

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

Kéllen Francine Anschau

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO,
CRISTALIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DE SAIS E SEDIMENTOS DE
PETRÓLEO DO PRÉ-SAL E POSTERIOR CARACTERIZAÇÃO
QUÍMICA**

Santa Maria, RS
2022

Kéllen Francine Anschau

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO, CRISTALIZAÇÃO E
SEPARAÇÃO DE SAIS E SEDIMENTOS DE PETRÓLEO DO PRÉ-SAL E
POSTERIOR CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA**

Tese apresentada ao Curso/Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito para a obtenção do título de doutora em ciências.

Orientador: Prof. Dr. Edson Irineu Müller

Santa Maria, RS

Anschau, Kéllen Francine

Avaliação das condições de extração, cristalização e separação de sais e sedimentos de petróleo do pré-sal e posterior caracterização química / Kéllen Francine Anschau.- 2022.

90 p.; 30 cm

Orientador: Edson Irineu Müller

Coorientador: Valderi Luiz Dressler

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2022

1. Petróleo 2. ASTM D4807 3. Espécies salinas 4. Solventes 5. Microscopia eletrônica de varredura I. Müller, Edson Irineu II. Dressler, Valderi Luiz III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.


Declaro, KÉLLEN FRANCINE ANSCHAU, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Kéllen Francine Anschau

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO, CRISTALIZAÇÃO E
SEPARAÇÃO DE SAIS E SEDIMENTOS DE PETRÓLEO DO PRÉ-SAL E
POSTERIOR CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA**

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

Aprovada em 08 de abril de 2022:




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



Luiz Frederico Rodrigues, Dr. (PUCRS)



Sérgio Roberto Mortari, Dr. (UFN)



Fábio Andrei Duarte, Dr. (UFSM)



Rodrigo Cordeiro Bolzan, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2022

DECLARAÇÃO

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

Kéllen Francine Anschau

AGRADECIMENTOS

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

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Irineu Müller, pela orientação durante esses anos, pela amizade, pela paciência em transmitir seus conhecimentos, pela total disponibilidade em discutir as tarefas desenvolvidas, principalmente por ser um exemplo de profissional.

Aos professores Dr. Luiz Frederico Rodrigues, Dr. Sergio Roberto Mortari, Dr. Fábio Andrei Duarte e Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan, pela participação como banca examinadora e pelas sugestões que contribuíam para o aperfeiçoamento desse trabalho.

Aos demais professores do setor de Química Industrial e Ambiental, Prof^a. Dra Aline Lima Hermes Muller, Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi, Prof^a. Dra Darliana Mello de Souza, Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz, Prof^a. Dra Jussiane Souza da Silva, Prof^a. Dra. Paola de Azevedo Mello, Prof^a. Dra. Rochele Sogari Picoloto e Prof. Dr. Valderi Dressel, e pelas oportunidades de crescimento profissional que foram concebidas, por todos os ensinamentos compartilhados e exemplo de profissionalismo.

Aos colegas e funcionários do LAQIA/CEPETRO, pela amizade, apoio e companheirismo demonstrado, em especial a Caroline, Luiza e Michele pelas sugestões e auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos que adquiri durante esta trajetória que contribuíram para o meu crescimento: Ana Luiza, Caroline, Graciela, Karen, Keiti, Luiza, Michele, Morgana, Tássia, Thais e Vinicius.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, Ademir e Miguel, pelo auxílio na execução deste trabalho.

Em especial a minha família, a minha mãe Leane meu pai Mario, pelo apoio, incentivo, compreensão e apoio incondicional. Agradeço também, ao meu irmão Maicon, pela ajuda durante e apoio durante todos esses anos. Gostaria de agradecer ao meu namorado Guilherme por toda ajuda, paciência,

incentivo, companheirismo e apoio durante está trajetória, que foi fundamental para superar todos os desafios.

