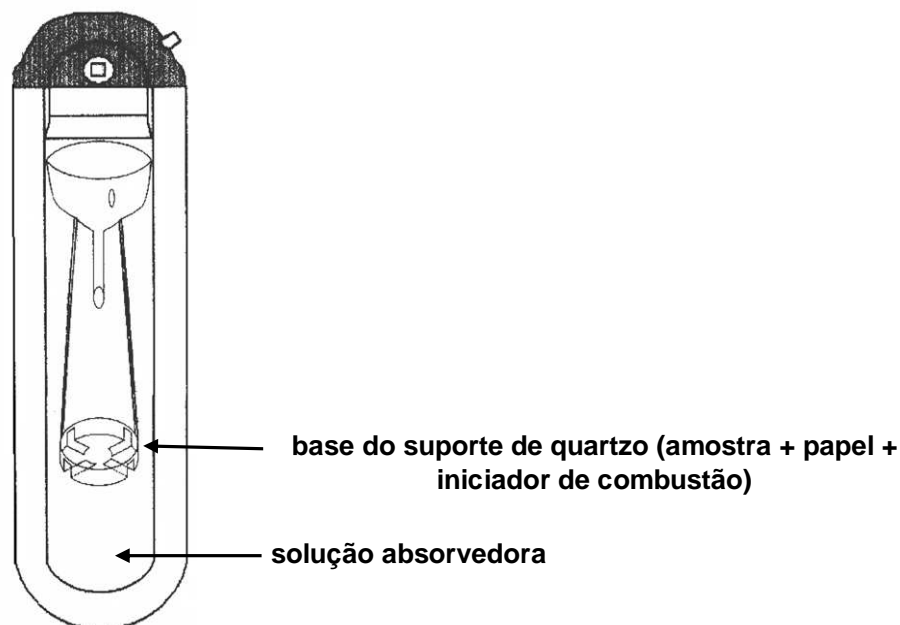
Experimento	Nível			Variável		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Tempo de agitação, min	Temperatura, °C	Retirada de amostra
1	-	-	-	20	80	topo
2	+	-	-	30	80	topo
3	-	+	-	20	100	topo
4	+	+	-	30	100	topo
5	-	-	0	20	80	meio
6	+	-	0	30	80	meio
7	-	+	0	20	100	meio
8	+	+	0	30	100	meio
9	-	-	+	20	80	fundo
10	+	-	+	30	80	fundo
11	-	+	+	20	100	fundo
12	+	+	+	30	100	fundo

Na etapa de recolhimento da amostra, foi retirada uma massa elevada da mesma para posterior determinação do teor de água e decomposição por MIC, e esta alíquota foi separada em duas, sendo denominadas de 1 e 2. Quando foi feita a avaliação da homogeneidade da amostra para a concentração de cloreto, foram feitas as decomposições das amostras e posterior determinação de cloreto por IC. Posteriormente, os resultados de teor de água e cloreto foram tratados no *software* The Unscrambler (versão 9.7, CAMO AS, EUA), para a aplicação do teste ANOVA (com nível de confiança de 95%).

### 3.4.1. Decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)

A decomposição das amostras por combustão foi feita em um sistema pressurizado com aquecimento por radiação microondas Multiwave 3000<sup>®</sup> (Anton Paar) e foi utilizado um suporte de quartzo que é inserido no interior do frasco. Este suporte (Figura 20) apresenta algumas modificações em relação ao suporte disponível comercialmente (foi adaptada uma peça de quartzo que serve como proteção da tampa de teflon e auxilia na etapa de refluxo).<sup>104</sup>

<sup>104</sup> Mesko, M. F., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2004.



**Figura 20.** Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por microondas. Adaptado de Mesko<sup>104</sup>.

Inicialmente, foi feito um invólucro da amostra de petróleo (após a agitação e aquecimento da amostra) com um filme de polietileno, previamente descontaminado com álcool etílico absoluto e lavado com água. Posteriormente, os invólucros foram colocados sobre um papel filtro posicionado na base do suporte de quartzo. Foram adicionados 50  $\mu\text{l}$  da solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{l}^{-1}$  diretamente no papel filtro, 6 ml da solução absorvedora no frasco de quartzo e o suporte foi colocado no interior do frasco com auxílio de uma haste.<sup>120</sup> O sistema foi fechado e os frascos foram fixados no rotor e pressurizados com oxigênio com auxílio de uma ponteira de politetrafluoretileno (PTFE) (pressão de 20 bar por 1 min). Na etapa de pressurização, a ponteira de PTFE foi posicionada no orifício utilizado para o alívio de pressão e, simultaneamente, a válvula de escape dos gases foi mantida parcialmente aberta para permitir que o frasco seja preenchido com oxigênio. Após a pressurização, a capa de proteção do rotor foi colocada e o conjunto foi posicionado no interior da cavidade do forno de microondas. O programa de aquecimento do forno de microondas está mostrado na Tabela 9.

<sup>104</sup> Mesko, M. F., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2004.

<sup>120</sup> Pereira, J. S. F., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

**Tabela 9.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por MIC.

Etapa	Potência, W	Tempo de permanência, min	Exaustão
1	1400	5	Fan 1
2	0	20	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão:  $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ , temperatura máxima:  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão máxima:  $80 \text{ bar}$ ;

\* etapa de resfriamento.

Após o final do programa e arrefecimento dos frascos, o rotor foi retirado da cavidade do forno e a pressão interna destes foi aliviada pela abertura da válvula de escape dos gases. Os frascos foram retirados do rotor e agitados manualmente para que ocorresse a lavagem do suporte e das paredes do frasco. As paredes do frasco e o suporte de quartzo foram lavados com água e foi feita a aferição para 30 ml em um frasco de polipropileno.

### 3.5. Separação de emulsão empregando forno de microondas com sistema pressurizado

Para a realização dos ensaios de separação de emulsão A/O foi empregado um forno de microondas Multiwave 3000 (Anton Paar, Austria) equipado com frascos de quartzo ( $P_{\text{máx}}$  80 bar,  $T_{\text{máx}}$   $280 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $V_{\text{interno}}$  80 ml). Foi adotado um programa de aquecimento do forno de microondas, conforme mostrado na Tabela 10. Foram avaliados diferentes programas de aquecimento em função do teor de sal extraído e para evitar projeção da amostra na tampa do frasco foi investigada a utilização de esferas de vidro, massa de amostra, volume de água adicionado, potência de microondas, tempo de aquecimento e temperatura. Foram utilizadas massas de amostra de 5 a 10 g de petróleo *in natura* (A) e volume de água purificada (Milli-Q) de 5 a 30 ml.

Após a homogeneização da amostra (Figura 19), esta foi pesada diretamente no interior do frasco de quartzo e foi feita a adição de água com auxílio de uma pipeta. Posteriormente, foi feita a adição de cinco esferas de vidro em cada frasco, os frascos foram fechados, posicionados e fixados no rotor e submetidos ao programa de aquecimento, como mostra a Tabela 10.

**Tabela 10.** Programa de aquecimento do forno de microondas para o procedimento de separação da emulsão, empregando sistema fechado com irradiação de microondas.

Parâmetro	
Potência	800 W
Rampa	30 min
Tempo de permanência	30 min
Resfriamento	20 min
Temperatura máxima	170 °C
Pressão máxima	70 bar

Durante os procedimentos de separação, a temperatura e a pressão foram acompanhadas empregando-se os sensores disponíveis no sistema comercial que permitem o acompanhamento do processo ao longo do tempo do procedimento de separação.

Para todas as amostras utilizadas foram feitos estudos do número de extrações adequado para a extração do sal para a fase aquosa e redução do teor de água do óleo a valores inferior a 1% v/v. Além disso, foi avaliado o tempo de centrifugação do óleo. Para isto, foi utilizada uma centrífuga (modelo 3K30, Sigma, Alemanha) e para a etapa de centrifugação foram avaliados os tempos de 30 e 75 min, em uma rotação de 7000 rpm. A concentração de cloreto na fase aquosa foi determinada por IC, sendo que a condição que permitiu maior extração foi selecionada. O teor de água no óleo foi determinado pelo método de titulação Karl Fischer.

Posteriormente também foram feitas determinações na fase óleo empregando sistema de destilação simulada por GC, densidade (°API), viscosidade cinemática, número de acidez total (TAN), teor de N e S, Cl (após decomposição por MIC), Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, S, Sr e V após a decomposição por via úmida. Na fase aquosa também foram feitas determinações de Ba, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, S, Sr e V somente na otimização do procedimento para o petróleo A. Para os petróleos B e C, foram determinados apenas cloreto.

As etapas do processo de separação assistido por microondas são mostradas nas Figuras 21 a 23. Na Figura 21 são mostrados (a) a adição de esferas de vidro ( $\varnothing = 5\text{mm}$ ) no frasco de quartzo e (b) a tomada de massa entre 5 e 10 g de petróleo.



**Figura 21.** (a) Vista do conjunto: frasco de quartzo, capa de proteção, tampa, capa da tampa (b) Adição de petróleo no frasco.

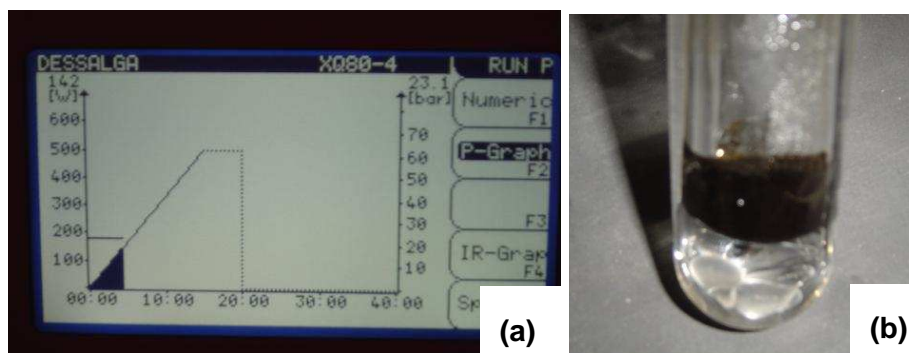
Após a etapa anterior, na Figura 22 são mostrados (a) a adição de água deionizada (b) a colocação e fixação dos frascos no rotor e o fechamento do frasco de quartzo com tampa de PTFE e a capa externa.



**Figura 22.** (a) Adição de água (b) vista do rotor com o frasco.

Finalmente colocou-se o rotor no forno de microondas e aplicou-se o programa de aquecimento como mostrado previamente na Tabela 10.

Na Figura 23 são mostrados (a) o perfil de aquecimento por 10 min sob irradiação com microondas e o tempo de resfriamento em 20 min; (b) ao final desta etapa o petróleo encontra-se separado da fase água.



**Figura 23.** (a) Perfil de aquecimento e (b) Petróleo dessalgado (fase superior) e água (fase inferior).

Para a validação do programa de aquecimento foi utilizado o petróleo B. Neste caso, foi aplicado um planejamento fatorial completo  $2^4$ , foram escolhidos os níveis: 20 min e 30 min para o tempo de agitação e 80 e 100°C para a temperatura.

### 3.6. Caracterização de metais e não metais na emulsão de petróleo

Para avaliar a representatividade da amostra de petróleo em relação aos metais e não metais foi feito um *screening* (decomposição da emulsão A/O feita por via úmida e por MIC). Com esta finalidade, foram feitas determinações de Ba, Ca, Cl, S, Sr, Fe, P, Mg, Ni, K, Na e V por ICP-OES e Cl por cromatografia de íons.

#### 3.6.1. Decomposição por combustão iniciada por microondas

A decomposição das amostras por combustão foi feita como citado no item 3.4.1. O procedimento de decomposição de petróleo extrapesado, utilizando MIC, foi recentemente desenvolvido e aplicado para a decomposição de coque e resíduo de vácuo para posterior determinação de Cl<sup>120</sup> e S.<sup>103</sup>

#### 3.6.2. Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida foi feita em um sistema fechado com aquecimento por radiação microondas Multiwave 3000®. Após o aquecimento e agitação da amostra, foi transferida uma massa de, aproximadamente, 500 mg para o frasco de quartzo e foram adicionados 6 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. Posteriormente, os frascos foram fechados e

<sup>120</sup> Pereira, J. S. F., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

<sup>103</sup> Mello, P. A., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

submetidos ao programa de aquecimento, mostrado na Tabela 11. Foi utilizado o programa “*crude oil*” recomendado pelo fabricante.<sup>18</sup>

**Tabela 11.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do petróleo.

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min	Exaustão
1	400	10	10	Fan 1
2	1000	10	10	Fan 1
3	0	-	20	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s<sup>-1</sup>, temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar; \* etapa de resfriamento.

Após o final do programa de aquecimento e arrefecimento dos frascos, a pressão interna dos frascos foi aliviada pela abertura da válvula de escape dos gases. A solução resultante foi transferida do frasco de quartzo para um recipiente de polipropileno e o volume foi aferido para 30 ml com água.

### **3.7. Caracterização da fase óleo com teor de água inferior a 1% e fase aquosa após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas**

Após a separação da emulsão, a fase óleo e a fase aquosa foram transferidas do frasco de quartzo para frascos de polipropileno, separadamente. Primeiramente, a água foi removida do frasco com auxílio de uma micropipeta e o óleo foi retirado, sob aquecimento do frasco de quartzo em estufa a 80 °C. O volume da fase aquosa foi aferido para 50 ml com água.

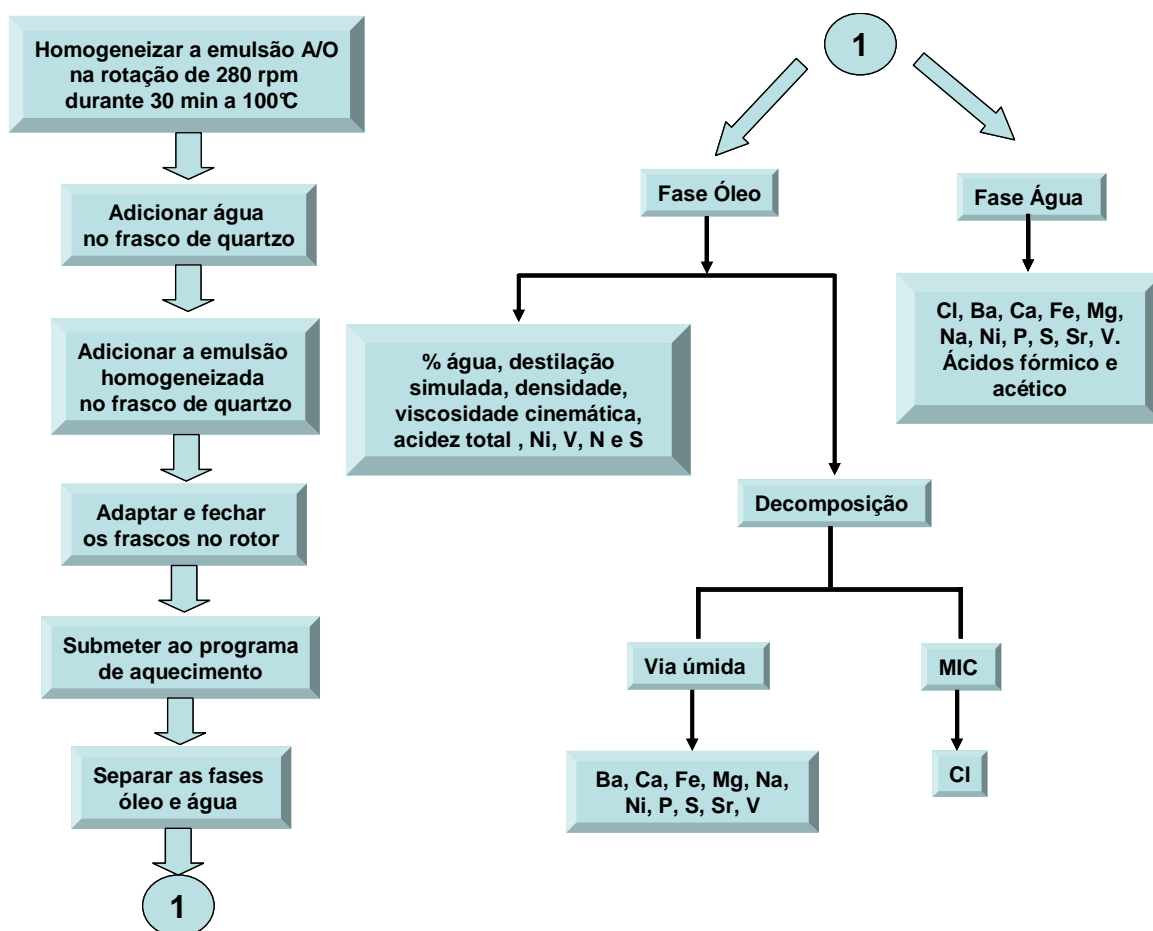
Posteriormente, na fase óleo foram feitas determinações do teor de água através do método de titulação de Karl Fischer, destilação simulada, densidade (°API), viscosidade cinemática, número de acidez total (NAT), N e S, conforme já mencionado no item 3.5, Cl (após decomposição por MIC), Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, S, Sr e V após a decomposição por via úmida. Na fase aquosa foram feitas determinações de Ba, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, S, Sr e V.

Foram determinados os ácidos acético e fórmico na fase aquosa do petróleo A para avaliar se ocorreu ou não a decomposição de ácidos naftênicos.

<sup>18</sup> Anton Paar GmbH, Software version v1.27-Synt, Áustria, 2003.



A Figura 24 mostra as principais etapas envolvidas no procedimento de separação de emulsão e na caracterização da fase aquosa e da fase óleo após o procedimento de separação.



**Figura 24.** Etapas envolvidas no procedimento de separação da emulsão empregando microondas e na caracterização das fases.

### 3.8. Desidratação por destilação simples

No método de destilação simples foi feita, inicialmente, a determinação da massa do balão de destilação, além do balão de coleta das frações leves. Foi pesada uma massa de amostra inferior a 2/3 da capacidade do balão e, em seguida, o sistema foi aquecido lentamente até 170 °C para garantir a evaporação gradual dos componentes leves. O balão de coleta dos componentes leves foi acoplado a um condensador e posto em uma cuba de vidro contendo uma mistura de álcool, acetona e gelo seco para manter a temperatura em -20 °C. Após o arrefecimento da amostra, os componentes leves foram recolocados no balão com a mesma. O balão contendo a água e o balão contendo o óleo recomposto foram pesados e foi feito o balanço de massa para avaliar o teor de água separado.

Após o processo de remoção de água por destilação simples, uma alíquota da fase

---

óleo foi retirada, para a posterior caracterização, onde foram determinados a destilação simulada, densidade ( $^{\circ}$ API), viscosidade cinemática, número de acidez total (TAN), N, S, Ni e V, conforme já mencionados no item 3.5. Posteriormente, os resultados obtidos após o procedimento de desidratação por destilação simples foi comparado com o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas.

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

*Neste capítulo, serão discutidos os aspectos relacionados à caracterização de petróleos e ao estudo da homogeneidade de petróleos extrapesados. Posteriormente, serão apresentados os parâmetros otimizados da metodologia proposta e discutidos os resultados obtidos para a caracterização da fase óleo e água, enfatizando-se as propriedades de destilação simulada, densidade e viscosidade cinemática para avaliar a representatividade do petróleo após aplicação da metodologia proposta. Finalmente, foi feita uma comparação da metodologia proposta por microondas com o método de desidratação convencional.*

#### 4.1. Caracterização prévia dos petróleos após desidratação por destilação simples

O petróleo A foi selecionado para os estudos exploratórios, homogeneidade e otimização do procedimento e, após, o procedimento foi aplicado para os petróleos B e C. As análises de BSW e salinidade (expressa na forma de cloreto) dos petróleos foram realizadas nas amostras originais e as demais análises foram feitas na amostra obtida após a desidratação dos petróleos por destilação simples, conforme mostrado na Tabela 7 do item 3.3 (Materiais e Métodos). Os petróleos A, B e C foram classificados como intermediários de acordo com o fator de caracterização *do Bureau of Mines* encontrado  $K_{UOP}$  de 11,5, 11,6 e 11,6 para os petróleos A, B e C respectivamente, conforme item 2.7 (Revisão Bibliográfica). Adicionalmente, os petróleos A, B e C são classificados como extrapesados ( $^{\circ}API \leq 14$ ).

Quanto às propriedades dos petróleos que se considerou que poderiam ter mais influência sobre a estabilidade de emulsão, foi determinado o teor de enxofre, onde os petróleos A, B e C são classificados como de baixo teor BTE ( $< 1\%$  m/m), com um valor de 0,53, 0,80 e 0,31% (m/m), respectivamente. Este é um fator positivo quando comparado a petróleos estrangeiros pesados que, normalmente, possuem alto teor de enxofre (ATE). Com relação ao teor de nitrogênio, os petróleos são classificados como de alto teor ( $> 0,25\%$ , m/m), com um valor de 0,30, 0,54 e 0,33% (m/m) para os petróleos A, B e C, respectivamente. O número de acidez total (TAN) foi bastante elevado, com um valor de 3,35, 5,85 e 9,51 mg KOH  $g^{-1}$  para os petróleos A, B e C, respectivamente. Estes valores são bastante superiores ao limite de 0,5 mg KOH  $g^{-1}$ , valor a partir do qual podem ocorrer danos às unidades de destilação das refinarias. A elevada viscosidade do petróleo A dificulta as operações de movimentação e tratamento. Adicionalmente, a elevada presença de ácidos nos petróleos estudados e, principalmente, a presença de asfaltenos para os petróleos A, B e C com os valores de 11,1, 6,7 e 1,0% (m/m), respectivamente, que são emulsificantes naturais, podem aumentar a estabilidade das emulsões.<sup>101,129,146</sup> Os petróleos A, B e C possuem baixa concentração de metais (petróleo A: Ni = 15 mg  $kg^{-1}$  e V = 22 mg  $kg^{-1}$ ; petróleo B: Ni = 30 mg  $kg^{-1}$  e V = 15 mg  $kg^{-1}$  e petróleo C: Ni = 5 mg  $kg^{-1}$  e V =  $< 5$  mg  $kg^{-1}$ ).