Lembre-se que as
pessoas podem tirar tudo
de você, menos o seu
conhecimento

Albert Einstein

RESUMO

AValiação DAS Condições DE Extração, Cristalização E Separação DE Sais E Sedimentos DE Petróleo DO Pré-sal E Posterior Caracterização Química

AUTORA: Kéllen Francine Anschau
ORIENTADOR: Prof. Dr. Edson Irineu Müller

Neste trabalho foram avaliados os parâmetros da norma ASTM D4807, que poderiam influenciar na quantidade de sólidos retidos na superfície da membrana de nylon. Foram avaliadas modificações na norma ASTM D4807, tais como, alteração do nível de vácuo (-40 a -80 kPa), temperatura (70, 80 e 90 °C), aplicação de agitação magnética e solubilização com diferentes misturas de solventes utilizados durante o procedimento de filtração. Foram avaliados diferentes solventes, tais como, tolueno, isopropanol, xileno, 1-propanol, 1-butanol e 2-butanol. A morfologia das espécies salinas foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de elétrons secundários (SE) e a análise composicional utilizando o detector de energia dispersiva de raios-X (EDS). Ademais, foi realizada a solubilização dos sólidos retidos na membrana de nylon em água para a determinação de Ca e Na por ICP OES e Cl⁻ e SO₄²⁻ por cromatografia de íons. Diferentes porosidades de membrana também foram avaliadas (0,22 e 0,11 µm) para todas as misturas de solventes. Posteriormente, tais condições foram aplicadas para 3 amostras de petróleo. A amostra A foi utilizada para todas as avaliações da norma ASTM D4807, em virtude de apresentar o maior teor de sedimentos (1,33%) e um elevado teor de água (5,55%). A partir das modificações na norma ASTM D4807, foi possível observar que não houve influência de temperatura, uso de agitação magnética e nível de vácuo na quantidade de sólidos retidos na membrana. O uso de misturas contendo os álcoois exerceu influência significativa na quantidade e formato dos sólidos retidos na superfície da membrana em comparação a ASTM D4807 usando somente tolueno. Todos os álcoois avaliados promoveram a redução significativa da quantidade de sólidos retidos na superfície da membrana. A maior redução na quantidade sólidos retidos na membrana de nylon de 0,45 µm foi observada para a mistura etanol+tolueno (30%+70%). Os álcoois também modificaram a morfologia e tamanho dos cristais retidos na superfície da membrana, com a predominância de cubos formados por Na, Cl e Ca. A utilização das membranas com diferentes porosidades mostrou que algumas misturas de solventes promoveram a cristalização de sólidos com tamanho inferior a 0,45 µm que não ficaram retidos na superfície da membrana recomendada pela norma ASTM D4807. A análise elementar dos sólidos retidos na superfície das membranas mostrou uma solubilização seletiva de alguns sais, com destaque para uma maior solubilização dos sais de Ca em relação aos sais contendo Na.

Palavras-chave: Petróleo, ASTM D4807, espécies salinas, solventes, solubilização e microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

EVALUATION OF EXTRACTION, CRYSTALLIZATION AND SEPARATION CONDITIONS FOR SALTS AND SEDIMENTS FROM THE PRE-SALT OIL AND SUBSEQUENT CHEMICAL CHARACTERIZATION

AUTHOR: Kéllen Francine Anschau
ADVISOR: Prof. Dr. Edson Irineu Müller

In this work the experimental conditions of the ASTM D4807 standard which could influence the amount of solids retained on the surface of the nylon membrane were evaluated. Modifications to the ASTM D4807 standard, such as the vacuum level (-40 to 80 KPa), temperature (70, 80 and 90 °C), application of magnetic stirring and solubilization with different mixtures of solvents used during the filtration procedure were tested. Mixture of solvents with toluene, ethanol, isopropanol, xylene, 1-propanol, 1-butanol and 2-butanol were evaluated for the crude oil analysis using the ASTM D4807. Scanning electron microscopy (FEG-SEM) with a secondary electron detector (SE) and compositional analysis using an energy dispersive X-ray detector were used to evaluate the morphology of saline species crystals. Furthermore, the solubilization of the solids retained in the nylon membrane in water was performed for the determination of Ca and Na by ICP OES and Cl⁻ and SO₄²⁻ by ion chromatography. Membranes with porosities of 0.22 and 0.11 µm were evaluated for all solvent mixtures. Sample A presented the highest sediment content (1.33%) and high water content (5.55%) and was used for all assessments of the ASTM D4807. From the changes in the ASTM D4807 standard, it was possible to observe that there was no influence of temperature, agitation and vacuum level on the amount of solids retained on the membrane. The use of mixtures containing the alcohols produced a significant influence on the amount and shape of solids retained on the membrane surface compared to ASTM D4807 using toluene. All alcohols evaluated promoted a significant reduction in the amount of solids retained on the membrane surface. The greatest reduction in the amount of solids retained in the 0.45 µm nylon membrane was observed for the ethanol+toluene mixture (30%+70%). The alcohols also modified the morphology and size of the crystals retained on the membrane surface, with the predominance of cubes formed by Na, Cl and Ca. The use of membranes of 0.22 and 0.11 µm showed that some solvent mixtures promoted the crystallization of solids with a size smaller than 0.45 µm that were not retained on the membrane surface recommended by ASTM D4807. The elemental analysis of the solids retained on the surface of the membranes showed a selective solubilization of some salts, with emphasis on a greater solubilization of Ca salts in relation to salts containing Na.

Keywords: Crude Oil, ASTM D4807, saline species, solvents, solubilization and scanning electron microscopy

LISTA DE TABELAS

TABELA 01-	Condições operacionais do ICP OES	41
TABELA 02-	Condições de cromatográficas para a determinação de Cl ⁻ e SO ₄ ²⁻	42
TABELA 03-	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de amostras de Petróleo mediante sistema SRC	45
TABELA 04-	Solventes e volumes avaliados na filtração	49
TABELA 05-	Resultados obtidos para a determinação do teor de água (%), grau API ^o e teor de sedimentos (%) nos petróleos utilizados neste trabalho, n=3.....	52
TABELA 06-	Concentração (µg g ⁻¹) de Ca e Na em petróleo após digestão ácida e determinação por ICP OES (n=3).....	53
TABELA 07-	Resultados (µg g ⁻¹) de cloreto e sulfato ⁻ na fração aquosa do petróleo obtida com a extração utilizando água (MW) em amostras de petróleo (n=4)	55
TABELA 08-	Influência da temperatura nos teores de sedimentos utilizando a norma ASTM D4807	57
TABELA 09-	Teor de sedimentos (%) após a alteração do nível de vácuo durante o processo de filtração, utilização de tolueno para a filtração de acordo com a norma ASTM.....	63
TABELA 10-	Resultados do teor de sedimentos (%) para a misturas de etanol com tolueno	66
TABELA 11-	Teor de sedimentos (%) para a misturas de 1-propanol com tolueno.....	70
TABELA 12-	Teor de sedimentos (%) obtidos as diferentes misturas de 1-butanol e 2-butanol com tolueno	75
TABELA 13-	Teor de sedimentos (%) obtidos as diferentes misturas de 1-butanol e 2-butanol com tolueno para as membranas de 0,45, 0,22 e 0,11 µm	75
TABELA 14-	Teor de sedimentos (%) após alteração dos solventes para a filtração da amostra B e C.....	79
TABELA 15-	Concentração de Ca, Cl ⁻ , Na e SO ₄ ²⁻ nos sedimentos de petróleo A, B e C após solubilização com diferent	

	solventes e determinação por ICP OES e IC-DC. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n=3.....	83
TABELA 16-	Concentração de Ca, Cl ⁻ , Na e SO ₄ ²⁻ em sedimentos de petróleo A após solubilização da amostra em membranas de diferentes porosidades e determinação por ICP OES e IC-DC. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, n=3.	84