Para a amostra de petróleo A, o resultado de cloreto obtido na amostra original apresentou um valor de 66,8  $\mu g g^{-1}$  e, após o processo de desidratação por destilação simples, o resultado obtido foi de 64,3  $\mu g g^{-1}$ , onde se conclui que o processo de desidratação concentra cloreto no petróleo. De forma semelhante, após a destilação os sais

<sup>101</sup> McLean, J., Kilpatrick, P. K., *J. Colloids Interfac Sci.* 189 (1997) 242-253.

<sup>129</sup> Seifert, W.K. & Howells, W.G., *Anal. Chem.* 41 (1969) 554-62.

<sup>146</sup> Warren, K. W., *SPE Int. Thermal Ops and Heavy Oil Symposium and Int. I Horizontal Well Tech. Conf. held in Calgary, 2002.*

ficaram concentrados no óleo para o petróleo B, obtendo-se uma concentração de cloreto de  $12136 \mu\text{g g}^{-1}$  na amostra original e  $12156 \mu\text{g g}^{-1}$  no petróleo desidratado.

Comparando as propriedades das amostras A, B e C pode-se observar que as características se assemelham, ambos com a presença de compostos de alta massa molecular e com elevada viscosidade e apresentado uma emulsão muito estável.

## 4.2. Avaliação da homogeneidade de petróleos extrapesados

Considerando a complexidade das amostras estudadas, foram feitos testes para avaliar a homogeneidade da emulsão de petróleo extrapesado, devido ao fato de que grande parte da água presente no petróleo está distribuída na zona de sedimentação, onde a fase dispersa representa de 25 a 75% do total das fases, enquanto que na zona de empacotamento este percentual varia de 75 a 100%, dificultando a representatividade das alíquotas.<sup>112</sup> Portanto, foi feito um estudo para avaliar a homogeneidade da amostra de petróleo A que teve início com a determinação do teor de água em função do tempo de agitação.

A amostra foi colocada na estufa, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e sob agitação mecânica (280 rpm) e, a cada 20 min (totalizando um tempo de 80 min), foi recolhida uma alíquota da amostra para a determinação do teor de água por titulação Karl Fischer. Os resultados estão mostrados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Teor de água do petróleo A em relação ao tempo de agitação, alíquota retirada do topo.

Tempo de agitação, min	Teor de água*, % (m/m)
20	$11,51 \pm 0,29$
40	$11,66 \pm 0,41$
60	$9,77 \pm 0,85$
80	$8,59 \pm 1,01$

\* Resultados representam a média de três determinações.

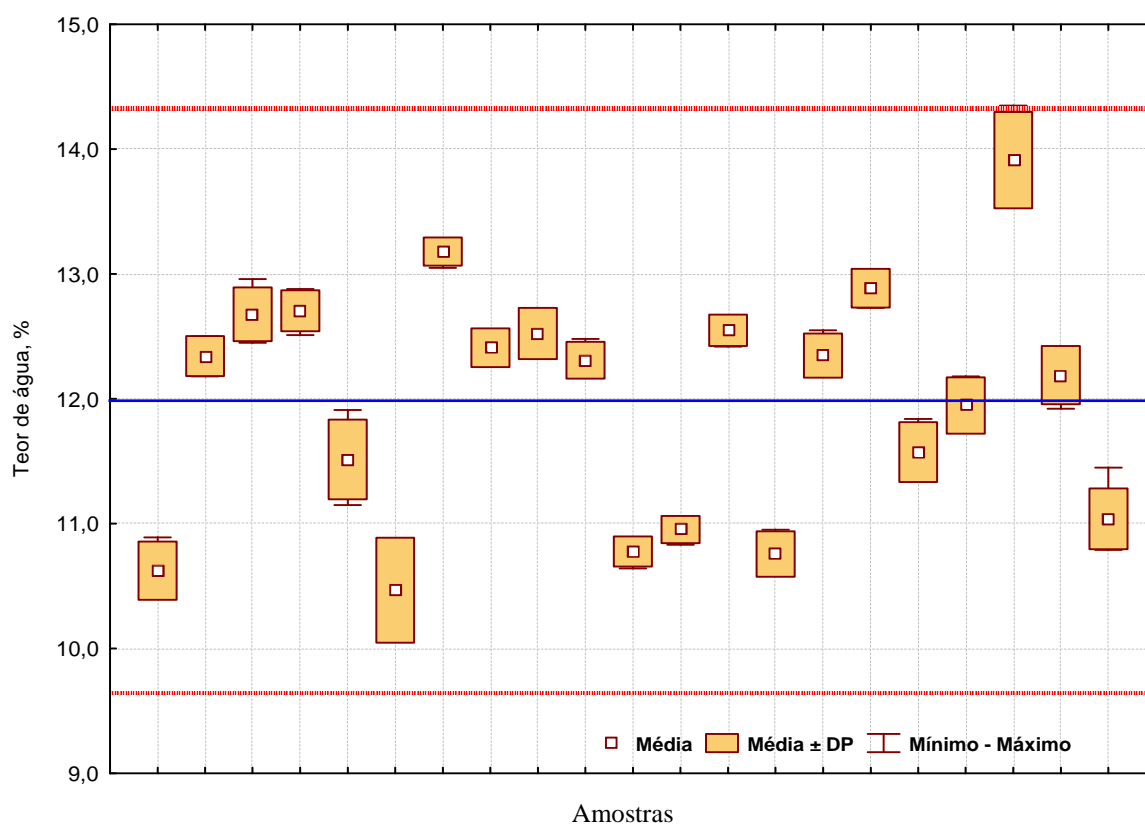
Foi observado que à medida que o tempo de agitação aumenta, o teor de água diminui e o respectivo desvio padrão aumenta. A partir desta informação foi verificado que poderia estar ocorrendo separação da água da emulsão em um tempo de aquecimento maior que 40 min.

Para verificar a homogeneidade do petróleo A, foi feita a determinação do teor de água em diferentes frascos da amostra, utilizando 30 min de agitação e aquecimento a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , retirando alíquotas do topo do frasco. Os resultados obtidos apresentaram um desvio de

<sup>112</sup> Nieves, J., Tese de Doutorado, Swiss Federal Inst. of Tech., Zurich, Swiss, 1987.

$\pm 2,0$  %v/v em relação à média sendo considerado crítico para avaliação da eficiência da metodologia de separação, os resultados estão mostrados na Figura 25.

A diminuição do teor de água (Tabela 13) pode estar relacionada a uma possível separação da água da emulsão durante o tempo de agitação e aquecimento. Este fato pode ser devido à erros de amostragem, uma vez que a alíquota retirada para a determinação do teor de água provém da parte superior do frasco, e os fenômenos de floculação e sedimentação podem ocasionar empacotamento das gotas e sua concentração na parte inferior do frasco.<sup>110</sup> Portanto, para estudos posteriores, a amostra foi agitada e aquecida por 30 min.



**Figura 25.** Resultados obtidos para o teor de água em diferentes frascos de petróleo A. As linhas vermelhas pontilhadas representam o intervalo de confiança calculado e a linha azul contínua representa a média de três determinações ( $n=3$ ) dos resultados do teor de água para cada frasco.

#### 4.2.1. Avaliação da homogeneidade dos petróleos A e B em relação ao teor de água

Após o recolhimento das alíquotas de diferentes profundidades do frasco da amostra, foi feita a determinação do teor de água pelo método de titulação de Karl Fischer e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 13. Pode-se observar que cada profundidade possui duas replicatas (alíquota 1 e 2) e cada determinação do teor de água foi feita em

duplicata, portanto, considerando a média das alíquotas 1 e 2, o teor de água para cada profundidade foi feito com  $n = 2$ .

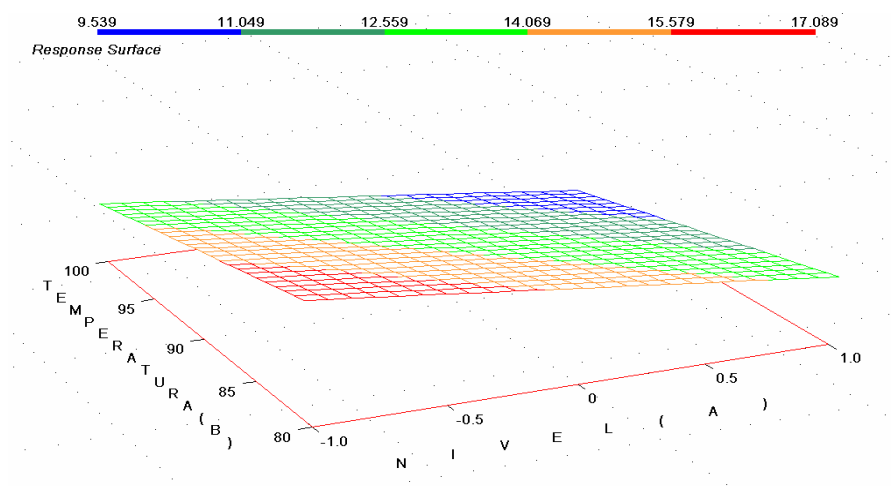
**Tabela 13.** Teor de água utilizando tempos de agitação de 20 e 30 min, temperaturas de aquecimento de 80 e 100 °C e massa de amostra de 10 g. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 2 determinações ( $n=2$ ).

Profundidade	Média do teor de água, %			
	20 min, 80 °C	30 min, 80 °C	20 min, 100 °C	30 min, 100 °C
<b>Topo</b>	12,6 ± 0,1	12,3 ± 0,8	11,5 ± 0,6	12,7 ± 0,2
<b>Meio</b>	12,0 ± 0,1	12,0 ± 0,2	13,3 ± 0,2	13,6 ± 0,5
<b>Fundo</b>	13,2 ± 0,5	13,7 ± 0,7	15,0 ± 0,2	13,7 ± 0,7

Os resultados de teor de água obtidos foram tratados estatisticamente (ANOVA, com nível de confiança de 95%). Foi verificado que existe diferença significativa entre os resultados para as duas temperaturas avaliadas. Entretanto, não há diferença significativa entre os resultados em relação à profundidade de retirada de alíquota (topo, meio e fundo) e ao tempo de agitação (20 e 30 min). Portanto, os tempos de 20 e 30 min de agitação são equivalentes.

Desta forma, os testes utilizando 80 e 100 °C foram repetidos e optou-se por avaliar outra temperatura, sendo esta de 120 °C. É importante salientar que os ensaios para avaliação das temperaturas (80, 100 e 120 °C) foram feitos com 30 min de agitação e para a mesma amostra de petróleo. Foi verificado que existe uma diferença significativa entre os resultados obtidos para as temperaturas de 80 e 100 °C em relação à temperatura de 120 °C. Na temperatura de 120 °C foi observado comportamento bastante distinto, possivelmente pela evaporação da água presente na emulsão durante o aquecimento nesta temperatura. Portanto, o aquecimento da amostra nesta condição não foi adequado e o intervalo entre 80 e 100 °C foi considerado como o mais adequado.

Após a avaliação estatística dos resultados obtidos para o petróleo A, foi verificado que não há diferença significativa, em relação ao teor de água, em retirar a alíquota de diferentes níveis após o aquecimento da amostra em diferentes temperaturas. Entretanto, a condição que apresentou menor desvio padrão para o teor de água foi alcançada para diferentes níveis de coleta após aquecimento a 100 °C durante 20 ou 30 min, como mostrado na Figura 26.



**Figura 26.** Teor de água para diferentes profundidades (topo, meio e fundo) em relação às temperaturas de 80, 90 e 100 °C.

De forma semelhante, para evitar uma distribuição não uniforme de água, a homogeneidade do petróleo B também foi avaliada seguindo o mesmo planejamento de experimentos utilizado para a amostra A. Após a homogeneização da amostra, as alíquotas foram recolhidas e foi feita a determinação do teor de água. Os resultados obtidos para o petróleo B estão mostrados nas Tabelas 14 e 15. Pode-se observar que cada profundidade possui duas replicatas (alíquota 1 e 2) e cada determinação do teor de água foi feita em duplicata, portanto, considerando a média das alíquotas 1 e 2.

**Tabela 14.** Teor de água para o petróleo B utilizando tempo de agitação de 20 min, temperaturas de aquecimento de 80, 90 e 100 °C e massa de amostra de 10 g. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 2 determinações (n=2).

Profundidade	Média do teor de água, %		
	80 °C	90 °C	100 °C
<b>Topo</b>	33,32 ± 0,87	31,90 ± 0,59	32,55 ± 0,74
<b>Meio</b>	32,56 ± 0,76	33,25 ± 0,71	31,68 ± 0,76
<b>Fundo</b>	32,92 ± 1,15	33,59 ± 0,88	34,39 ± 1,79



**Tabela 15.** Teor de água para o petróleo B utilizando tempo de agitação de 30 min, temperaturas de aquecimento de 80, 90 e 100 °C e massa de amostra de 10 g. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 2 determinações (n=2).

Profundidade	Média do teor de água, %		
	80 °C	90 °C	100 °C
<b>Topo</b>	32,30 ± 0,50	32,03 ± 1,02	34,26 ± 0,69
<b>Meio</b>	33,17 ± 0,63	33,52 ± 1,92	38,51 ± 1,30
<b>Fundo</b>	32,93 ± 1,07	32,69 ± 1,10	32,53 ± 0,99

Após a obtenção dos resultados, estes foram tratados estatisticamente e foi verificado que não ocorreu diferença significativa, em relação ao teor de água, em retirar a alíquota de diferentes níveis após o aquecimento da amostra em 80, 90 ou 100 °C. Portanto, a homogeneidade para o petróleo B em relação ao teor de água foi alcançada para diferentes níveis de coleta após o aquecimento da amostra a 80, 90 ou 100 °C durante 20 ou 30 min. Desta forma, a temperatura de 100 °C foi escolhida com o objetivo de adotar o mesmo procedimento de homogeneização para diferentes amostras.

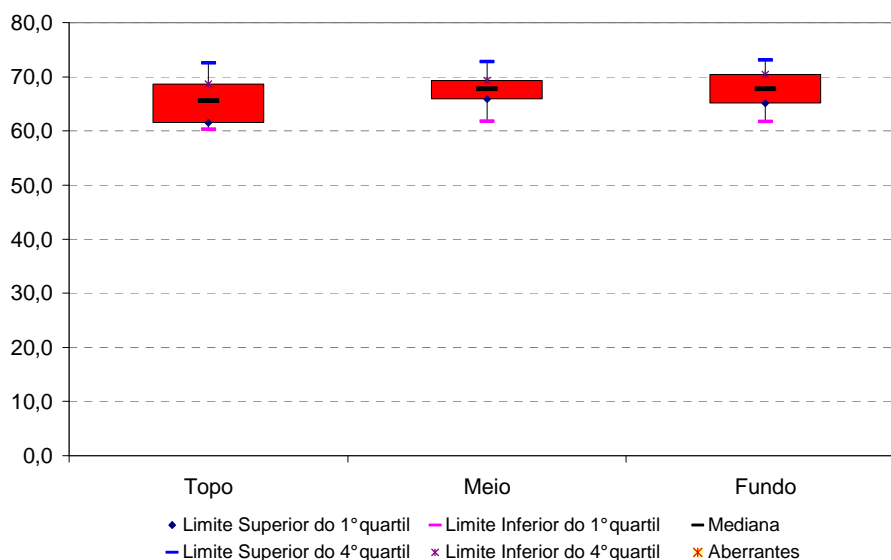
#### 4.2.2. Avaliação da homogeneidade dos petróleos A e B em relação à concentração de cloreto

A homogeneidade também foi avaliada em relação à concentração de cloreto nas amostras. Para isto, após a retirada das alíquotas, foi feita a etapa de decomposição por MIC utilizando água como solução absorvedora, visto que a digestão por via úmida não é adequada para a posterior determinação de cloreto. A determinação de cloreto nas amostras decompostas foi feita por IC e os resultados obtidos para o petróleo A estão mostrados na Tabela 16 e na Figura 27. Cabe destacar que embora o cloreto esteja, geralmente, associado à água presente na emulsão de petróleo, os resultados foram expressos desconsiderando o teor de água para facilitar a comparação entre os resultados.

**Tabela 16.** Concentração de cloreto na amostra de petróleo A utilizando tempo de agitação de 20 e 30 min, temperaturas de aquecimento de 80 e 100 °C e massa de amostra de 10 g. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 2 determinações (n=2).

Profundidade	Média de cloreto*, $\mu\text{g g}^{-1}$			
	20 min, 80 °C	30 min, 80 °C	20 min, 100 °C	30 min, 100 °C
<b>Topo</b>	69,9 $\pm$ 4,2	62,9 $\pm$ 2,8	66,8 $\pm$ 4,4	63,7 $\pm$ 4,7
<b>Meio</b>	64,2 $\pm$ 3,2	70,6 $\pm$ 6,3	66,9 $\pm$ 4,4	68,2 $\pm$ 5,7
<b>Fundo</b>	65,0 $\pm$ 4,1	66,3 $\pm$ 4,1	69,5 $\pm$ 3,6	69,7 $\pm$ 4,5

\* Resultados expressos descontando o valor do teor de água presente na emulsão.



**Figura 27.** Representação gráfica (*Box Plot*) dos resultados obtidos para cloreto (desconsiderando o teor de água presente na emulsão) pelo planejamento de experimentos. Tempos de agitação de 20 e 30 min e temperaturas de aquecimento de 80 e 100 °C.

Os resultados foram avaliados pelo teste ANOVA e foi verificado que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos em relação ao tempo de agitação, temperatura de aquecimento e profundidade da alíquota retirada. Ainda, pode-se perceber que, como supostamente o cloreto encontra-se associado à água presente na emulsão, uma condição de homogeneidade foi alcançada para o teor de água e para a concentração de cloreto.

A homogeneidade do petróleo B também foi avaliada em relação à concentração de Cl na amostra. Após a decomposição das amostras por MIC e determinação de cloreto por

IC, a concentração de cloreto no topo, meio e fundo, foi de  $13605 \pm 1160$ ,  $13686 \pm 1219$  e  $14083 \pm 1221 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Cabe destacar que estes estudos foram feitos somente para o tempo de agitação e a temperatura de aquecimento otimizados em relação ao teor de água, sendo estes de 20 min e 100 °C, respectivamente. Após a obtenção dos resultados, estes foram avaliados utilizando o teste ANOVA e foi verificado que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos em relação à profundidade da alíquota retirada para todos os elementos estudados. Portanto, a condição de homogeneidade foi alcançada para o teor de água e para a concentração de C para os petróleos A e B. Como foi verificado que os petróleos A e B apresentaram a mesma condição de homogeneidade (temperatura, tempo e profundidade de retirada de alíquota) para o teor de água e concentração de cloreto, as condições otimizadas foram aplicadas para o petróleo C.

### **4.3. Separação de emulsão empregando forno de microondas com sistema pressurizado**

O mecanismo sugerido para a metodologia proposta consiste, primeiramente, na capacidade de aquecimento de forma rápida da água livre adicionada ao sistema.<sup>55,148</sup> A absorção preferencial das microondas pela água resulta na expansão da água na forma de vapor que difunde pela camada de petróleo causando a desestabilização da emulsão pelo aumento da temperatura e diminuição da viscosidade do petróleo facilitando a coalescência entre as gotas dispersas.<sup>42,55,150</sup> O sistema fechado favorece a condensação dos vapores de água promovendo a extração de sais no petróleo. Estas ações combinadas resultam na separação da água e sais do petróleo sem adição de qualquer agente químico. Neste sentido, serão descritos os experimentos visando à validação experimental.

#### **4.3.1. Otimização do procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para o petróleo A**

Primeiramente, foi estudada a eficiência da extração do sal em relação ao volume de água adicionado. Foi utilizado o programa de aquecimento do forno de microondas, conforme item 3.5 (Materiais e Métodos). Neste teste foram utilizados 10 g de amostra e o volume de água adicionado variou de 6 a 30 ml, sendo que, após o final do programa de aquecimento, a fase aquosa foi recolhida e foi feita a determinação de cloreto por IC. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 28.

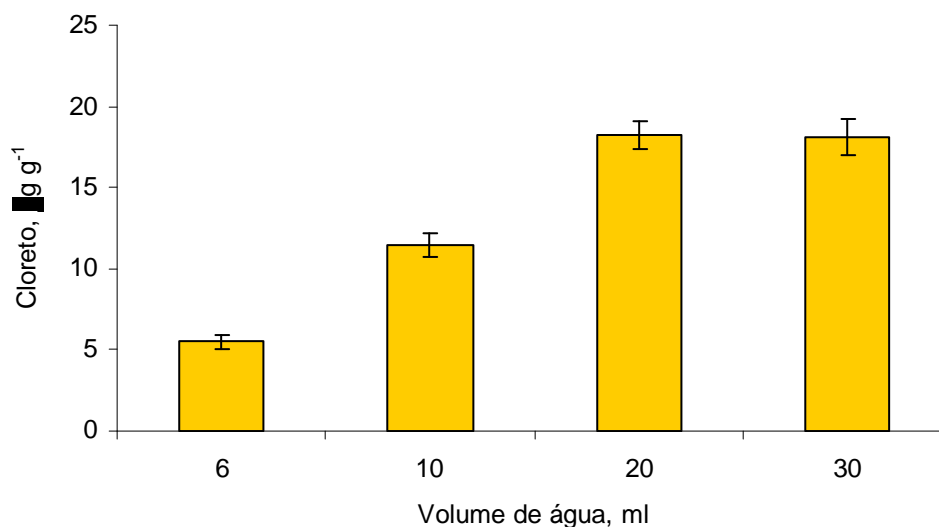
<sup>55</sup> Fang, C. S, Bruce, K.L, Chang, Peter M.C., *Chem. Eng. Commun.* 73 (1988) 227-239.