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01-	Ilustração do microscópio eletrônico de varredura	35
FIGURA 02-	Ilustração da interação do feixe de elétrons com a matéria e geração dos sinais	36
FIGURA 03-	Ilustração da interação do feixe de elétrons com a matéria no modo de pressão variável (VPSE).....	37
FIGURA 04-	Sistema de filtração utilizado para a determinação do teor de sedimentos. 1) Chapa de aquecimento, 2) Becker com tolueno e mistura de tolueno e petróleo a 90°C, 3) Copo com funil com a mistura de tolueno e petróleo sendo filtrada, 4) Frasco de 1L com resíduo de petróleo, 5) Condensador, 6) Becker com gelo e 7) Bomba de vácuo a -80 kPa.....	47
FIGURA 05-	Fluxograma dos procedimentos realizados para o desenvolvimento do trabalho	51
FIGURA 06-	Cromatograma da solução padrão (0,5 mg L ⁻¹) obtida para a quantificação de ânions com separação em coluna de troca iônica (Dionex IonPac AS11-HC) utilizando gradiente de KOH como fase móvel, tempo de corrida de 15 min, temperatura de 30 °C e detecção por condutividade com supressão eletrolítica.	55
FIGURA 07-	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura alterando a temperatura do tolueno na filtração. A) Tolueno 70°C; B) Tolueno 80°C e C) Tolueno 90°C.	58
FIGURA 08-	Espectros de EDS alterando a temperatura. A) Tolueno 70 °C; B) Tolueno 80°C e C) Tolueno 90°C.....	60
FIGURA 09-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura. A) Sem agitação com tolueno e B) Com agitação com tolueno.....	61
FIGURA 10-	Espectros de EDS. A) Sem agitação com Tolueno e B) Com agitação com Tolueno	62
FIGURA 11-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro de EDS para a filtração utilizando somente o xileno	65
FIGURA 12-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura após alteração do volume de etanol e tolueno para a filtração. A)	

	Etanol+tolueno (10%+90%) com ampliação de 10000X, B) Etanol+tolueno (20%+80%) com ampliação de 5000X e C) Etanol+tolueno (30%+70%) com ampliação de 5000X	67
FIGURA 13-	Imagens obtidas por MEV para a amostra A dos sólidos retidos na (A) superfície da membrana de 0,22 µm e (B) membrana de 0,11 µm.....	68
FIGURA 14-	Espectros de EDS para a filtração com etanol e tolueno. A) Etanol+ tolueno (10%+90%); B) Etanol+tolueno (20%+80%) e C) Etanol+tolueno (30%+70%)	69
FIGURA 15-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura após alteração do volume de propanol com tolueno para a filtração. A) 1-Propanol+tolueno (5%+95%), B) 1-Propanol+tolueno (10%+90%), C) 1-Propanol+tolueno (30%+70%), D) 1-Propanol+ tolueno (40%+60%) e E) 1-Propanol+tolueno (50%+50%)	72
FIGURA 16-	Espectros de EDS para a filtração com 1-Propanol com tolueno. A) 1-Propanol+tolueno (5%+95%), B) 1-Propanol+tolueno (10%+90%), C) 1-Propanol+tolueno (30%+70%), D) 1-Propanol+ tolueno (40%+60%) e E) 1-Propanol+tolueno (50%+50%)	73
FIGURA 17-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura após alteração do volume de 1-butanol e 2-butanol com tolueno para a filtração. A) 1-Butanol+tolueno (10%+90%), B) 1-Butanol+ tolueno (20%+80%), C) 1-Butanol+tolueno (30%+70%), D) 1-Butanol+tolueno (40%+60%), E) 1-Butanol+tolueno (50+50%), F) 2-Butanol+tolueno (10+90%), G) 2-Butanol+tolueno (20%+80%), H) 2-Butanol+tolueno (30%+70%), I) 2-Butanol+tolueno (40%+60%) e J) 2-Butanol+tolueno (50%+50%)	76
FIGURA 18-	Espectros de EDS para a filtração usando as seguintes misturas: A) 1-Butanol+tolueno (10%+90%), B) 1-Butanol+tolueno (20%+80%), C) 1-Butanol+tolueno (30%+70%), D) 1-	