<sup>148</sup> Wolf, N. O., Hudgins, R. L., Seidner, D. S., US Patent 4853119 (01/08/1989).

<sup>42</sup> Chan, C-C., Chen, Y-C., *Sep. Sci. Tech.* 37 (2002) 3407-3420.

<sup>55</sup> Fang, C. S, Bruce, K.L, Chang, Peter M.C., *Chem. Eng. Commun.* 73 (1988) 227-239.

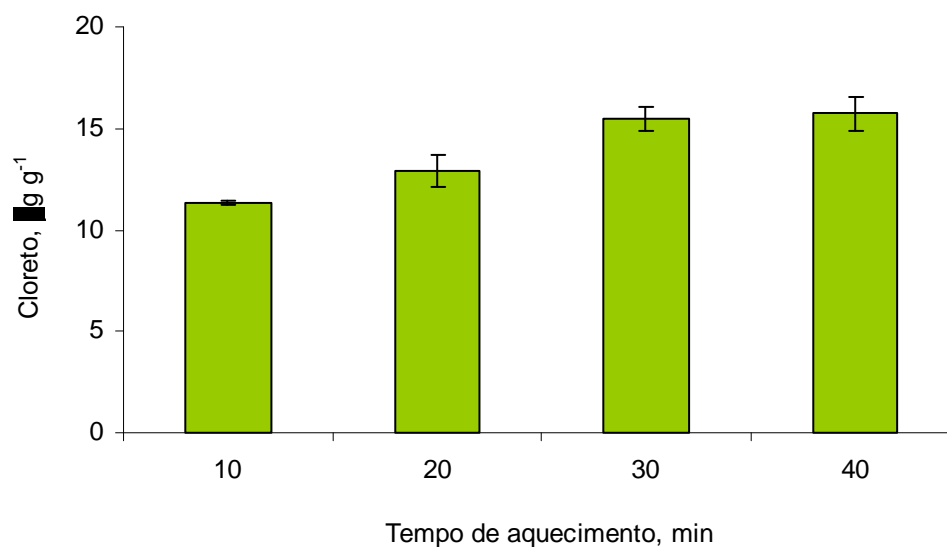
<sup>150</sup> Xia, L., Lu, S., Cao, G., *J. Colloids Interface Sci.* 271 (2004) 504-506.



**Figura 28.** Influência do volume de água adicionado no procedimento de 10 g de petróleo emulsionado A. Valores correspondentes à média de 3 determinações, as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão. Potência de 500 W, tempo de aquecimento de 30 min e temperatura e pressão máxima de 260 °C e 50 bar, respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 28, com a utilização de um volume maior de água, ocorre um aumento na eficiência de extração até atingir um valor máximo, onde o aumento do volume de água não modifica mais a concentração de cloreto extraído. Adicionalmente, não houve diferença significativa entre os resultados obtidos (teste *t-student*, com nível de confiança de 95%) utilizando 20 ou 30 ml de água e, portanto, o volume de 20 ml foi escolhido como sendo a melhor condição para a utilização de 10 g de amostra. Adicionalmente, foi verificado que, algumas vezes ocorria projeção da amostra e, portanto, a adição de 5 esferas de vidro foi feita em todos os demais testes.

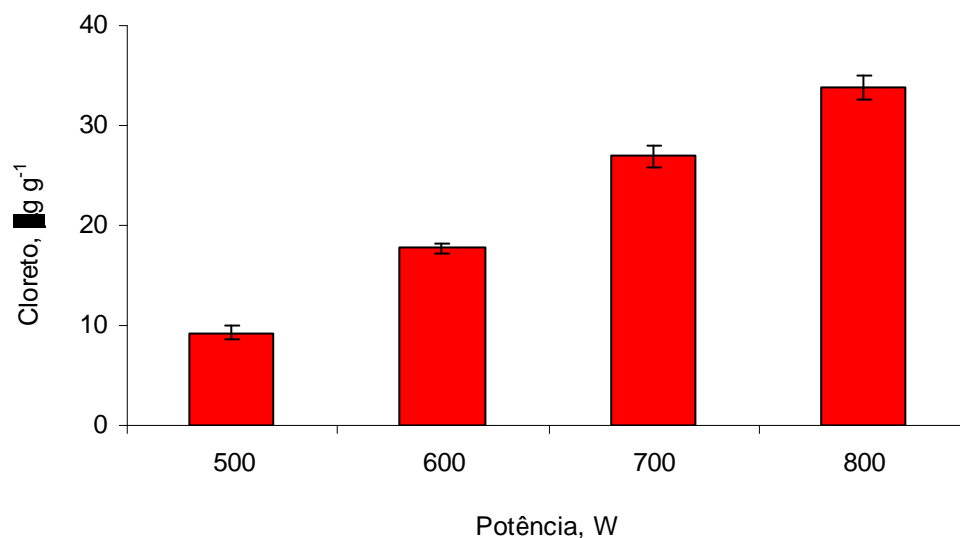
O tempo de aquecimento e a potência aplicada foram outros parâmetros investigados em relação à eficiência de extração do sal. O tempo de aquecimento foi variado de 10 a 40 min, conforme mostrado na Figura 29.



**Figura 29.** Influência do tempo de aquecimento aplicado no procedimento de separação de emulsão. Valores correspondentes à média de 3 determinações, as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão, 10 g de amostra e 20 ml de água. Potência de 500 W e temperatura e pressão máxima de 260 °C e 50 bar, respectivamente.

Foi possível observar que quando o tempo de aquecimento aumenta, ocorre uma melhor eficiência de extração. Entretanto, não foi verificada uma diferença significativa na extração de sal quando utilizados 30 ou 40 min de aquecimento. Portanto, o tempo de aquecimento de 30 min foi escolhido para testes posteriores.

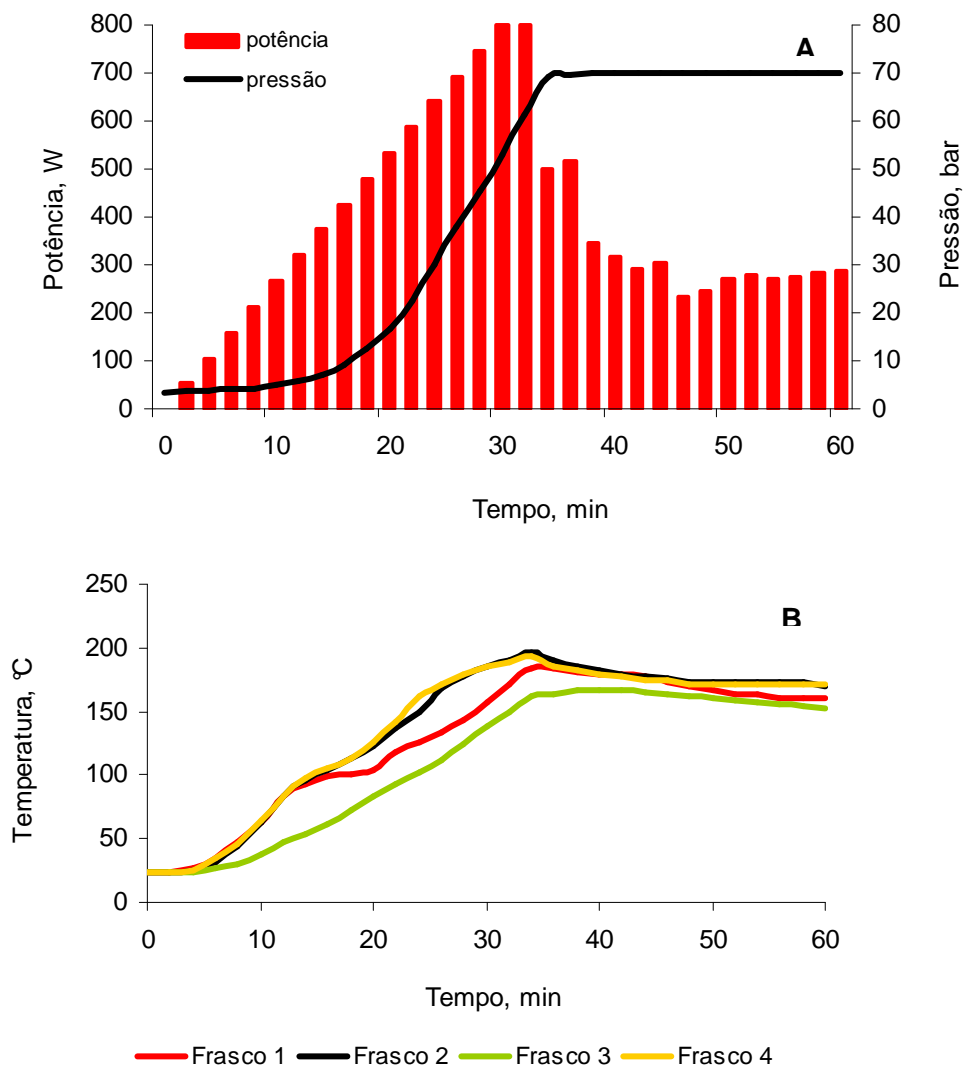
Para a avaliação da potência foi necessário modificar o limite de pressão, pois quando uma potência maior foi selecionada, juntamente com um limite de pressão mais baixo, a potência selecionada não era aplicada. Portanto, para a avaliação da potência aplicada em relação à eficiência de extração, os limites máximos de temperatura e pressão foram fixados em 260 °C e 80 bar, respectivamente, e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 30.



**Figura 30.** Influência da potência aplicada no procedimento de separação de emulsão. Valores correspondentes à média de 3 determinações, as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão, massa de amostra 10 g e 20 ml de água. Tempo de aquecimento de 30 min e temperatura e pressão máxima de 260 °C e 80 bar, respectivamente.

Foi observado que a eficiência de extração é maior quando a potência aplicada foi de 800 W. Desta forma, para o procedimento de separação de emulsão (após a otimização de todos os parâmetros avaliados), esta potência foi aplicada.

Após as otimizações, foi feito o monitoramento do programa de aquecimento do procedimento de separação de emulsão para monitorar a temperatura dos frascos, juntamente com a potência irradiada, conforme mostrado na Figura 31. É importante salientar que o limite de pressão foi modificado para 70 bar por motivos de segurança, para evitar riscos de explosões.

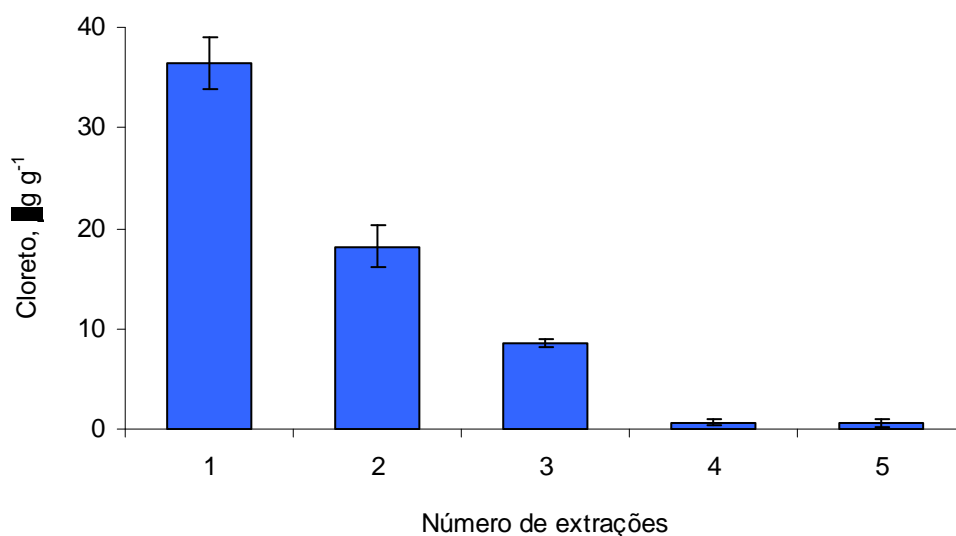


**Figura 31.** Efeito da temperatura e tempo de aquecimento da emulsão durante o programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo A (A) em relação ao tempo, potência e pressão e (B) em relação ao tempo e temperatura dos frascos, sendo que os frascos 2 e 4 continham somente água.

Observando a Figura 31, foi verificado que, com o decorrer do tempo, a potência irradiada é limitada, primeiramente pela pressão visto que, com o aumento da potência, o limite de pressão estabelecido foi alcançado (70 bar), enquanto que o limite de temperatura foi inferior ao estipulado (200 °C).

Adicionalmente, foram avaliadas etapas adicionais de extração. Para isto, após o fim do programa de aquecimento, a água foi retirada (enquanto que a amostra foi mantida no frasco de quartzo), foram adicionados 20 ml de água e o programa de aquecimento foi novamente selecionado. O procedimento citado acima foi repetido até efetuar 5 etapas de

extração sucessivas. Foi verificado que etapas subseqüentes de extração podem ser necessárias para aumentar a eficiência do procedimento de extração de cloreto (Figura 32).



**Figura 32.** Influência do número de extrações em relação à concentração de sal extraído. Valores correspondentes à média de 3 determinações, as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão, 10 g de amostra e 20 ml de água. Potência de 800 W, tempo de aquecimento de 30 min e temperatura e pressão máxima de 260 °C e 70 bar, respectivamente.

Foi verificado, que com a utilização de três extrações, foi possível remover, praticamente, todo o sal presente na emulsão de petróleo, onde o valor encontrado foi de  $64,3 \pm 3,1 \mu\text{g g}^{-1}$  de cloreto (o estudo mais detalhado está mostrado no item 4.7 (Caracterização da fase aquosa após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas) e o valor encontrado para este petróleo foi de  $66,8 \mu\text{g g}^{-1}$  de cloreto, determinado através do método da ASTM D 6470-04<sup>12</sup>. Adicionalmente, foi verificado que não houve diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) para os resultados obtidos entre o procedimento estudado e o valor informado, obtido por outro método. Na quarta e na quinta extração, a quantidade de sal extraído foi inferior ao limite de quantificação ( $10\sigma$ ,  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) da técnica de determinação utilizada (IC). Portanto, o procedimento apresentou eficiência de remoção de sal de 96,3% com a utilização de cinco extrações sucessivas.

Outra proposta deste estudo, além de remover o sal presente na emulsão de petróleo, é remover a água. Como visto anteriormente, o limite de teor de água no óleo (após o procedimento de separação de emulsão) deve ser inferior a 1% (v/v). Para alcançar

<sup>12</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470 (reapproved 2004), PA, USA, 2004.

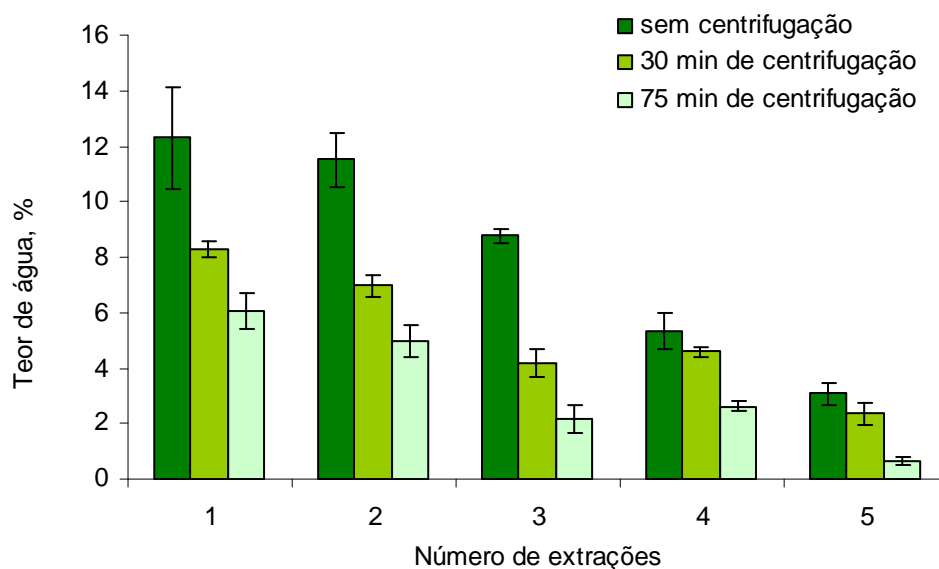


este valor, foram encontradas sérias dificuldades durante a execução do procedimento, onde cabe destacar a dificuldade de remover a água do frasco de quartzo após o final do programa de aquecimento.

Inicialmente o óleo e a água eram vertidos do frasco para um recipiente. Durante este processo a água separada misturava-se, novamente ao óleo, ficando na sua superfície e na forma livre. Este fato resultava em um elevado teor de água na alíquota de petróleo avaliada. Na tentativa de contornar este problema, foi utilizada uma pipeta para remover a água do frasco de quartzo, evitando seu contato com o óleo. Com este procedimento, o problema mencionado anteriormente, foi parcialmente contornado. Desta forma, foi feita a determinação do teor de água após uma extração, removendo a água do frasco com uma pipeta, e o valor encontrado foi de  $9,26 \%v/v \pm 0,29$ .

A aplicação de somente uma etapa de extração não foi suficiente para que o teor de água do óleo fosse inferior a 1%. Em vista disso, foi avaliada a eficiência de remoção de água aplicando um número maior de extrações (até cinco extrações sucessivas), da mesma forma que para a extração de sal. Entretanto, foi verificado que mesmo com a aplicação de cinco extrações, as condições utilizadas ainda não foram eficientes para alcançar o teor de água de 1% no óleo. Este percentual de água residual no óleo foi atribuído ao processo de remoção do óleo e da água do frasco e não ao procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas visto que, mesmo com a utilização de uma pipeta, nem sempre a mesma eficiência de remoção era obtida. Em vista disso, foram feitas novas tentativas de diminuir o teor de água do óleo, como aquecimento em estufa a 100 °C, adição de álcool etílico ou acetona para diminuir o ponto de ebulição da água e facilitar a evaporação desta sob aquecimento e, no entanto, estas alternativas também não foram eficientes.

Optou-se então por uma etapa de centrifugação para auxiliar na redução do teor de água. Inicialmente, a amostra foi aquecida em estufa a 80 °C, por alguns minutos até que o petróleo fluísse facilmente e, após, a amostra foi submetida a diferentes programas de centrifugação, variando-se o tempo. Para isto, foi utilizada rotação de 7000 rpm e os intervalos de tempos de centrifugação avaliados foram de 30 e 75 min para as cinco extrações. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 33.



**Figura 33.** Teor de água na amostra de petróleo A, após o procedimento de separação de emulsão, utilizando até 5 extrações sucessivas e etapas posteriores de centrifugação de 30 e 75 min.

Pode ser verificado na Figura 33 que, com o aumento no número de extrações, ocorre uma diminuição do teor de água e com o aumento do tempo de centrifugação, o mesmo comportamento foi observado. O teor de água residual no petróleo, após cinco extrações, sem a utilização da etapa de centrifugação, após 30 min e 75 min de centrifugação, foi de  $3,09 \pm 0,40\%$  (v/v),  $2,36 \pm 0,38\%$  (v/v) e  $0,64 \pm 0,13\%$  (v/v), respectivamente. Cabe destacar que, após cinco extrações e aplicando 60 min de centrifugação, o teor de água no petróleo foi de  $0,98 \pm 0,25\%$  (v/v). Porém, para garantir que a amostra atingisse teor de água inferior a 1%, o tempo de 75 min de centrifugação foi necessário.

Para se verificar se a diminuição do teor de água estava relacionada à presença de água emulsionada (que não estaria sendo separada adequadamente durante o procedimento utilizando radiação microondas) e devido ao processo de centrifugação, foi feita uma etapa de centrifugação no petróleo sem aplicar o procedimento de separação de emulsão com radiação microondas e, após, o teor de água foi determinado. O teor de água encontrado nesta amostra foi de  $10,2 \pm 0,23\%$  (v/v) após 60 min de centrifugação a 7000 rpm, mostrando que a diminuição do teor de água, mesmo aplicando uma posterior etapa de centrifugação, é devida a utilização do programa de irradiação com microondas.

Assim, após estes estudos, foi observado que a remoção de sal e água da emulsão de petróleo A, empregando-se radiação microondas, foi satisfatória. A Tabela 17 mostra as condições finais de todas as etapas empregadas para remoção de sal e água do petróleo A.

**Tabela 17.** Condições finais para o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para amostra A, após as otimizações feitas.

<b>Procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para a emulsão de petróleo A</b>	
<b>Homogeneização da amostra (em relação ao teor de água e concentração de cloreto)</b>	
Tempo	20 ou 30 min
Temperatura	80, 90 ou 100 °C
Alíquota	topo, meio ou fundo
<b>Condições operacionais</b>	
Massa de amostra	10 g
Volume de água	20 ml
Número de esferas de vidro	5
Número de extrações	5
<b>Programa de aquecimento</b>	
Potência	800 W
Rampa	30 min
Tempo de permanência	30 min
Resfriamento	20 min
Temperatura máxima	200 °C
Pressão máxima	70 bar
<b>Etapa de centrifugação</b>	
Rotação	7000 rpm
Tempo	75 min
<b>Concentração de cloreto após extração</b>	$64,3 \pm 3,1 \mu\text{g g}^{-1}$
<b>Teor de água</b>	$0,64 \pm 0,13\%$

#### 4.3.2. Otimização do procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para o petróleo B

Após a avaliação da homogeneidade da amostra e obtenção da melhor condição de temperatura de aquecimento, tempo de agitação da amostra e nível de retirada de alíquota, foi feito o estudo do programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo B, devido à elevada concentração de água no petróleo. Para isto, foram avaliados o volume de água adicionado, tempo da rampa de aquecimento, tempo de aquecimento e potência aplicada através de um planejamento fatorial ( $2^4$ ), conforme mostrado na Tabela 18.

**Tabela 18.** Planejamento fatorial  $2^4$  para otimização do programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo B.

Experimento	Volume H <sub>2</sub> O, ml	Potência, W	Rampa, min	Tempo, min
1	10	500	15	15
2	20	500	15	15
3	10	800	15	15
4	20	800	15	15
5	10	500	30	15
6	20	500	30	15
7	10	800	30	15
8	20	800	30	15
9	10	500	15	30
10	20	500	15	30
11	10	800	15	30
12	20	800	15	30
13	10	500	30	30
14	20	500	30	30
15	10	800	30	30
16	20	800	30	30

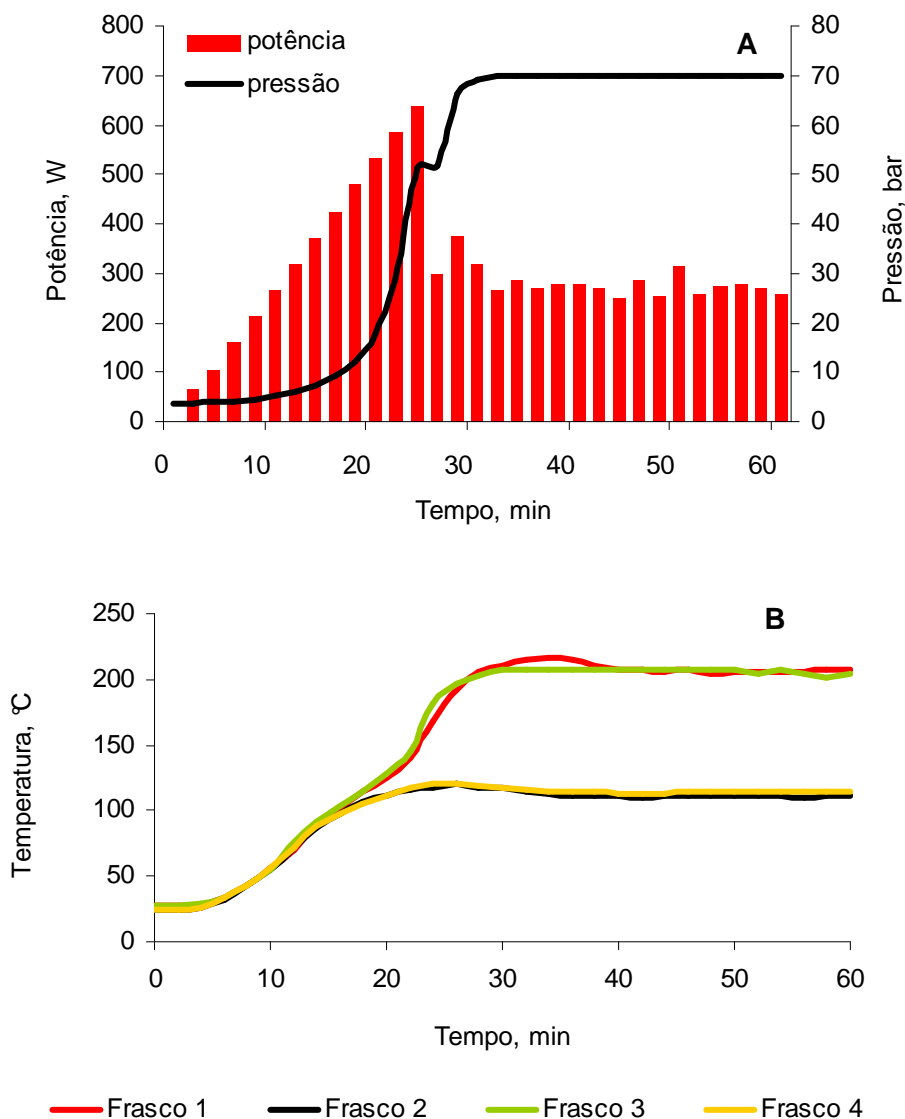
Após a execução dos experimentos, a fase aquosa foi recolhida e foi feita a determinação de cloreto por IC. Os resultados estão mostrados na Tabela 19.

**Tabela 19.** Resultados obtidos após a execução do planejamento fatorial  $2^4$  para otimização do programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo B.

Experimento	Cloreto, $\mu\text{g g}^{-1}$
1	3034 $\pm$ 182
2	8738 $\pm$ 2003
3	7889 $\pm$ 728
4	12015 $\pm$ 485
5	10134 $\pm$ 910
6	9042 $\pm$ 1699
7	9588 $\pm$ 850
8	10256 $\pm$ 910
9	7828 $\pm$ 534
10	6250 $\pm$ 576
11	12804 $\pm$ 971
12	11105 $\pm$ 789
13	11955 $\pm$ 971
14	10316 $\pm$ 752
15	11773 $\pm$ 922
16	12137 $\pm$ 995

Foi possível verificar que a eficiência de extração de sal foi maior nos experimentos 11 e 16. Além disso, foi constatado que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para a concentração de sal nos experimentos 11 e 16. É importante destacar que o experimento 16 representa as mesmas condições do programa de aquecimento utilizado para o petróleo A e poderia ser adequado para outros petróleos extrapesados ( $^{\circ}\text{API} < 14$ ) com diferentes características. Desta forma, com o objetivo de adotar um procedimento de separação de emulsão adequado para petróleos extrapesados ( $^{\circ}\text{API} < 14$ ), o programa de aquecimento do experimento 16 foi utilizado para o petróleo B (mesmo programa de aquecimento utilizado para o A). Cabe destacar que, com a utilização de uma extração, a concentração de cloreto foi de  $12136 \pm 995 \mu\text{g g}^{-1}$ , sendo este resultado concordante com o valor de concentração de sal informado obtido na emulsão *in natura* ( $12136 \mu\text{g g}^{-1}$  de cloreto), determinado através do método da ASTM D 6470-04.

Durante a utilização do programa de aquecimento para o petróleo B, a temperatura dos frascos, juntamente com a potência irradiada, foram monitoradas, conforme mostrado na Figura 34.

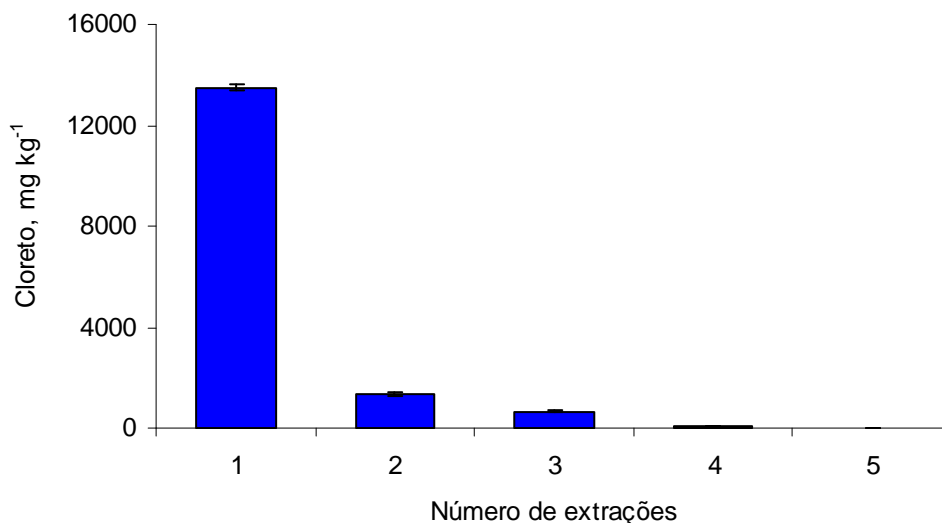


**Figura 34.** Variação da potência e da pressão interna dos frascos submetidos ao programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo B (A) em relação ao tempo, potência e pressão e (B) em relação ao tempo e temperatura dos frascos, sendo que os frascos 1 e 3 continham somente água.

Foi verificado que, com o decorrer do tempo, a potência real irradiada foi limitada para, aproximadamente, 700 W e a pressão resultante foi de 70 bar, enquanto que o limite de temperatura (260 °C) não foi alcançado. Além disso, foi verificado que a temperatura dos frascos aumentou com o decorrer do programa, de forma que para os frascos contendo somente água foi de 200 °C e os frascos contendo a amostra foram de 100 °C (Fig. 33).

Conforme mencionado no item 4.3.1, o aumento no número de extrações influencia na concentração de sal extraído para a fase aquosa. Desta forma, foi feito um estudo para

verificar o número de extrações necessárias para extrair, quantitativamente, o sal na forma de cloreto presente na amostra. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 35.

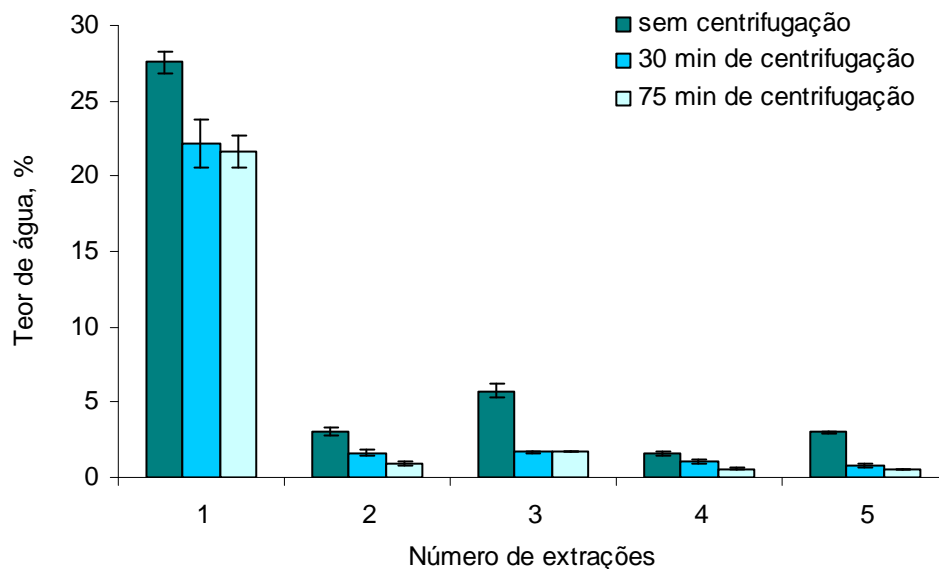


**Figura 35.** Influência do número de extrações no procedimento de separação de emulsão para o petróleo B. Valores correspondentes à média de 3 determinações e as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 34, foi possível observar que a utilização de 3 extrações sucessivas foi adequada para a remoção de sal presente na amostra, onde o valor encontrado foi de  $15541 \pm 947 \mu\text{g g}^{-1}$  de cloreto. Na quarta e na quinta extração, a quantidade de sal extraído foi inferior ao limite de quantificação ( $10\sigma$ ,  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) da técnica de determinação utilizada (IC). Portanto, o procedimento apresentou maior eficiência de remoção de sal do que o método ASTM D6470-04<sup>12</sup> ( $12156 \mu\text{g g}^{-1}$  de cloreto), com a utilização de 3 extrações sucessivas.

Após a otimização do número de extrações para remoção de sal, foi feito o mesmo estudo avaliando-se o teor de água no óleo obtido após o procedimento de separação de emulsão. Da mesma forma que para o petróleo A, foi utilizada uma pipeta para remover a água do frasco de quartzo e, posteriormente, foi utilizada uma etapa de centrifugação a uma rotação de 7000 rpm em diferentes tempos. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 36.

<sup>12</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470 (reapproved 2004), PA, USA, 2004.



**Figura 36.** Teor de água na amostra de petróleo B, após o procedimento de separação de emulsão, utilizando até 5 extrações sucessivas e etapas posteriores de centrifugação de 30 e 75 min.

Foi verificado (Figura 36) que, com o aumento no número de extrações, ocorreu uma diminuição do teor de água e com o uso de maiores tempos de centrifugação, o mesmo comportamento foi observado. O teor de água no petróleo, após 5 extrações, sem a utilização da etapa de centrifugação, após 30 min e 75 min de centrifugação, foi de  $2,99 \pm 0,10$ ,  $0,80 \pm 0,10$  e  $0,50 \pm 0,01\%$ , respectivamente. Cabe destacar que, após 4 extrações e com 75 min de centrifugação, o teor de água no petróleo foi de 0,58%. Além disso, utilizando 5 extrações e aplicando 30 min de centrifugação, o teor de água no petróleo também foi reduzido para valores de, aproximadamente, 0,50%. Portanto, após estes estudos, foi observado que a remoção de sal e água da emulsão de petróleo B, empregando radiação microondas, foi satisfatória. A Tabela 20 mostra as condições finais de todas as etapas empregadas para remoção de sal e água desta amostra.

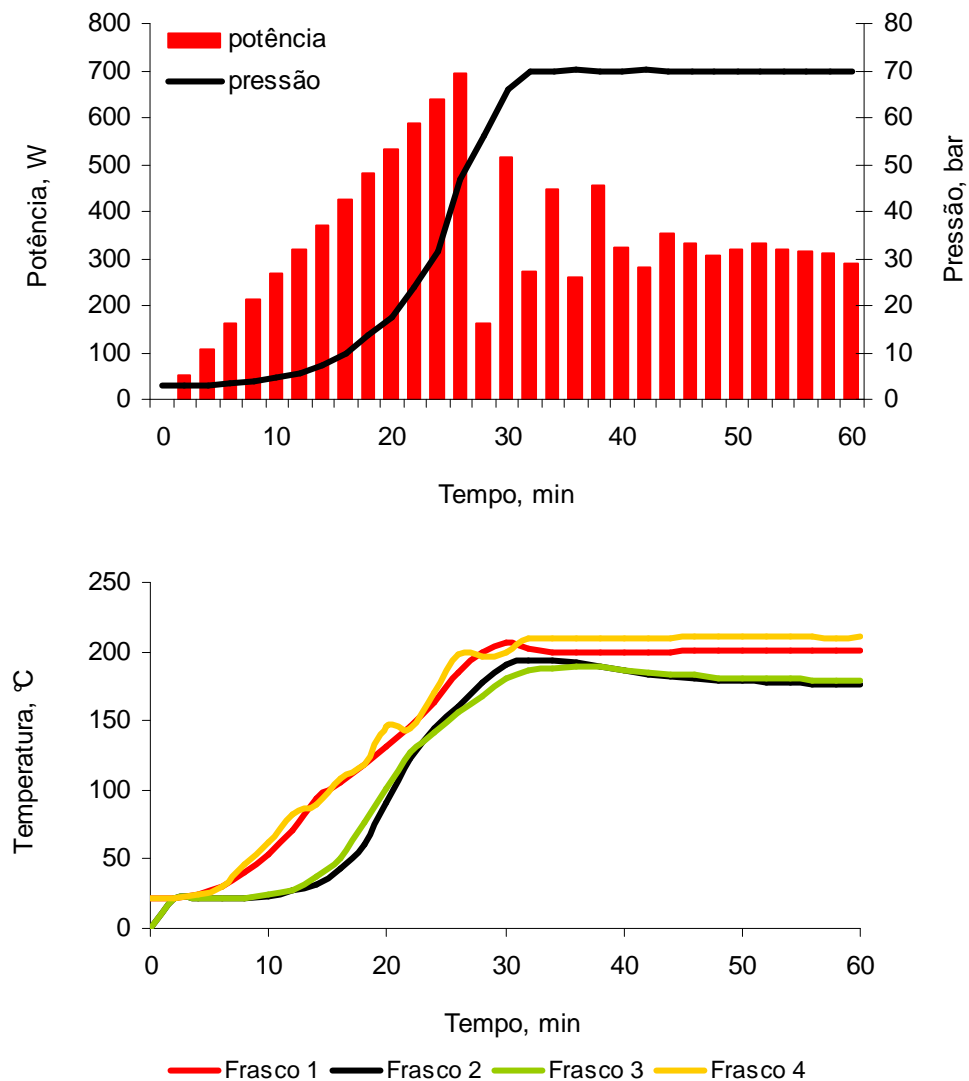


**Tabela 20.** Condições finais para o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para o petróleo B, após as otimizações feitas.

<b>Procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas para a emulsão de petróleo B</b>	
<b>Homogeneização da amostra (em relação ao teor de água)</b>	
Tempo	20 ou 30 min
Temperatura	80, 90 ou 100 °C
Alíquota	topo, meio ou fundo
<b>Condições operacionais</b>	
Massa de amostra	10 g
Volume de água	20 ml
Número de esferas de vidro	5
Número de extrações	4
<b>Programa de aquecimento</b>	
Potência	700 W
Rampa	30 min
Tempo de permanência	30 min
Resfriamento	20 min
Temperatura máxima	200 °C
Pressão máxima	70 bar
<b>Etapa de centrifugação</b>	
Rotação	7000 rpm
Tempo	75 min
<b>Concentração de cloreto após extração</b>	$15541 \pm 947 \mu\text{g g}^{-1}$
<b>Teor de água</b>	$0,58 \pm 0,03\%$

Após a otimização do programa de aquecimento do forno de microondas para os petróleos A e B, foi possível verificar que poderia ser utilizado o mesmo programa de aquecimento para o procedimento de separação de emulsão de amostras de petróleo com diferentes características. Desta forma, optou-se por avaliar a eficiência de separação de emulsão de outro petróleo (amostra C).

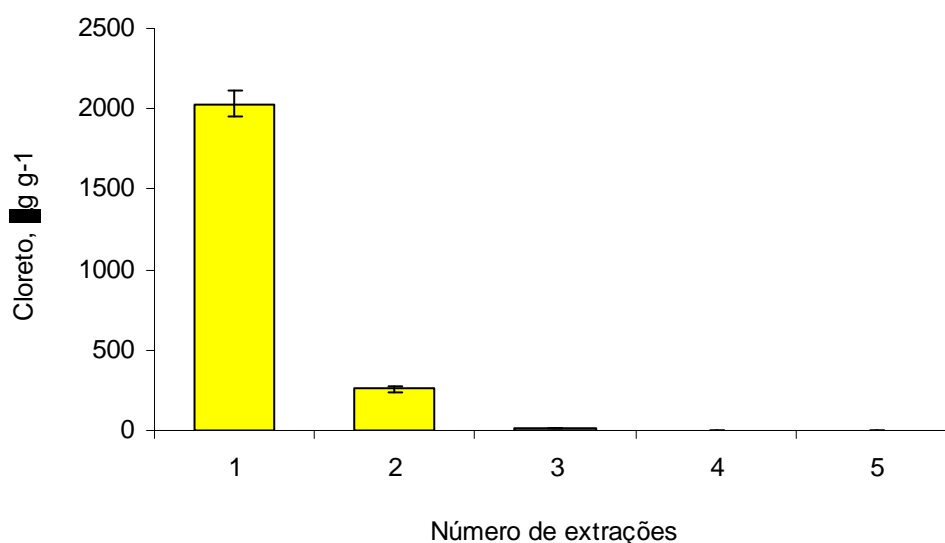
A homogeneidade desta amostra não foi avaliada e foi utilizado o mesmo procedimento de homogeneização das amostras A e B. Após a coleta da amostra, foi feito o procedimento de separação de emulsão utilizando o mesmo programa de aquecimento e condições operacionais otimizadas para os petróleos A e B. Cabe destacar que, previamente à etapa de homogeneização da amostra C, foi observado que esta amostra possuía um elevado teor de água livre no frasco. Desta forma, a água livre foi eliminada e os estudos foram feitos com o petróleo contendo somente água emulsionada. O programa de aquecimento obtido para a amostra C está mostrado na Figura 37.



**Figura 37.** Variação da potência e da pressão interna dos frascos submetidos ao programa de aquecimento do forno de microondas para o petróleo C (A) em relação ao tempo, potência e pressão e (B) em relação ao tempo e temperatura dos frascos, sendo que os frascos 1 e 4 continham somente água.

De forma semelhante aos outros petróleos foi verificado que, com o decorrer do tempo, a potência real irradiada foi limitada para, aproximadamente, 700 W e a pressão resultante foi de 70 bar, enquanto que o limite de temperatura (260 °C) não foi alcançado. Além disso, foi verificado que a temperatura dos frascos aumentou com o decorrer do programa, de forma que para os frascos com amostra a temperatura máxima foi de 200 °C (Figura 37).

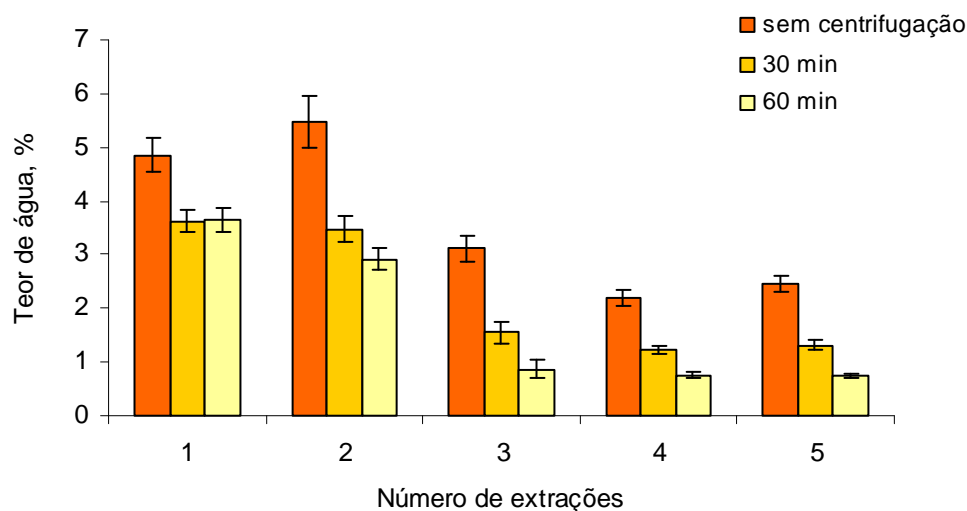
Foi realizado o estudo do número de extrações necessárias para extração de cloreto para a amostra C, conforme mostrado na Figura 38.



**Figura 38.** Influência do número de extrações no procedimento de separação de emulsão para o petróleo C. Valores correspondentes à média de 3 determinações e as barras de erro verticais representam o respectivo desvio padrão.

Foi possível verificar que a utilização de 3 extrações sucessivas foi suficiente para extração de praticamente todo o cloreto presente na amostra estudada, sendo o valor obtido para a concentração de cloreto na amostra foi  $3807 \pm 257 \mu\text{g g}^{-1}$ . Considerando o valor de cloreto encontrado na fase aquosa, foi observado que a eficiência de extração foi superior a 95% em comparação com o resultado mostrado na Tabela 7 (Materiais e Métodos).

Após os ensaios de extração de sal, foi feito um estudo para se verificar o teor de água no óleo obtido em função do número de extrações. Nesta etapa, de forma semelhante que para os outros petróleos estudados, a água foi removida do frasco com auxílio de uma pipeta e, posteriormente, foi utilizada uma etapa de centrifugação a uma rotação de 7000 rpm em diferentes tempos. Os resultados obtidos para o petróleo C podem ser visualizados na Figura 39.



**Figura 39.** Teor de água na amostra de petróleo C, após o procedimento de separação de emulsão, utilizando até 5 extrações sucessivas e etapas posteriores de centrifugação de 30 e 75 min.

Foi verificado (Figura 39) que, com o aumento no número de extrações ocorreu uma diminuição do teor de água. Optou-se por avaliar o tempo de centrifugação de 60 min ao invés de 75 min, visto que com o uso de 60 min o teor de água no óleo já foi inferior a 1%. Portanto, para o petróleo C pode-se utilizar 3 extrações sucessivas para extração de sal, seguida de uma etapa de centrifugação por 60 min. O teor de água no petróleo, após 3 extrações, sem a utilização da etapa de centrifugação, após 30 min e 60 min de centrifugação, foi de  $3,11 \pm 0,23$ ,  $1,55 \pm 0,20$  e  $0,87 \pm 0,06\%$ , respectivamente.

Portanto, após estes estudos, foi observado que a remoção de sal e água do petróleo C, empregando radiação microondas, foram satisfatórias.

#### **4.4. Determinação de metais e não-metais nos petróleos A, B e C com teor de água inferior a 1%, após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas**

Para avaliar a representatividade das amostras de petróleo em relação aos metais e não-metais foi feito um *screening* (decomposição das emulsões A/O por via úmida e por MIC) das amostras *in natura* dos petróleos A, B e C e os resultados obtidos foram comparados com os valores dos petróleos com teor de água inferior a 1% empregando radiação microondas após a decomposição feita por via úmida e por MIC (para determinação de Cl). É importante destacar que não foi feita a caracterização do óleo obtido após o procedimento de separação de emulsão do petróleo C, em vista de indisponibilidade

de amostra. Com esta finalidade, foram feitas determinações de Ba, Ca, Cl, S, Sr, Fe, P, Mg, Ni, K, Na e V, os resultados são mostrados nas Tabelas 21, 22 e 23, para os petróleos A, B e C, respectivamente.

**Tabela 21.** Propriedades associada à emulsão de petróleo *in natura* A e após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações por ICP-OES.

Parâmetro	Emulsão A/O <i>in natura</i>	Após a separação da emulsão
Bário, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 2	< 2
Cálcio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$4,87 \pm 0,16$	$4,69 \pm 0,26$
Cloro, $\mu\text{g g}^{-1}$	$67,4 \pm 3,6$	$12,8 \pm 1,2$
Enxofre, $\mu\text{g g}^{-1}$	$5092 \pm 361$	$5060 \pm 440$
Estrôncio, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 0,5	LD < 0,5
Ferro, $\mu\text{g g}^{-1}$	$2,03 \pm 0,02$	$2,00 \pm 0,02$
Fósforo, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 5	< 5
Magnésio, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 1	< 1
Níquel, $\mu\text{g g}^{-1}$	$31,4 \pm 1,10$	$33,7 \pm 1,0$
Potássio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$7,82 \pm 0,15$	$7,66 \pm 0,12$
Sódio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$40,3 \pm 1,6$	$21,3 \pm 1,6$
Vanádio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$4,45 \pm 0,07$	$4,63 \pm 0,05$

**Tabela 22.** Propriedades associada à emulsão de petróleo *in natura* B e após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações por ICP-OES.

Parâmetro	Emulsão A/O <i>in natura</i>	Após a separação da emulsão
Bário, $\mu\text{g g}^{-1}$	$8,15 \pm 0,52$	< 2
Cálcio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$547 \pm 22$	< 5
Cloro, $\mu\text{g g}^{-1}$	$16148 \pm 946$	$415 \pm 28$
Enxofre, $\mu\text{g g}^{-1}$	$8042 \pm 551$	$7828 \pm 501$
Estrôncio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$58,85 \pm 3,68$	< 0,5
Ferro, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 5	< 5
Fósforo, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 5	< 5
Magnésio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$225 \pm 13$	< 1
Níquel, $\mu\text{g g}^{-1}$	$12,61 \pm 0,87$	$13,78 \pm 1,00$
Potássio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$128 \pm 7$	< 1
Sódio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$9249 \pm 543$	$34,76 \pm 2,35$
Vanádio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$31,31 \pm 3,20$	$24,94 \pm 1,46$

**Tabela 23.** Propriedades associada à emulsão de petróleo *in natura* C e após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações por ICP-OES.

Parâmetro	Emulsão A/O <i>in natura</i>	Após a separação da emulsão
Bário, $\mu\text{g g}^{-1}$	$2,65 \pm 0,10$	< 2
Cálcio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$624 \pm 45$	$140 \pm 10$
Cloro, $\mu\text{g g}^{-1}$	$2310 \pm 155$	$88,4 \pm 3,7$
Enxofre, $\mu\text{g g}^{-1}$	$2838 \pm 161$	$2651 \pm 174$
Estrôncio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$25,65 \pm 1,75$	$5,25 \pm 0,32$
Ferro, $\mu\text{g g}^{-1}$	$24,40 \pm 2,10$	$17,12 \pm 1,23$
Fósforo, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 5	< 5
Magnésio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$75,80 \pm 4,25$	$28,80 \pm 1,82$
Níquel, $\mu\text{g g}^{-1}$	$5,81 \pm 0,52$	$5,32 \pm 0,45$
Potássio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$32,80 \pm 1,56$	$5,27 \pm 0,42$
Sódio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$1481 \pm 100$	$283 \pm 18$
Vanádio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$4,02 \pm 0,35$	$4,13 \pm 0,04$

Os resultados referentes à S, P, Ni e V não foram alterados significativamente (não houve diferença estatística entre os resultados após aplicação do teste *t-student*, com nível de confiança de 95%) para os petróleos A, B e C nas amostras *in natura* e após o procedimento de separação de emulsão.

Com relação aos sais dissolvidos na água presentes no petróleo A, as concentrações de Ba, Sr e Mg, foram inferiores aos limites de detecção e para a concentração de Ca não ocorreu alteração nos resultados. Para o petróleo B, as concentrações de Ca, Ba, Sr e Mg foram inferiores aos limites de detecção somente no óleo obtido após o procedimento de separação de emulsão. O mesmo comportamento ocorreu no petróleo C, em relação à concentração de Ba.

Com relação às concentrações de sódio e cloreto das amostras estudadas, foi constatado que ocorreu, como esperado, uma diferença significativa entre os resultados antes e após a utilização do procedimento de separação empregando radiação microondas. Tendo em vista que um dos objetivos da aplicação do procedimento proposto é remover os sais dissolvidos que estão associados à água presente na emulsão de petróleo, a diminuição das concentrações de Na e Cl após a aplicação do procedimento foi considerada adequada.

A concentração de cloreto na amostra A *in natura* foi reduzida de  $67,4 \pm 3,6 \mu\text{g g}^{-1}$  para  $12,8 \pm 1,2 \mu\text{g g}^{-1}$ , após o procedimento de separação de emulsão. Para a amostra B *in*

*natura*, a concentração de cloreto foi de  $16148 \pm 946 \mu\text{g g}^{-1}$  e após o procedimento de separação de emulsão a concentração de sal na forma de cloreto no óleo foi de  $415 \pm 28 \mu\text{g g}^{-1}$ . Na amostra C *in natura* a concentração de cloreto foi de  $2310 \pm 155 \mu\text{g g}^{-1}$  e, após o procedimento de separação de emulsão, a concentração de cloreto no óleo foi de  $88,4 \pm 3,7 \mu\text{g g}^{-1}$ , pode-se considerar que ocorreu uma eficiência de remoção de sal superior a 96%, evidenciando que o procedimento é adequado para remoção de sal de petróleos extrapesados a valores inferiores a  $500 \text{ mg l}^{-1}$ , sendo este limite estabelecido para evitar interferências na caracterização da amostra em laboratório<sup>128</sup>.

Após a determinação de todos os parâmetros mencionados, foi verificado que o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas não afetou as concentrações dos metais e não metais dos petróleos A, B e C, visto que os resultados obtidos nas emulsões *in natura* (sem qualquer tratamento) e após a aplicação do procedimento foram equivalentes.

#### **4.5. Caracterização do petróleo A com teor de água inferior a 1%, após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas**

Para avaliar se houve alteração na composição dos petróleos após o uso da radiação microondas, foi feita a comparação dos resultados de destilação simulada, densidade (°API), viscosidade cinemática e acidez total nas amostras *in natura* e após a aplicação da metodologia proposta e do método oficial recomendado pela norma Petrobras N-2499/93.

Para fins de comparação, os metais e não metais (Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, S, Sr e V) também foram determinados na fase óleo obtida por microondas por ICP-OES após decomposição por via úmida e foi feita a determinação de Cl por IC após decomposição por MIC e utilizado o procedimento de destilação simples (método ASTM D4927B-05)<sup>11</sup> e os respectivos resultados estão mostrados na Tabela 24.

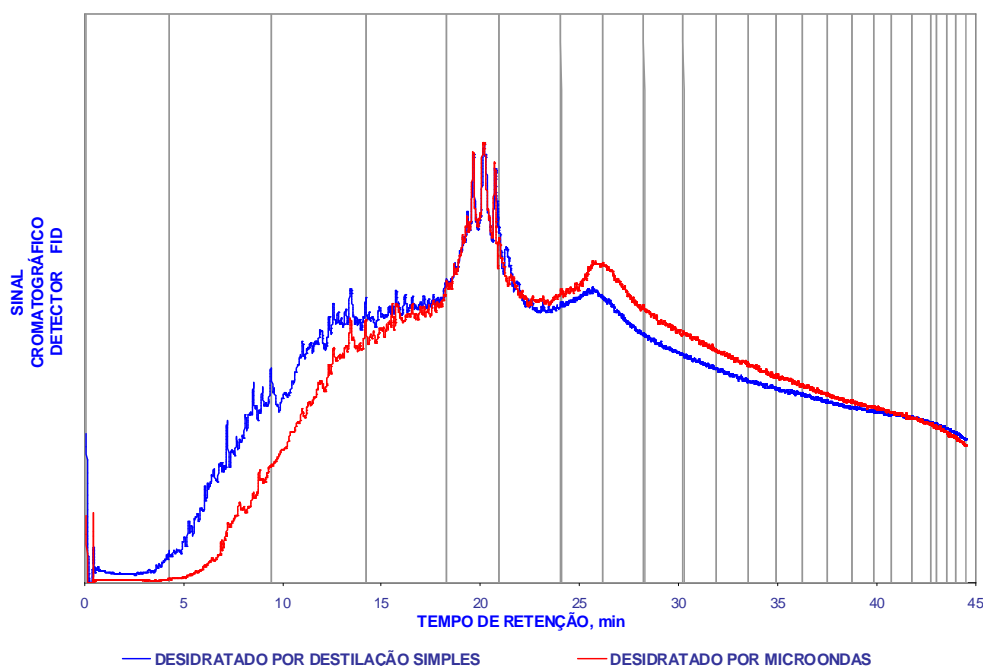
A fim de verificar se o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas alterou as frações de hidrocarbonetos do petróleo, foi feita comparação dos resultados obtidos da destilação simulada após a desidratação do petróleo pelo método convencional (destilação simples) e pelo procedimento empregando radiação microondas, como mostrados na Figura 40 os cromatogramas normalizados do petróleo A.

<sup>128</sup> Santos, M. F. S., *et al.* Trabalho apresentado no IX Seminário de Química da Petrobras, Rio de Janeiro, 2006.

<sup>11</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4927-05, PA, USA, 2005.

Na obtenção da curva de destilação simulada foi empregada a técnica de cromatografia gasosa, que é um método alternativo à destilação convencional. O método de ensaio utilizado foi o descrito na norma ASTM D 7169-05<sup>15</sup>. Este método associa um primeiro estágio de cromatografia em coluna líquido-sólido onde os constituintes da amostra de petróleo são separados em três frações: saturados, aromáticos e compostos polares (resinas e asfaltenos); seguido de um segundo estágio de fracionamento utilizando a cromatografia gasosa de alta temperatura com detector de ionização de chama. A determinação foi feita no equipamento *AC High temperature Simulated Distillation Analyzer – Agilent 6890 N Network GC System*, utilizando um cromatógrafo com detector FID (*flame ionization detection*). Foi utilizada uma coluna SIMDIS (*simulated distillation by gas chromatography*) HT 750 (5 m x 0,09 µm e Ø 0,53 mm).

Na análise de destilação simulada por cromatografia gasosa, os compostos são transportados pelo gás de arraste hélio até a coluna analítica recoberta por uma fase líquida de metil silicone apolar que eluem os hidrocarbonetos na ordem de ponto de ebulição. As análises são feitas com programa de temperatura, e o ponto de ebulição pode ser correlacionado com o tempo de eluição ou com a temperatura da coluna.



**Figura 40.** Cromatogramas normalizados obtidos após desidratação do petróleo pelo método convencional (destilação simples) e por microondas.

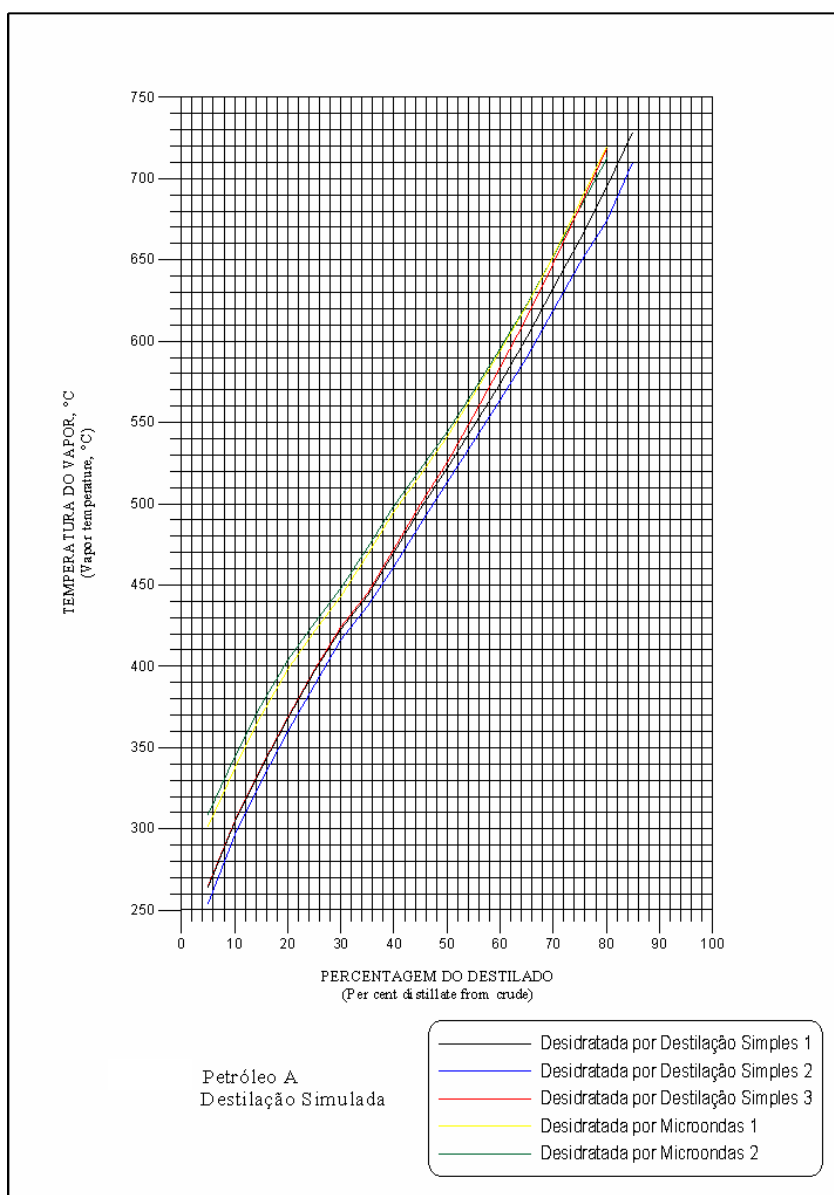
Ao comparar os resultados obtidos na Figura 40 pode-se observar que o procedimento indica um deslocamento do petróleo desidratado por microondas sinalizando perda de frações de hidrocarbonetos desde o ponto inicial de ebulição (PIE) até 15% (m/m)

<sup>15</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7169-07, PA, USA, 2007.



de destilados que corresponde a uma faixa de temperatura até 271°C. Nota-se um deslocamento das frações mais pesadas devido à perda de massa das frações menos pesadas.

Para avaliar a diferença dos resultados de destilação simulada não foi possível utilizar a reprodutibilidade do método ASTM D 7169-05<sup>15</sup>, porque a mesma não foi estabelecida para este tipo de petróleo. Assim, foram comparadas as curvas de temperatura de corte *versus* a percentagem de destilado, entre os resultados obtidos do procedimento de separação empregando radiação microondas e o por destilação simples, que são mostrados na Figura 41.



**Figura 41.** Comparação dos gráficos de temperatura de corte *versus* percentagem de destilado do petróleo A desidratado por destilação simples e por microondas.

<sup>15</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7169-07, PA, USA, 2007.

Em relação ao petróleo desidratado por radiação microondas, nota-se um rendimento 6% menor de frações leves e 4% menor de frações pesadas. A diferença de 6% em rendimento foi considerada elevada, quando se compara o valor de referência utilizado na Petrobras de 2%, para a comparação da qualidade entre os petróleos convencionais. Desta forma, foi considerada a reprodutibilidade de 2% em rendimento como a diferença estimada entre dois resultados individuais e independentes.

Na Tabela 24 são mostrados, os rendimentos mássicos obtidos do gráfico de temperatura de corte *versus* percentagem de destilado (% m/m), para o petróleo A desidratado por destilação simples e por radiação microondas. Em relação ao petróleo desidratado por microondas, observa-se um rendimento menor de cortes médios e maior rendimento de cortes pesados, obtendo um petróleo com aproximadamente 3 a 6% menor em rendimento de cortes médios e 4% maior de pesados.

**Tabela 24.** Temperatura de corte *versus* rendimento mássico do petróleo A.

Temperatura do corte (°C)	A Dest. Simples (°API 11,1)	A Microondas (°API 10,6)
	Rendimento (% m/m)	Rendimento (% m/m)
Leves	-	-
15-150	-	-
150-250	4,6	1,9
250-400	22,1	19,1
400-450	29,3	31,0
Resíduo 550 <sup>+</sup>	44,0	48,0

A seguir, são mostrados os parâmetros de densidade (°API), viscosidade cinemática, acidez total, metais e não-metais, após a aplicação do procedimento proposto com o método oficial recomendado pela norma Petrobras N-2499/93<sup>114</sup> (Tabela 25).

<sup>114</sup> Norma Petrobras, N-2499, SC – 20 Técnicas analíticas de laboratório, Rio de Janeiro, 1993.

**Tabela 25.** Comparação entre as propriedades determinadas no petróleo, obtidos após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas e por destilação simples do petróleo A.

Parâmetro	Após separação da emulsão Microondas	Desidratação Destilação Simples
Densidade, °API	10,6 (a)	11,1 (a)
Viscosidade a 80 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	3548 (a)	952,1 (a)
Viscosidade a 90 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	1599 (a)	494,5 (a)
Viscosidade a 100 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	798 (a)	279,2 (a)
Número de acidez total, mg KOH g <sup>-1</sup>	3,17 (a)	3,35 (a)
Enxofre, µg g <sup>-1</sup>	5060 ± 440 (b)	5250 (a)
Níquel, µg g <sup>-1</sup>	33,7 ± 1,0 (b)	30 (a)
Vanádio, µg g <sup>-1</sup>	4,63 ± 0,05 (b)	< 6 (a)
Nitrogênio, µg g <sup>-1</sup>	2090 ± 220 (b)	3000 (a)

(a) Valores médios informados pela Petrobras/CENPES/TPAP

(b) Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações por ICP-OES.

Quanto ao resultado de densidade (°API), o valor de reprodutibilidade considerado aceitável na comparação entre os resultados foi de 0,5 °API, este dado precisão foi estabelecido a partir do método de ensaio utilizado ISO 12185:1996(E)<sup>80</sup>.

Apesar dos resultados estarem dentro da reprodutibilidade do método de ensaio, o resultado de densidade (°API) na amostra do petróleo desidratado por destilação simples indica que aparentemente esta remoção de água e sais foi mais efetiva, pois seu valor está mais alto do que na amostra desidratada por microondas.

Ao comparar os resultados de viscosidade cinemática o mesmo problema foi encontrado devido ao método de ensaio ASTM D7042-07<sup>14</sup> (determinação de viscosidade cinemática) não apresentar dados de precisão para este tipo de petróleo. A alternativa para avaliação dos resultados foi utilizar a análise da equação de Walther-ASTM como mostra a equação 3 e o significado dos parâmetros (A) e (B) desta equação<sup>57</sup>.

$$\text{Equação de Walther-ASTM } \log(\log(z)) = A - B \log(T)$$

Equação 3

O parâmetro (A) representa ( $\log(\log(z))$ ) quando a temperatura tende a 1 K e o parâmetro (B) representa a variação da viscosidade com a temperatura.

<sup>80</sup> International Standards Org, ISO 12185-96 (E), Case portable 56, Genève 20, Switzerland, 1996.

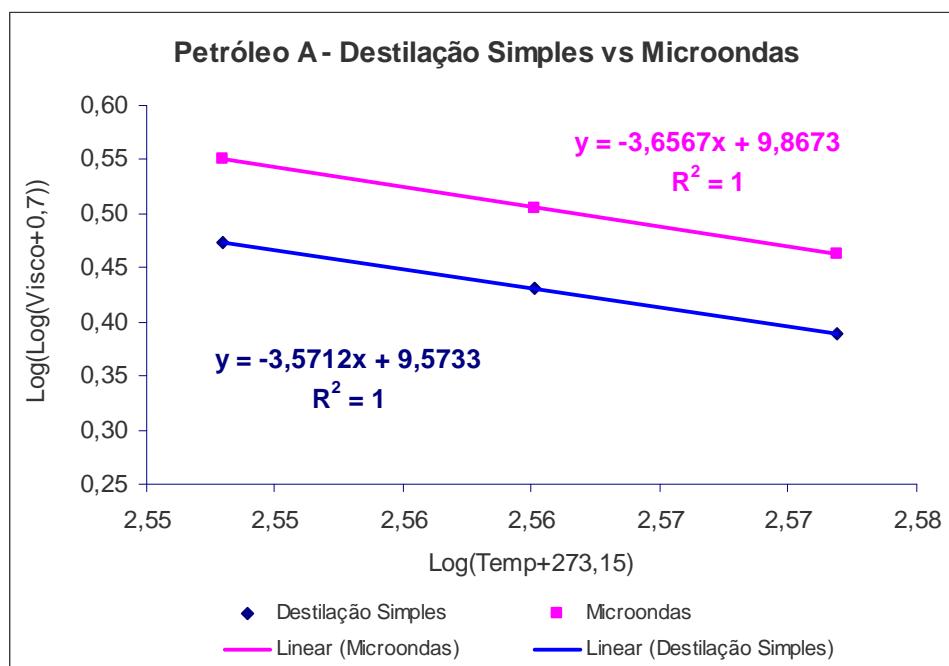
<sup>14</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7042-07, PA, USA, 2007.

<sup>57</sup> Farah, M. A., Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ/EQ, 2006.

$$A = \log(\log(z))_{T \rightarrow 1}$$

$$B = \frac{\log(\log(z_1)) - \log(\log(z_2))}{\log T_1 - \log T_2}$$

O parâmetro (*A*) representando  $\log(\log(z))$ , ou seja, a viscosidade, depende da repulsão e também da atração inter e intra-molecular, e apresenta o mesmo tipo de variação que a viscosidade, mais importante com o número de átomos de carbono na molécula. O parâmetro (*B*) depende principalmente da atração inter e intra-molecular, sendo tanto menor quanto menor for a variação da viscosidade com a temperatura dependendo, principalmente, da natureza química. Assim, os parâmetros *A* e *B* da equação de Walther-ASTM de viscosidade-temperatura, não são puramente empíricos, pois apresentam valores de acordo com a forma e natureza das moléculas, devido à atração e repulsão intra e intermolecular.<sup>57</sup> Esta equação foi retirada do método de ensaio ASTM D341-2003<sup>16</sup>, como mostrado na equação 3.<sup>16,51</sup> Os resultados de viscosidade cinemática foram determinadas em três temperaturas para aplicação da equação 3, como mostra a Figura 42.



**Figura 42.** Dados experimentais de viscosidade-temperatura do petróleo A obtidos na Petrobras e ajustados pelo modelo de Walther-ASTM.

Comparando os coeficientes *A* entre o modelo obtido do petróleo desidratado por destilação simples e o desidratado por microondas conclui-se que, aparentemente, a

<sup>57</sup> Farah, M.A Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ/EQ, 2006.

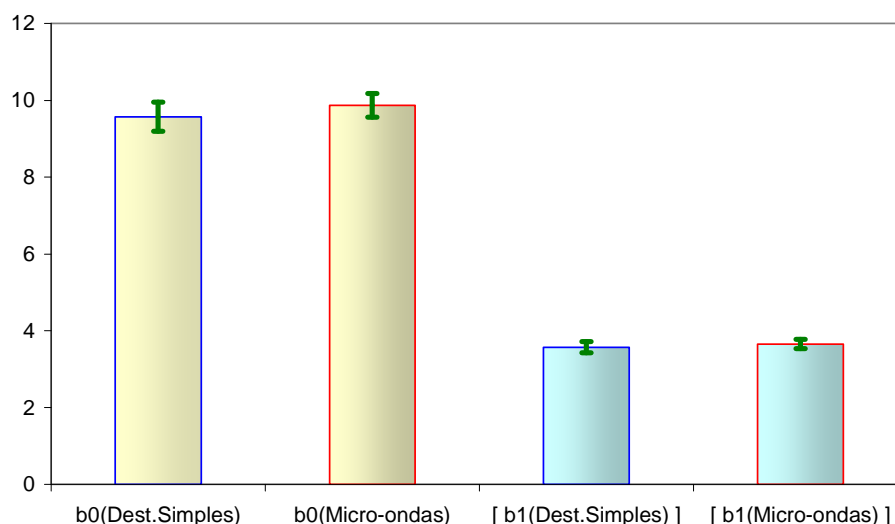
<sup>16</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 341-03, PA, USA, 2003.

<sup>51</sup> Dias, J. C. M.; Aguiar, P. F.; Santos, M. F. P., VIII Seminário de Química da Petrobras, Rio de Janeiro, 2004.

diferença entre os resultados (3,57 – 3,66) foi de 0,09. Esta diferença não foi considerada significativa entre os modelos, porque matematicamente não teve alteração na inclinação da reta. Para o coeficiente  $B$ , está diferença foi de 0,29 (9,86 - 9,57). Aparentemente, esta diferença indica alteração na composição química, porque se observa um deslocamento superior e paralelo do modelo obtido pelo petróleo desidratado por microondas e uma maior viscosidade, quando comparado com o modelo obtido do petróleo desidratado por destilação simples.

Outro critério utilizado para julgar se os resultados obtidos poderiam ser considerados aceitos ou não foi a determinação do intervalo de confiança da regressão de cada modelo.

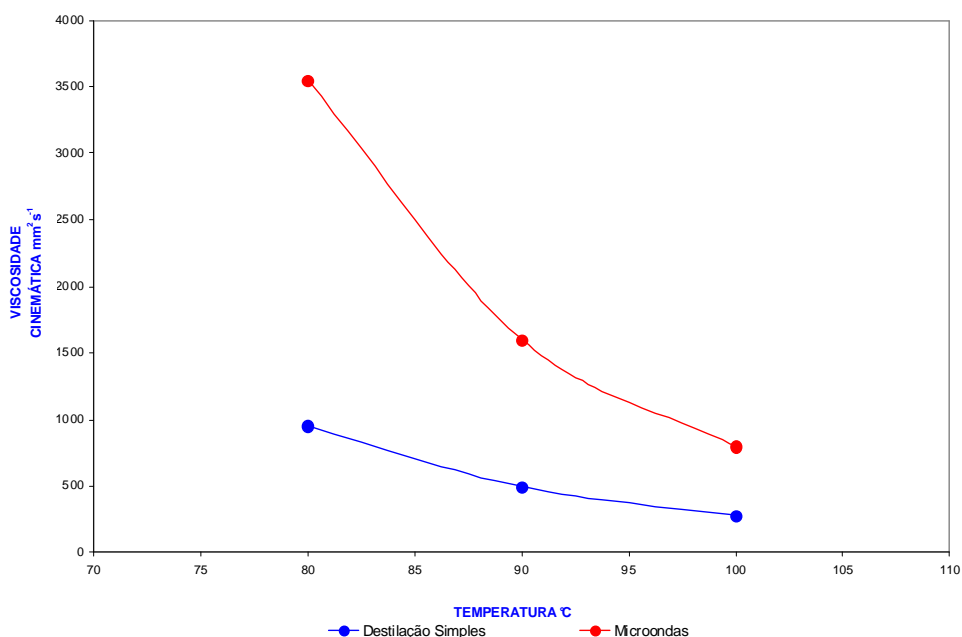
Para o estabelecimento do intervalo de confiança, foi utilizada a distribuição de *Student*, ao nível de confiança de 95% e com o número de graus de liberdade  $g.l = n - 2$ .



**Figura 43.** Intervalo de confiança dos coeficientes  $A$  e  $B$  da regressão para comparação dos resultados de viscosidade cinemática do petróleo A após tratamento do petróleo por destilação simples e por microondas.

Avaliando a análise da regressão, como mostra a Figura 43, pode-se concluir que os parâmetros  $A$  e  $B$  da equação de Walther-ASTM de viscosidade-temperatura não apresentaram diferença significativa entre os resultados. Foi verificado por meio da análise da regressão que o resultado do intervalo de confiança do petróleo desidratado por microondas encontra-se dentro do intervalo de confiança do petróleo desidratado por destilação simples. Portanto, pode-se concluir que estes parâmetros não foram conclusivos na interpretação dos resultados, apenas indicaram uma provável alteração no parâmetro  $B$  da composição do óleo. Após as tentativas de avaliar a aceitação ou não dos resultados de

viscosidade cinemática, foi feita a comparação entre o valor absoluto e a temperatura como mostra a Figura 44.



**Figura 44.** Dados experimentais absolutos de viscosidade-temperatura do petróleo A.

Observando os resultados absolutos (Figura 43), nota-se diferença significativa entre as viscosidades do petróleo tratado por destilação simples, que apresentou menor viscosidade, do que o resultado de viscosidade do petróleo tratado por microondas. Portanto, pode-se confirmar uma alteração significativa nos resultados de viscosidade cinemática para o petróleo A.

Outra propriedade importante avaliada foi o número de acidez total, em que, a presença de Ca e Mg, quando não extraídos do petróleo, afeta o resultado de TAN, levando à obtenção de resultados errôneos.<sup>128</sup> Como foi verificado que, na amostra utilizada, a concentração de Ca e Mg foi inferior ao limite de detecção da técnica utilizada, era esperado que o valor do número de acidez total não fosse, significativamente, alterado após a utilização do procedimento de separação de emulsão.

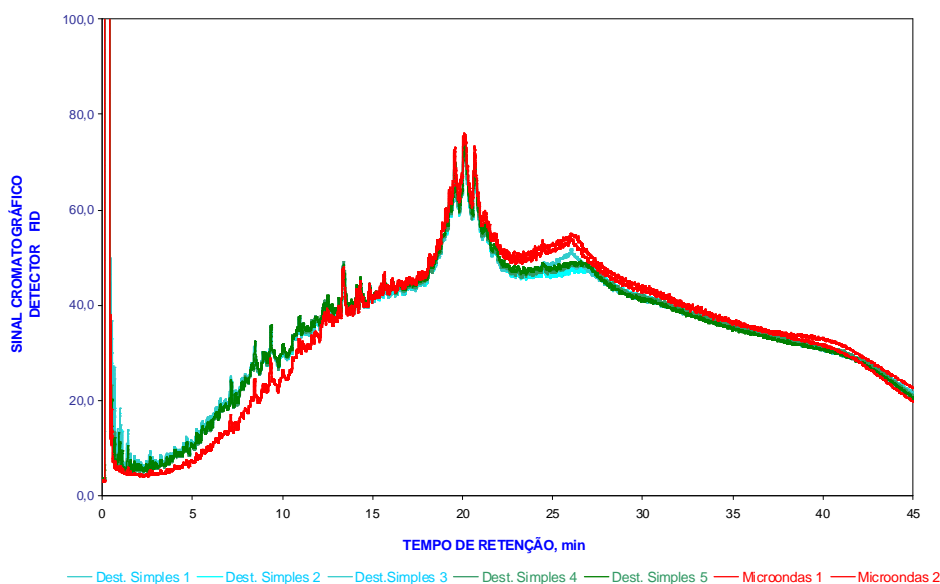
Quanto aos sais dissolvidos no petróleo, pode-se verificar que o procedimento proposto, utilizando radiação microondas, foi mais eficiente na remoção de cloreto do que o procedimento de desidratação por destilação simples. Cabe destacar que a concentração de cloreto na emulsão do petróleo *in natura* foi de  $67,4 \pm 3,6 \mu\text{g g}^{-1}$ , a concentração de cloreto após o procedimento de desidratação por destilação simples foi de  $65 \mu\text{g g}^{-1}$  e a concentração de cloreto após o procedimento empregando radiação microondas foi de  $12,8 \pm 1,2 \mu\text{g g}^{-1}$ . Assim, pode-se concluir que o procedimento de desidratação por destilação

<sup>128</sup> Santos, M. F. S., *et al.* Trabalho apresentado no IX Seminário de Química da Petrobras, Rio de Janeiro, 2006.

simples concentra os sais no petróleo, não sendo eficiente para remoção de cloreto. Para Ba, Ca, Sr, Fe, Mg, K e Na, uma avaliação mais conclusiva não pôde ser feita porque as concentrações destes elementos foram inferiores aos limites de detecção. Para S, Ni, V e N, não foi verificada diferença significativa (teste *t-student*, com nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos.

#### 4.6. Caracterização do petróleo B com teor de água inferior a 1%, após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas

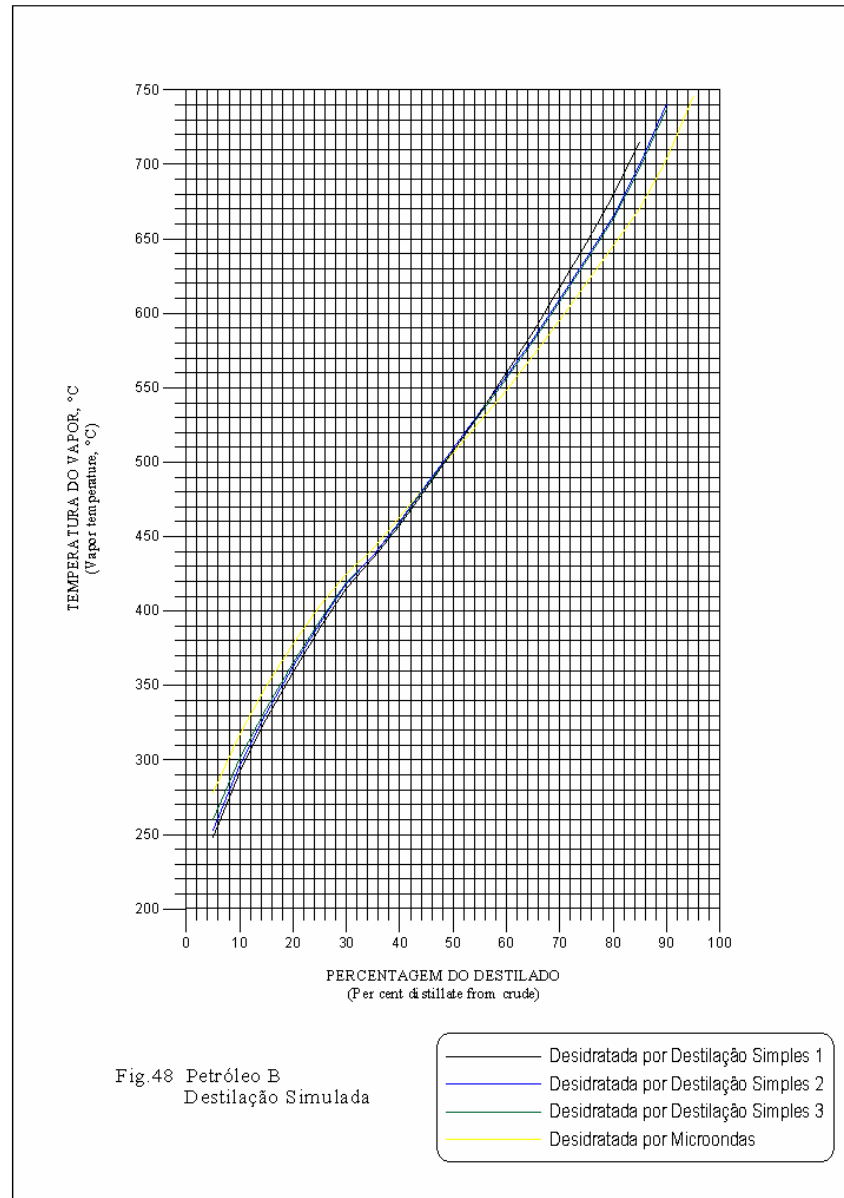
Da mesma forma que foi feita a caracterização da fase óleo para o petróleo A, o mesmo procedimento foi empregado para o petróleo B. A comparação dos cromatogramas normalizados de destilação simulada obtida no petróleo desidratado pelo método convencional (destilação simples) e pelo procedimento empregando radiação microondas é mostrada na Figura 45.



**Figura 45.** Cromatogramas normalizados obtidos após desidratação do petróleo B pelo método convencional (destilação simples) e empregando radiação microondas.

Observando os cromatogramas na Figura 45, foi verificado que não ocorreu diferença significativa, em relação ao cromatograma para o petróleo B, pelos procedimentos de desidratação por radiação microondas e por destilação simples.

Da mesma forma que foi feita a comparação do resultado da destilação simulada da fase óleo para o petróleo A, o mesmo procedimento foi empregado para o petróleo B. Foram comparados os resultados de destilação simulada no gráfico de temperatura de corte *versus* a percentagem do destilado do petróleo B desidratado por destilação simples e por microondas, como mostrado na Figura 46.



**Figura 46.** Comparação das curvas de destilação simulada de temperatura de corte *versus* percentagem do destilado do petróleo B desidratado por destilação simples e por microondas.



Os rendimentos mássicos obtidos do gráfico (*Grapher 7,0 Golden Software, Inc*) de temperatura de corte *versus* percentagem de destilado (% m/m), para o petróleo (B) desidratado por destilação simples e por radiação microondas, são mostrados na Tabela 26.

**Tabela 26.** Temperatura de Corte versus Rendimento Mássico do petróleo B.

Temperatura do corte (°C)	B Dest. Simples (°API 10,2) Rendimento (% m/m)	B Microondas (°API 10,4) Rendimento (% m/m)
Leves	-	-
15-150	-	-
150-250	5,0	4,0
250-400	21,9	20,0
400-450	31,8	36,0
Resíduo 550 <sup>+</sup>	41,6	40,0

Não ocorreu diferença significativa em relação ao petróleo desidratado por microondas e os resultados obtidos apresentaram um desvio menor de 2 % de rendimento. Portanto, foi verificado que o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas não alterou a composição química do petróleo B.

Posteriormente, os resultados obtidos densidade (°A PI), viscosidade cinemática, NAT, S, Ni, N e V, após o procedimento de separação de emulsão com uso da radiação microondas, foram comparados com os valores do petróleo desidratado por destilação simples, como mostrado na Tabela 27.

**Tabela 27.** Comparação entre os resultados obtidos após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas e destilação simples do petróleo B.

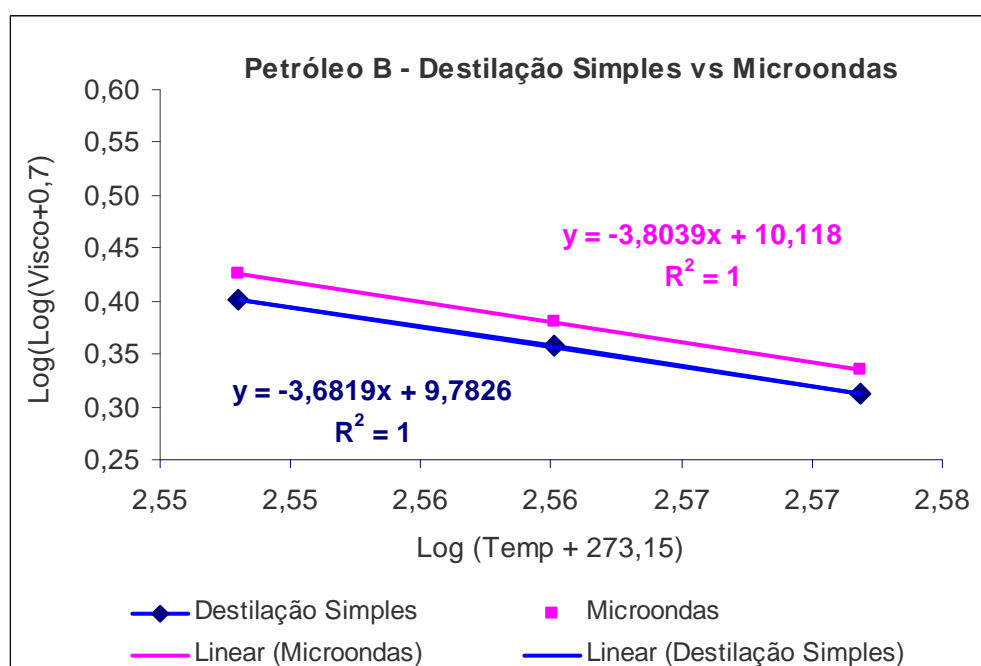
Parâmetro	Após separação da emulsão Microondas	Desidratação Destilação simples
Densidade, °API	10,3 (a)	10,2 (a)
Viscosidade a 80 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	463,1 (a)	329,3 (a)
Viscosidade a 90 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	249,1 (a)	187,8 (a)
Viscosidade a 100 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	144,6 (b)	113,1 (a)
Número de acidez total, mg KOH g <sup>-1</sup>	4,54 ± 0,31 (b)	5,85 (a)
Enxofre, µg g <sup>-1</sup>	7828 ± 501 (b)	8040 (a)
Níquel, µg g <sup>-1</sup>	13,78 ± 1,00 (b)	15 (a)
Nitrogênio total, µg g <sup>-1</sup>	4141 ± 220 (b)	4700 (a)
Vanádio, µg g <sup>-1</sup>	24,94 ± 1,46 (b)	25 (a)

(a) Valores médios informados pela Petbras/CENPES/TPAP (n=2)

(b) Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações por ICP-OES.

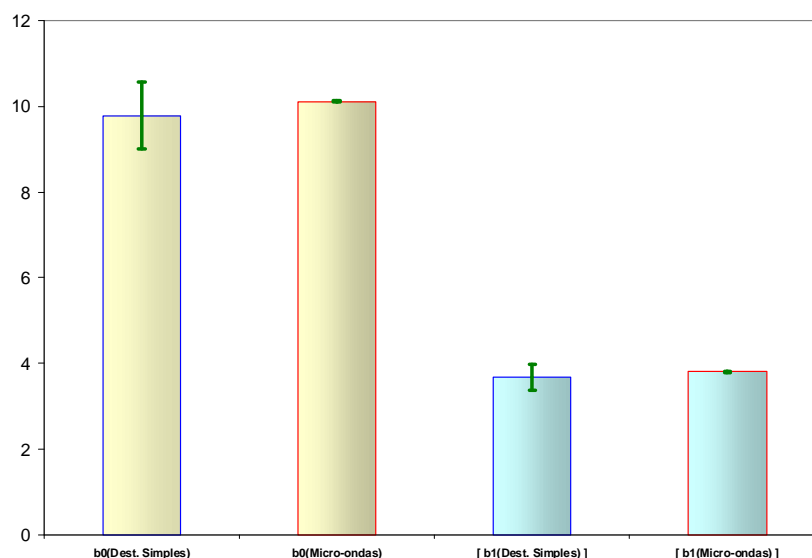
O resultado de °API demonstra que o petróleo após a separação de emulsão com uso da radiação microondas não sofreu nenhuma modificação na composição porque os resultados foram equivalentes, isto é, apresentou um desvio de 0,1 °API.

Da mesma forma que foi feita a comparação do resultado de viscosidade cinemática aplicando-se a equação (3) de Walther-ASTM para a fase óleo do petróleo A, o mesmo procedimento foi empregado para o petróleo B. A Figura 47 mostra os dados experimentais de viscosidade-temperatura do petróleo B ajustado pelo modelo de Walther-ASTM.



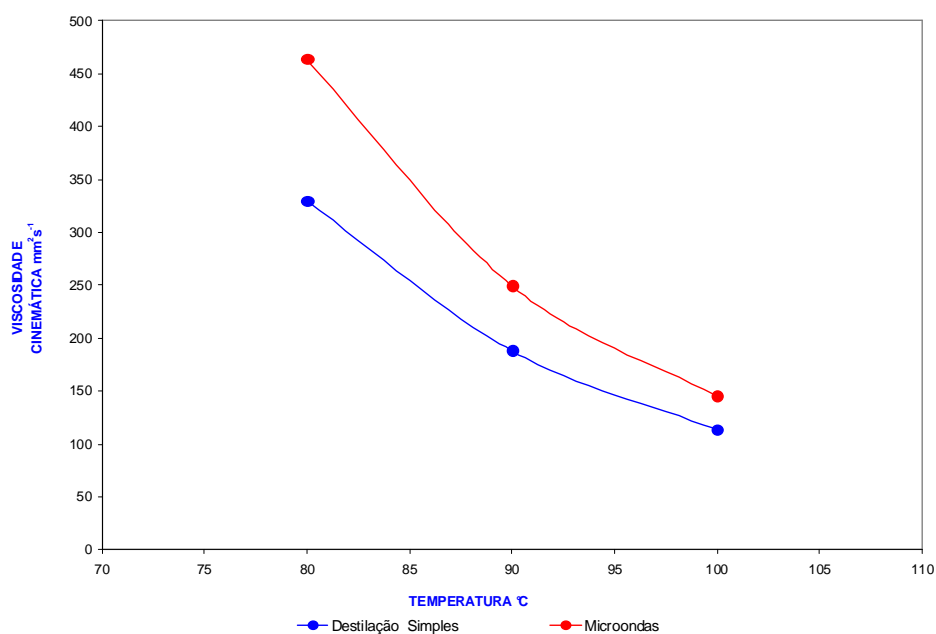
**Figura 47.** Dados experimentais de viscosidade-temperatura do petróleo B obtidos na Petrobras ajustados pelo modelo de Walther-ASTM.

Comparando os coeficientes A e B das equações, conclui-se que a diferença entre os coeficientes não foram significativos. Após a avaliação dos resultados obtidos pelos coeficientes A e B da equação de Walther-ASTM, foi verificado por meio da análise da regressão que o resultado de viscosidade do petróleo desidratado por microondas encontra-se dentro do intervalo de confiança do petróleo desidratado por destilação simples, como mostra a Figura 48. Entretanto, graficamente um desvio sistemático foi evidenciado, como mostrado na Figura 47.



**Figura 48.** Intervalo de confiança dos coeficientes  $A$  e  $B$  da regressão para comparação dos resultados de viscosidade cinemática do petróleo B após tratamento do petróleo por destilação simples e por microondas.

Para verificar se a diferença entre os resultados não foram significativos. Foi feita a comparação entre o valor absoluto e a temperatura como mostra a Figura 49.



**Figura 49.** Dados experimentais absolutos de viscosidade-temperatura do petróleo B.

Outra propriedade importante avaliada foi o número de acidez total, onde é relatado que, na presença de cálcio e magnésio, a determinação deste parâmetro pode sofrer interferências, levando à obtenção de resultados errôneos. Para a amostra B, houve uma

modificação no número de acidez total ( $1,31 \text{ mg KOH g}^{-1}$ ) entre os resultados obtidos para o número de acidez antes e após o procedimento de separação de emulsão, confirmando que a presença destes elementos interferem na determinação de acidez total.

#### 4.7. Caracterização do petróleo C com teor de água inferior a 1%, após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas

Devido a pouca quantidade de amostra para o petróleo C não foi possível comparar os resultados de destilação simulada e da viscosidade cinemática em 3 temperaturas. Os resultados obtidos densidade ( $^{\circ}\text{API}$ ), viscosidade cinemática, TAN, S, Ni, N e V, após o procedimento de separação de emulsão com uso da radiação microondas, foram comparados com os valores do petróleo desidratado por destilação simples, como mostrado na Tabela 28.

**Tabela 28.** Comparação entre os resultados obtidos após o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas e destilação simples do petróleo C.

Parâmetro	Após separação da emulsão Microondas	Desidratação Destilação simples
Densidade, $^{\circ}\text{API}$	13,5 (a)	14,0 (a)
Viscosidade a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	209,5 (a)	187,7 (a)
Número de acidez total, $\text{mg KOH g}^{-1}$	$8,70 \pm 0,68$ (b)	9,51 (a)
Enxofre, $\mu\text{g g}^{-1}$	$2651 \pm 174$ (b)	3100 (a)
Níquel, $\mu\text{g g}^{-1}$	$5,32 \pm 0,45$ (b)	5 (a)
Nitrogênio total, $\mu\text{g g}^{-1}$	$2810 \pm 47$ (b)	3300 (a)
Vanádio, $\mu\text{g g}^{-1}$	$4,13 \pm 0,04$ (b)	< 5 (a)

(a) Valores médios informados pela Petrobras/CENPES/TPAP

(b) Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações por ICP-OES.

Como pode ser observado na Tabela 28, foi verificado que o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas não alterou os resultados referentes à composição do petróleo C. Apesar dos métodos de ensaio não serem específicos para petróleos extrapesados, a precisão destes métodos foi utilizada como parâmetro de aceitação entre os resultados, exceto para o ensaio de viscosidade cinemática, onde o dado de precisão não foi possível ser aplicado.

Assim, pode-se concluir que não houve diferença significativa em relação aos resultados de  $^{\circ}\text{API}$ , TAN, S, Ni, N e V quando comparados com a reprodutibilidade de cada método de ensaio.



Cabe destacar que, a concentração de Na na emulsão de petróleo, com teor de água inferior a 1%, foi de  $21,3 \pm 1,6 \mu\text{g g}^{-1}$  e a concentração de Na presente na água, após o procedimento de extração, foi de  $16,35 \mu\text{g g}^{-1}$ , o que resultou em uma extração de sódio que, possivelmente, foi extraído juntamente com o cloreto na amostra. Além disso, foi observado que o somatório da concentração de cloreto encontrada na água, após o procedimento de separação de emulsão, com a concentração de cloreto encontrada no petróleo com teor de água inferior a 1%, foi concordante com o valor de cloreto encontrado na emulsão de petróleo *in natura*, considerando os respectivos desvios padrão.

Os resultados da composição da água separada da emulsão indicam que a água não é proveniente de formações produtoras de hidrocarbonetos, pois a concentração de sais dissolvidos foi superior aos valores normalmente encontrados na água do mar ( $35000 \text{ mg l}^{-1}$ ). As águas produzidas são, também, mais ricas em Ca ( $13$  a  $25800 \text{ mg l}^{-1}$ ) do que em Mg ( $8$  a  $6000 \text{ mg l}^{-1}$ ) e possuem teores de Ba ( $1$  a  $650 \text{ mg l}^{-1}$ ) e Sr ( $0,02$  a  $1000 \text{ mg l}^{-1}$ ).<sup>46</sup>

A determinação de ácidos orgânicos foi feita para identificar possíveis produtos da degradação de ácidos naftênicos, como por exemplo, ácido acético e ácido fórmico. A Tabela 30 mostra as concentrações destes ácidos orgânicos na fase aquosa.

**Tabela 30.** Concentrações de ácido acético e ácido fórmico na fase aquosa, após o procedimento de separação de emulsão.

Extração	Ácido acético, $\mu\text{g g}^{-1}$	Ácido fórmico, $\mu\text{g g}^{-1}$
1	$0,081 \pm 0,005$	$0,042 \pm 0,006$
2	$0,092 \pm 0,013$	$0,042 \pm 0,002$
3	$0,075 \pm 0,007$	$0,040 \pm 0,004$
4	$0,092 \pm 0,011$	$0,055 \pm 0,013$
5	$0,079 \pm 0,008$	$0,052 \pm 0,004$
<b>Total</b>	<b><math>0,419 \pm 0,021</math></b>	<b><math>0,231 \pm 0,015</math></b>

Pode-se verificar que, na água utilizada no procedimento de separação de emulsão, não foram encontradas concentrações significativas de ácido acético e ácido fórmico, sendo estes extraídos do petróleo A utilizado. Entretanto, nenhuma conclusão adicional em relação aos ácidos naftênicos pôde ser feita em vista da dificuldade de encontrar trabalhos na literatura relacionados a este fato observado.

Neste estudo, foi evidenciado que o aquecimento dielétrico associado à água adicionada não favoreceu a solubilização de espécies polares na fase aquosa, por exemplo, ácidos naftênicos, pois os resultados do número de acidez total do petróleo tratado após microondas não foram alterados.

<sup>46</sup> Correa, R., Gualdrón, O., Revista Energia y Computación, 14(1998) 75.

Tendo em vista a indisponibilidade de matérias de referência certificados, foram feitos ensaios de adição do analito para a determinação de ácido acético e ácido fórmico e foram obtidas recuperações superiores a 90%.

Adicionalmente, optou-se verificar a possibilidade de migração de frações de hidrocarbonetos para a fase aquosa obtida após o procedimento de separação das emulsões A e B. Foram feitas determinações de carbono residual em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, utilizando as linhas de emissão do carbono em 247,857 e 193,025 nm. As soluções de referência foram preparadas a partir da dissolução de ácido cítrico em água. Foi adicionado ítrio como padrão interno, nas soluções de referência e nas amostras, de maneira que a concentração final deste nas soluções fosse de 1 mg l<sup>-1</sup>.<sup>120</sup> Foi observado que o teor de carbono residual nas fases aquosas obtida em cada etapa de extração, para as amostras A e B, foi inferior a 0,2% (m/m). Portanto, pode-se concluir que o procedimento proposto não favoreceu a alteração de frações de hidrocarbonetos dos petróleos A e B.

---

<sup>120</sup> Pereira, J. S. F., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, julho/2007.

## 5. CONCLUSÕES

---

A metodologia proposta para separação de emulsão de petróleos extrapesados empregando radiação microondas foi considerada satisfatória para remoção de sal e água para valores inferiores a  $500 \text{ mg l}^{-1}$  e 1%, respectivamente. Além disso, foi possível efetuar a posterior caracterização da fase óleo sem alterar a composição do petróleo com relação aos seguintes itens: concentração de Ni, V, S, TAN, entre outros. O tempo necessário de pré-tratamento utilizando a energia de microondas para separação de emulsão foi inferior (1 hora) ao utilizado em processos convencionais (4 horas).

Para avaliar a representatividade do petróleo quanto à composição química, após a metodologia proposta, foram comparados os resultados dos parâmetros de destilação simulada, densidade ( $^{\circ}\text{API}$ ), viscosidade cinemática e número de acidez total, após o procedimento de separação de emulsão empregando o procedimento de desidratação pelo método convencional por destilação simples.

Outro fator importante foi o estudo da homogeneidade em petróleos extrapesados em relação ao teor de água, além de avaliar o tempo de agitação e a temperatura de aquecimento, foi avaliado o nível de retirada da alíquota de petróleo do frasco. Após vários estudos e avaliações estatísticas, foi observado que a condição de homogeneidade foi alcançada utilizando tempo de agitação de 20 ou 30 min, temperatura de aquecimento de  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , possibilitando a obtenção de uma alíquota homogênea da amostra para estudos posteriores de caracterização. O mesmo comportamento foi observado em relação à concentração de cloreto nas amostras, onde as alíquotas da amostra foram homogêneas, independente do tempo de agitação, temperatura de aquecimento e nível de profundidade da alíquota utilizada.

O procedimento de separação de emulsão foi otimizado para o petróleo A e, posteriormente, foi aplicado para os petróleos B e C. A avaliação da eficiência do procedimento de separação de emulsão foi feita em relação à concentração de cloreto extraído para a fase aquosa e teor de água no óleo. Após estes estudos, foi possível observar que a eficiência de extração de cloreto para a fase aquosa foi superior a 95% para as amostras estudadas ocorreu a redução do teor de água do óleo a valores inferiores a 1%. Considerando a complexidade das amostras estudadas, cabe destacar que esta eficiência de extração em relação a cloreto foi obtida após a utilização de 3 (para o petróleo A), 4 (para o petróleo B) e 3 extrações (para o petróleo C) sucessivas e com a utilização de uma etapa posterior de centrifugação. Para os petróleos A e C, foi observado que a utilização de 3 extrações sucessivas seria adequada para a extração do sal, no entanto, não seria eficiente para remover a água a um nível inferior a 1%. A condição ideal, para remover a água dos petróleos A e C, foi alcançada com a utilização de 5 extrações e uma etapa posterior de



centrifugação, a 7000 rpm por 75 min. Cabe, ainda, destacar que o efeito da viscosidade do petróleo extrapesado confirma que petróleos com elevada concentração de asfaltenos dificulta a separação de água do óleo. Foi evidenciado, para o petróleo B, que os parâmetros como tempo de irradiação, o perfil de temperatura e o número de extrações foram inferiores quando comparados aos petróleos A e C. Desta forma, observou-se que, na presença de elevadas concentrações de asfaltenos e acidez naftênica a estabilidade de emulsões de petróleo aumenta.

Após a obtenção do petróleo com teor de água inferior a 1%, empregando o procedimento de separação de emulsão com radiação microondas, foram feitas as caracterizações do óleo e da água. Assim, foi possível a determinação de parâmetros no óleo como destilação simulada, densidade ( $^{\circ}$ API), viscosidade cinemática, acidez total, S, N, Ni e V e na água Na, Ca, Ba, Sr, Mg, Fe e Cl. A concentração dos elementos estudados foi determinada após decomposição por via úmida e por combustão iniciada por microondas para posterior determinação por ICP OES e IC.

Foi observado que a maioria dos parâmetros estudados, como por exemplo, S, N, Ni e V, não foram modificados e que a concentração de Na, Ca, Ba, Sr, Mg, Fe e Cl foi extraída, após comparação feita entre os parâmetros determinados na amostra *in natura* (emulsão de petróleo) e após o procedimento de separação de emulsão com teor de água inferior a 1%, visto que estes elementos, geralmente, são encontrados na forma de sais presentes na água emulsionada no petróleo e podem ser facilmente extraídos. Quanto aos sais dissolvidos no petróleo, pode-se verificar que o procedimento proposto, utilizando radiação microondas, foi mais eficiente na remoção dos sais do que o procedimento convencional de desidratação por destilação simples.

Entre as propriedades que se considerou ter mais influência sobre a composição química dos petróleos,  $^{\circ}$ API, viscosidade cinemática e destilação simulada, foram verificadas que o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas não afetou as propriedades dos petróleos estudados, visto que os resultados obtidos após a aplicação do procedimento proposto foram equivalentes quando comparados com os resultados obtidos pelo procedimento convencional. Cabe ressaltar que, a dispersão do resultado encontrada para o ensaio de viscosidade cinemática foi atribuída aos parâmetros de estabilização de petróleos convencionais aplicados a petróleos extrapesados, onde provoca sensíveis modificações nas propriedades físicas e químicas do fluido. Pôde-se concluir pela determinação do teor de carbono residual na fase aquosa obtido após o procedimento de separação de emulsão que não ocorreu decomposição de frações de hidrocarbonetos no petróleo.

Foi confirmado que a presença de Ca e Mg causa interferência na determinação do número de acidez total. Entretanto, nenhuma conclusão adicional, em relação aos ácidos

naftênicos pôde ser feita em vista da quantidade resultante de ácido fórmico e acético determinados na fase aquosa.

Foi verificado que o procedimento de separação de emulsão empregando radiação microondas não afetou as propriedades da maioria dos metais, especialmente para Ni e V, que são importantes para caracterização de petróleo, e não metais dos petróleos, visto que os resultados obtidos na emulsão *in natura* (sem qualquer tratamento) e após a aplicação do procedimento foram equivalentes. Portanto, a representatividade do petróleo foi garantida, apresentando resultados satisfatórios para extração de sal e remoção de água nas emulsões de petróleos extrapesados, demonstrando o potencial do procedimento de separação de emulsão em escala analítica, empregando irradiação com microondas em sistema fechado.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Reporte anual de reservas, [www.anp.gov.br/doc/dados\\_estatisticos/Blocos\\_Exp\\_Sob\\_Concessão.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Blocos_Exp_Sob_Concessão.pdf), 2008.
2. Aikeketch., Desenvolvimento de um simulador para o processo de dessalgação/desidratação eletrostática de petróleo. Relatório de Serviços de Consultoria e Engenharia – Relatório 01 – Revisão Bibliográfica. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2005b.
3. Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R., Determination of rare earths elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.
4. Amoli, H. S., Porgam, A., Sadr, Z. B., Mohanazadeh, F., Analysis of metal ions in crude oil by reversed-phase high performance liquid chromatography using short column, *Journal Chromatography A* 1118 (2006) 82-84.
5. Amorim, F. A. C., Welz, B., Costa, A. C. S., Lepri, F. G., Vale, M. G. R., Ferreira, S. L. C., Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometry techniques, *Talanta* 72 (2007) 349-359.
6. Anderson, K., Fanselow, M., Holbrey, J. D., Method for separating emulsions, WO 06/131699 A1, (2006).
7. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4007-08 – Standard Test method for water and sediment in crude oil by the centrifuge method (Laboratory procedure), West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2008.
8. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-00, Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2000.
9. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-06 Standard Test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2006.
10. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4629-08 Standard Test method for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by syringe/Inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2008.
11. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4927-05 Standard Test methods for elemental analysis of lubricant and additive components—barium, calcium, phosphorus, sulfur, and zinc by wavelength-dispersive X-Ray fluorescence spectroscopy, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2005.

12. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470 (reapproved 2004), Standard Test method for salt in crude oils (Potentiometric method), West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2004.
13. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-07 Standard Test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2007.
14. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7042-07, Standard Test method for dynamic viscosity and density of liquids by stabinger viscometer (and the calculation of kinematic Viscosity), West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2007.
15. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7169-07, Standard Test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2007.
16. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 341-03, Viscosity-temperature charts for liquid petroleum products, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2003.
17. Antes, F. G., Decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado por piroidrólise para a determinação de cloro, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007.
18. Anton Paar GmbH, Multiwave 3000 microwave sample preparation system, Software version v1.27-Synt, Áustria, 2003.
19. Arla, D., Siquin, A., Palermo, T., Hurtevent, C., Gracia, A., Dicharry, C., Influence of pH and water content on the type and stability of acidic crude oil emulsions, *Energy Fuel* 21 (2007) 1337-1342.
20. Arnaud, J., Methods and apparatus for oil demulsification and separation of oil and suspended solids from produced water, US Patent 6,875,351 B2 (05/04/2005).
21. Arnold, K. E., Smith, H. V. Crude oil emulsions. In: Bradley, Petroleum Engineering Handbook, 3<sup>rd</sup> Ed., Cap. 19 Richardson, Texas, USA, *Society of Petroleum Engineer*, 1992.
22. Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte; *Química Nova* 20 (1997) 638-643
23. Athayde, G. P. B., Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GFAAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GFAAS. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, PUC-RJ, 2007.

24. Barboza, A. C. R.N., Cruz, C. V. M. S., Graziani, M. B., Lorenzetti, M. C. F., Edvaldo, S., Aquecimento em forno microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais, *Química Nova* 24 (2001) 901-904.
25. Barnett; J.W, Desalters can remove more than salts and sediment, *Technology, Oil & Gas Journal* (1988) 43-49.
26. Barringer, S. A., Davis, E. A., Gordon, J., Effect of sample size on the microwave heating rate: oil vs. water, *Fluid Mechanics and Transport Phenomena*, 40 (1994) 1433-1439.
27. Bobra, M., Water-in-oil emulsification: a physicochemical study. In: Proceedings of 1991 International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington, DC (1991) 483-488.
28. Borges, L. A., Dessalgação e desidratação de petróleo, Relatório técnico Petrobras, 1995.
29. Bourg, D.F., Demulsification of oil and water emulsions, US Patent 6,153,656 (28/11/2000).
30. Brandão, G. P., Campos, R. C., Castro, E. V. R., Jesus, H. C., Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 962-969.
31. Brandão, G. P., Campos, R. C., Castro, E. V. R., Jesus, H. C., Direct determination of nickel in petroleum by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytical Bioanalytical Chemical*, 386 (2006) 2249-2253.
32. Brandvik, P.J., Daling, P.S., W/o-emulsion formation and w/o-emulsion stability testing – an extended study with eight oil types. DIWO Report 10, IKU Sintef Group, Trondheim, Norway, (1991) 48.
33. Brasil, N., I., Tratamento de petróleo desidratação/dessalgação. Relatório técnico Petrobras S.A., 2000.
34. Breen, P. J., Yen, A., Tapp, J., Demulsification of asphaltene-stabilized emulsion-correlations of demulsifier performance with crude oil composition, *Petroleum Science Technology* 21 (2003) 437-447.
35. Brüning, I.M.R.A. Petrobras, Rio de Janeiro. Processo para determinar a polaridade química de petróleo e de suas frações pesadas. BR PI 8703790, 1987.
36. Burkitbaev, S. M., High frequency energy application to petroleum feed processing, US Patent 6,451,174 B1 (17/09/02).
37. Butler, R.M., Thermal recovery of oil and bitume, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1991) 528.

38. Calculation of Universal Oil Products (UOP) 375 characterization factor and estimation of molecular weight of petroleum oils, 2007.
39. Calemma, V., Iwansky, P., Nali, M., Scotti, R., Montanaril, L., Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins, *Energy & Fuels* 9 (1995) 225-230.
40. Canevari, G. P., Basic study reveals how different crude oil influence dispersant performance. In: Proceedings 1987 Oil Spill Conference. American Petroleum Institute. Washington, DC, (1987) 293-296.
41. Cardoso, M. J. B., Moreira, E. M., Coutinho, R. C. C., Estudo exploratório de aplicação de microondas em petróleo. Relatório Técnico Petrobras, número QM-005/2005.
42. Chan, C-C., Chen, Y-C., Demulsification of w/o emulsions by microwave radiation, *Separation Science Technology* 37 (2002) 3407-3420.
43. Christine, N., Dalmazzone, C., Glenat, P., Electric Effect about extra heavy crude oil dehydration, II International Seminar on Oilfield Water Management, 2007.
44. Christopher, C.A., Fundamentals of emulsions. In: Walker, A.H., Ducey, D.L. Gould J.R., Nordvik, A.B (Eds), Formation and Breaking of Water-in-oil emulsions: Workshop Proceedings. MSRC Technical Report Series 93-018. Marine Spill Response Corporation Washington, DC, (1993) 63-79.
45. Corrêa, O. L. S., Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia, Rio de Janeiro, Interciência (2004) 4-12.
46. Correa, R., Gualdrón, O., Las microondas em la industria. Parte 1: Hipótesis sobre su interacción com la matéria, *Revista Energia y Computación*, 8 (1998) 75-82.
47. Costa, P.R., The Future of the Industry, Global Refining Strategies, Barcelona, april 2007.
48. Czarnecki, J., Moran, K.; On the stabilization mechanism of water-in-oil emulsions in petroleum systems, *Energy Fuel* 19 (2005) 2074-2079.
49. Dantas, T. N. C., Neto, A. A. D., Moura, E. F.; Microemulsion systems applied to breakdow petroleum emulsions, *Journal Petroleum Science and Engineering*, 32 (2001) 145-149.
50. Dewhurst, W., Heating apparatus and method, WO Patent, 131755 A1 (14/12/2006).
51. Dias, J. C. M., Aguiar, P. F., Santos, M. F. P., Critério estatístico de aceitação da curva de viscosidade-temperatura de petróleos. VIII Seminário de Química da Petrobras, Rio de Janeiro, 2004.

52. Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I. J., Sjöblom, J., Pelizzetti, E., Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions, *Colloids Polymer Science* 279 (2001) 232-239.
53. Eley, D. D., Hey, M.J., Symonds, J.D., Emulsions of water in asphaltene-containing oils. 1 Droplet size distribution and emulsification rates. *Colloids and Surfaces* 32, (1988) 87-101.
54. Evdokimow, I. N., Novikov, M. A., Structural features of industrial water-crude oil emulsions. Microwave studies, *Chemical Technical Fuels Oils* 43 (2007) 46-50.
55. Fang, C. S, Bruce, K.L, Chang, Peter M.C., Microwave demulsification, *Chemical Engineering Communications* 73 (1988) 227-239.
56. Farah, M. A., Oliveira, R. C., Caldas, J. N., Rajagopal, K., Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction, *Journal of Petroleum Science & Engineering* 48 (2005) 169-184.
57. Farah, M. A., Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade. Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ/EQ, 2006.
58. Fingas, M., Fieldhouse, B., Bobra, M., Tennyson, E.; The physics and chemistry of emulsions. In: Walker, A.H., Ducey, D.L., Gould, J.R., Nordvik, A.B. (Eds.), *Formation and Breaking of Water-in-Oil Emulsions: Workshop Proceedings*. MSRC Corporation, Washington, DC, (1993) 97-104.
59. Fingas, M., Fieldhouse, B., Mullin, J., Water-in-oil emulsions: how they are formed and broken. In: *Proceedings of 1995 Oil Spill Conference American Petroleum Institute*, Washington, DC, (1995) 829-830.
60. Fingas, M., Fielhouse, B., Mullin, J., Studies of water-in-oil emulsions and techniques to measure emulsion treating agents. In: *Proceedings of the Artic Marine Oilspill Program Technical Seminar*, Environment Canada, Ottawa, Ontario, (1994) 213-244.
61. Espaço científico cultural, Fonte: [http:// www.ecientificocultural.com/ECC2/artigos/polar03.htm](http://www.ecientificocultural.com/ECC2/artigos/polar03.htm).
62. Fortuny, M., Oliveira, C. B. Z., Melo, R. L. F. V., Nele, M., Coutinho, R. C. C., Santos, A. F., Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions, *Energy Fuel* 21 (2007) 1358-1364.
63. Fortuny, M., Silva, E. B., Filho, A. C., Melo, R. L. F. V., Nele, M., Coutinho, R. C. C., Santos, A. F., Measuring salinity in crude oil: Evaluation of methods and an improved procedure, *Fuel* 87 (2008) 1241-1248.

64. Franco, Z. A., Tavares, A. F. C., González, G., Dibai, A. J. V. , Porto, J. H. S., Emulsões e borras (parte 1): Teoria da formação e quebra das emulsões. *Boletim Técnico da Petrobras*, RJ, 31(2) (1988) 95-103.
65. Gabriel, C; Gabriel, S; Grant, E. H; Halstead, B.S.J; Mingos, M.P;; Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, *Chemical Society Reviews* 27 (1998) 213-223.
66. Gelot, A., Friesen, W., Hamza, H.A., Emulsification of oil and water in the presence of finely divided solids and surface active agents. *Colloids and Surfaces* 12 (1984) 271-303.
67. Ghannam, M. T., Water-in-crude oil emulsion stability investigation, *Petroleum Science Technology*, 23 (2005) 649-667.
68. Gondal, M. A., Hussain, T., Yamani, Z. H., Baig, M. A., Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy, *Talanta* 69 (2006) 1072-1078.
69. Graham, D.E., Crude oil emulsions, their stability and resolution. In: Ogden P.H. (Rd.), *Chemicals in the Oil Industry*, Royal Society of Chemistry, London, 67 (1988) 155-175.
70. Grutters, M., van Dijk, M., Dubey, S., Adamski, R., Gelin, F., Cornelisse, P., Asphaltene induced w/o emulsion: false or true? *Journal Dispersion Science Technology* 28 (2007) 357-360.
71. Guimarães, R. C. L., Caracterização, previsão de propriedades e valoração de petróleos, Apostila de curso da Petrobras, 2007.
72. Gunnerman, R. W., Upgrading of petroleum by combined ultrasound and microwave treatments, US Patent, 0180500 (17/08/2006).
73. Guo, J., Liu, O., Li, M., Wu, Z., Christy, A. A., The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects* 273 (2006) 213-218.
74. Halek, J.M., Harris, P.A., Thompson, R., Ferri, R., Squires, J., Microwave demulsification of hydrocarbon emulsion, WO Patent, 014757 A2 (17/02/2005).
75. Hart, P. R., Methods for inhibiting corrosion, US Patent 6,103,100 (15/08/2000).
76. Havre, T., Sjoblom. J., Emulsion stabilization by means of combined surfactant multilayer (D-phase) and asphaltene particles, *Colloids Surface A* 228 (2003) 131-142.
77. Hudgins, R. L., Hawkins, S. E., Microwave emulsion treater with controlled feed water content, US Patent, 4889639 (26/12/1989).
78. Hudgins, R. L., Wolf, N. O., Microwave emulsion treater with oily water recycle for water load, US Patent, 4810375 (07/03/1989).



79. Isaacs, E. E. e Chow, R. S., Practical aspects of emulsion stability. In: Schramm, L. L. (Ed.), Emulsions- Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Advances in Chemistry Series 231. *American Chemical Society*, Washington, DC, (1992) 51-77.
80. International Organization for Standardization, ISO 12185-96 (E), Crude petroleum and petroleum products-Determination of density- Oscillating U-tube method, Case portable 56, Genève 20, Switzerland, 1996.
81. Ivo Mai, Metodologia reversa para o ensino da física: da tecnologia ao conceito físico. Dissertação de Mestrado, Mestrado Profissional em Ensino de Física, UFRGS, Porto Alegre-RS, 2006.
82. Kang, W., Jing, G., Zhang, H., Li, M., Wu, Z., Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water, *Colloids Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects* 272 (2006) 27-31.
83. Kartchner, H. H., Radiofrequency microwave energy method to break oil and water emulsion, US Patent 6077400 (11/07/2000).
84. Kelly, W. R., Long, S. E., Mann, J. L., Determination of mercury in SRM crude oils and refined products by isotope dilution cold vapor ICP-MS using closed-system combustion, *Analytical Bioanalytical Chemical* 376 (2003) 753-758.
85. Khayan, M., Proposed Classification and Definitions of Heavy Crude Oils and Tar Sands, Caracas ,1982.
86. Kim, B. Y., Moon, J. H., Sung, T. H., Yang, S. M., Kim, J. D., Demulsification of water-in-crude oil emulsions by a continuous electrostatic dehydrator, *Separation Science Technology* 37 (2002) 1307-1320.
87. Kim, Y. H., Wasan, D. T., Breen, P. J., A study of dynamic interfacial mechanisms for demulsification of water-in-oil emulsions, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 95 (1995) 235-247.
88. Kim, Y.H., Wasan, D. T., Effect of demulsifier partitioning on the destabilization of water-in-oil-emulsions, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 1141-1149.
89. Kingston, H. M., Jassie, L. B., Introduction to microwave sample preparation, Washington, ACS *Professional Reference Book*,(1988) 263.
90. Klaila, W. J., Method and apparatus for controlling fluency of high viscosity hydrocarbon fluids, US Patent 4,067683 (10/01/1978).
91. Kokal, S., Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.

92. Kooper, R., Curtis, C., Decoster, E., Garcia, A.G., Huggins, C., Heavy-oil reservoirs, *Oilfield Review*, 30 (2002) 30-52
93. Kowalewska, Z., Rusczyńska, A., Bulska, E., Cu determination in crude oil distillation products by atomic absorption and inductively coupled plasma mass spectrometry after analyte transfer to aqueous solutions, *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 351-359.
94. Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras, Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar , 1ª Edição, Editor: F.J.Krug, Piracicaba, 2008.
95. Lee, R. F., Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, *Spill Science & Technology Bulletin*, 5 (1999)117-126.
96. Li, M., Lin, M., Wu, Z., Christy, A. A., The influence of NaOH on the stability of paraffinic crude oil emulsion, *Fuel* 84 (2004) 183-187.
97. Liancheng, W., Zhong, Y., Mecanismo de Desemulsificação por Campo Elétrico, Traduzido por Whei Oh Lin do Chinês para o Português, *Petroleum Processing* (7), Changchun (1992) 47-53.
98. Liang, L., Lazoff, S., Horvat, M., Swain, E., Gilkeson, J., Determination of mercury in crude oil by in-situ thermal decomposition using a simple lab built system, *Fresenius J. Analytical Chemistry* 367 (2000) 8-11.
99. Mackay, D., Formation and stability of water-in-oil emulsions. Report EE-93, Environment Canada, Ottawa, Ontario, (1987) 42.
100. Mackay, G. D. M., Mclean, A. Y., Betancourt, O. J., Johnson, B. D., The formation of water-in-oil emulsions subsequent to an oil spill, *Journal of the Institute of Petroleum* 59 (1973)164-172.
101. McLean, J., Kilpatrick, P. K., Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude oil emulsions, *Journal Colloid Interface Science* 189 (1997) 242-253.
102. Meikrantz, D. H., Microwave-emitting rotor separator apparatus including same, methods including same, methods of operation and design thereof, US Patent 7,150,836 (19/12/2006).
103. Mello, P. A., Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, julho/2007.
104. Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, maio/2004.
105. Meyer, R.F., Witt, W. D., Definition and World Resources of Natural Bitumens, U.S. Geological Survey Bulletin number 1944, 1990.

106. Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., Taylor, S. E., Dewatering of crude oil emulsions 1. Rheological behaviour of the crude oil-water interface, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 80 (1993) 223-235.
107. Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., Taylor, S. E., Dewatering of crude oil emulsions 2. Interfacial properties of the asphaltic constituents of crude oil, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 80 (1993) 237-242.
108. Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., Taylor, S. E., Dewatering of crude oil emulsions 3. Emulsion resolution by chemical means, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 83 (1994) 261-271.
109. Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., Taylor, S. E., Dewatering of crude oil emulsions 4. Emulsion resolution by the application of an electric field, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 83 (1994) 273-284.
110. Moreira, E. M., Coutinho, R. C. C., Estudo de aplicação de microondas em petróleo testes com emulsões água-óleo; Relatório Técnico Petrobras número HPE-014, 2006.
111. Munoz, R. A. A., Correia, P. R. M., Nascimento, A. N., Silva, C. S., Oliveira, P. V., Angnes, L., Electroanalysis of crude oil and petroleum-based fuel for trace metals: evaluation of different microwave-assisted sample decompositions and stripping techniques, *Energy Fuels* 21 (2007) 295-302.
112. Nieves, J., Effect of Demulsifiers on the Separation of Water-In-Oil Emulsions, Tese de Doutorado, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss, 1987.
113. Nilsen, P. J., Method for separating an emulsion by using microwave radiation, WO Patent 12289 A1 (22/02/2001).
114. Norma Petrobras, N-2499, Desidratação de petróleo por destilação, SC – 20 Técnicas analíticas de laboratório, Rio de Janeiro, 1993
115. Noïk, C., Chen, J., Dalmazzone, C., Electrostatic demulsification on crude oil: a state-of-the-art review. In: *2006 SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition in China*, SPE 103808, Beijing, China, 5-7 December, 2006.
116. Oder, R. R, Russel, E. J., Method and apparatus for breaking emulsions of immiscible liquids by magnetostatic coalescence, US Patent 5,868,939 (09/02/1999).
117. Owens, T. L., Application of microwave radiation in a centrifuge for the separation of emulsions and dispersions, US Patent 5911885 (15/06/1999).

118. Pal, Rajinder., Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsions – a state of the art review, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 84 (1994) 141-193.
119. Pekdemir, T., Akay, G., Dogru, M., Merrells, R. E., Schleicher, B., Demulsification of highly stable water-in-oil emulsion, *Separation Science Technology* 38 (2003) 1161-1183.
120. Pereira, J. S. F., Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, julho/2007.
121. Peters, K. E., Moldowan, J. M., The Biomarker Guide – Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 2003.
122. Programa Tecnológico de Óleos Pesados Offshore – PROPES Notícias 7 – Abril de 2004.
123. Rajakovic, V., Skala, D., Separation of water-in-oil emulsions by freeze thaw method and microwave radiation, *Separation Purification Technology* 49 (2006) 192-196.
124. Rietjens, M., Nieuwpoort, M., An analysis of crude oil - acid reaction products by size-exclusion chromatography, *Fuel* 80 (2001) 33-40.
125. Rondón, M., Bouriat, P., Lachaise, J., Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action, *Energy Fuel* 20 (2006) 1600-1604.
126. Samardzija, N., Apparatus for microwave separation of emulsions, US Patent 4853507 (01/08/1989).
127. Sansevarino, A. M., Microondas em Síntese Orgânica, *Química Nova*, 25 (2002) 660-667.
128. Santos, M. F. S., Guimarães, R. C. L., Gomes, L. M., Camacho, C. F. B., Trindade, F. F., Influência dos sais na determinação da acidez total em petróleos Trabalho apresentado no IX Seminário de Química da Petrobras, Rio de Janeiro, 2006.
129. Seifert, W.K. & Howells, W.G, Interfacially active acids in a California crude oil; Isolation of carboxylic acids and phenols. *Analytical Chemistry* 41 (1969) 554-62.
130. Sjöblom, J., Aske, N., Auflem, I.H., Brandal, O., Havre, T.E., Saether, O., Westvik, A., Johnsen, E. E., Kallevik, H., Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102 (2003) 399-473.
131. Smith, J. H., Sneddon, J., Determination of zinc by flame atomic absorption spectrometry in unburned and burned Venezuelan crude oil, *Analytical Letters* 34 (2001) 1949-1954.

132. Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2001.
133. Speight, J. G., Petroleum asphaltenes Part 1 Asphaltenes, resins and the structure of petroleum, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 59 (2004) 467-477.
134. Speight, J.G. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22 (1999) 3-15.
135. Stark, J., Nguyen J., Kremer L., New method prevents desalter upsets from blending incompatible crudes, *Oil & Gas Journal Online*, March 18 (2002) 1-6.
136. Stigter, J. B., Haan, H. P. M., Guicherit, R., Dekkers, C. P. A., Daane, M. L., Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes, *Environmental Pollution* 107 (2000) 451-464.
137. Sullivan, A. P., Kilpatrick, P. K., The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability, *American Chemical Society*, 41 (2002) 3389-3404.
138. Takeda, K., Arikawa, Y., Determination of rare earth elements in petroleum by ICP-MS, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.
139. Tan, W., Yang, X. G., Tan, X. F., Study on demulsification of crude oil emulsions by microwave chemical method, *Separation Science Technology* 42 (2007) 1367-1377.
140. Thomas, J. E., Triggia, A. A., Correia, C. A., Filho, C. V., Xavier, J. A. D., Machado, J. C. V., Filho, J. E. S., Paula, J. L., Rossi, N. C. M., Pitombo, N. E. S., Gouvea, P. C. V. M., Carvalho, R. S., Barragan, R. V., Fundamentos de engenharia de petróleo – 2.ed- Rio de Janeiro: Interciência, Petrobras, 2004.
141. Tissot, B.P., Welte, D.H. Petroleum formation and occurrence, Berlin Heidelberg, New York Tokyo, Springer-Verlag, 1984.
142. Trevisan, O. V., Lisboa, A. C., França, F. A., Trindade, V., Oil production in Offshore Fields, An Overview of the Brazilian technology development program, *World Heavy Oil Conference*, Paper 437, Beijing, China, 2006.
143. Varadaraj, R., Demulsification of emulsions by socillatory mixing, US Patent 7,014,773 (21/03/2006).
144. Vega, C., Delgado, M., Treatmentt of waste-water/oil emulsions using microwave radiation, trabalho apresentado no SPE International Conference of Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production held in Kuala Lumpur, Malásia, 2002.
145. Wang, J., Qin, C., Li, J., Yang, J. Z., Demulsification of crude oil emulsion using polyamidoamine dendrimers, *Separation Science Technology* 42 (2007) 2111-2120.

146. Warren, K. W., New tools for heavy oil dehydration, SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium and International Horizontal Well Technology Conference held in Calgary, 2002.
147. Wolf, N. O., Use of microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water, US Patent 4,582,629 (15/04/1986).
148. Wolf, N. O., Hudgins, R. L., Seidner, D. S., Microwave emulsion treater with internal coalescer, US Patent 4853119 (01/08/1989).
149. Wu, J., Xu, Y., Dabros, T., Hamza, H., Effect of EO and PO positions in nonionic surfactants on surfactant properties and demulsification performance, *Colloids Surfaces A, Physicochem. Engineering Aspects* 252 (2005) 79-85.
150. Xia, L., Lu, S., Cao, G., Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins, *Journal Colloid Interface Science* 271 (2004) 504-506.
151. Xia, L., Lu S., Cao, G., Demulsification of Emulsions Exploited by Enhanced Oil Recovery System, *Separation Science Technology* 16 (2003) 4079-4094.
152. Xia, L., Cao, G., Lu, S., Liu, Q., Tong, S., Demulsification of solids-stabilized emulsions under microwave radiation, *Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry*, 43 (2006) 71-81.
153. Xia, L. X., Lu, S. W., Cao, G. Y., Salt-assisted microwave demulsification, *Chemical Engineering Communications* 191 (2004) 1053-1063.
154. Xu, X., Yang, J., Gao, J., Effects of demulsifier structure on desalting efficiency of crude oils, *Petroleum Science Technology* 24 (2006) 673-688.
155. Xu, X., Yang, J., Jiang, Y., Gao, J., Effects of process conditions on desalting and demetalization of crude oil, *Petroleum Science Technology* 24 (2006) 1307-1321.
156. Yang, X., 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 Fuel* 21 (2007) 1343-1349.
157. Zaki, N. N., Carbonell, R. G., Kilpatrick, P. K., A novel process for demulsification of water-in-crude oil emulsions by dense carbon dioxide, *Industry Engineering Chemistry* 42 (2003) 6661-6672.
158. Zaki, N. N., Kilpatrick, P. K., Carbonell, R. G., Methods of demulsifying emulsions using carbon dioxide, US Patent 6,566,410 B1 (20/05/2003).

- 
159. Zaki, N., Schorling, P. C., Rahimian, I., Effect of asphaltene and resins on the stability of water-in-waxy oil emulsions, *Petroleum Science Technology* 18 (2000) 945-963.
  160. Zlotorzynski, Andrzej., The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 25 (1995) 43-76.