	Butanol+tolueno (40%+60%), E) 1-Butanol+tolueno (50%+50%), F) 2-Butanol+tolueno (10%+90%), G) 2-Butanol+tolueno (20%+80%), H) 2-Butanol+tolueno (30%+70%), I) 2-Butanol+tolueno (40%+60%) e J) 2-Butanol+tolueno (50%+50%).....	77
FIGURA 19-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra C. A) 1-butanol+tolueno (50%+50%) e B) 2-butanol+tolueno (50+50%)	80
FIGURA 20-	Espectros de EDS após alteração dos solventes para a filtração da amostra C. A) 1-butanol+tolueno (50%+50%) e B) 2-butanol+tolueno (50%+50%)	80

LISTA DE ABREVIATURAS

°API	do inglês <i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
CRM	material de referência certificado, do inglês <i>certificed reference material</i>
EDS	espectrometria de raio-X com energia dispersiva, do inglês <i>energy dispersive x-rays</i>
F AAS	espectrometria de absorção atômica, do inglês <i>Flame atomic absorption spectrometry</i>
FEG	emissão por campo, do inglês <i>field emission gun</i>
GF AAS	espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
HG-CS MAS	espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua, do inglês <i>high-resolution continnum source molecular absorption spectrometry</i>
IC	cromatografia de íons, do inglês <i>ion chromatography</i>
ICP OES	espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICP-MS	espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
INAA	análise instrumental por ativação neutrônica, do inglês <i>instrumental neutron activation analysis</i>
LD	limite de detecção, do inglês <i>limit of detection</i>
LQ	limite de quantificação, do inglês <i>limit of quantification</i>
MEV	microscopia eletrônica de varredura, do inglês <i>Scanning Electron microscopy</i>
MIC	combustão iniciada por micro-ondas, do inglês <i>microwave-induced combustion</i>
MWAD	decomposição assistida por radiação micro-ondas, do inglês <i>microwave-assisted wed digestion</i>
MWAE	extração assistida por micro-ondas, do inglês <i>microwave assisted extraction</i>

NIST instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, do inglês *National
Institute of Standards and Technology*

SRC câmara única de reação, do inglês *single reaction chamber*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	HISTÓRIA DO PETRÓLEO.....	21
2.2	PETRÓLEO.....	22
2.3	EMULSÕES, SAIS E SEDIMENTOS.....	24
2.4	MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE SEDIMENTOS E ESPÉCIES SALINAS PRESENTES NO PETRÓLEO.....	27
2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA A CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES SALINAS PRESENTES NO PETRÓLEO.....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	INSTRUMENTAÇÃO	40
3.2	REAGENTES.....	42
3.3	PROCEDIMENTOS.....	43
3.3.1	Determinação da densidade e °API.....	43
3.3.2	Determinação do teor de água.....	44
3.3.3	Digestão ácida da amostra de petróleo empregando radiação micro-ondas	44
3.3.4	Extração de sais do petróleo bruto empregando radiação micro-ondas.....	45
3.3.5	Determinação do teor de sedimentos de acordo com a norma ASTM D 4807.....	46
3.3.5.1	Avaliação da influência do vácuo para a filtração da norma ASTM D4807.....	47
3.3.5.2	Avaliação da temperatura na influência da norma ASTM D4807.....	47
3.3.5.3	Avaliação da agitação durante a aplicação da norma ASTM D4807.....	47
3.3.5.4	Alteração do solvente utilizado na norma ASTM D4807.....	48

3.3.5.5	Avaliação da influência da porosidade da membrana para na quantidade das espécies salinas retidas.....	49
3.3.6	Método de solubilização.....	49
3.3.7	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	51
4.2	DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO, CLORETO, SÓDIO E SULFATO.....	53
4.3	Avaliação das condições experimentais da norma ASTM D4807	56
4.3.1	Avaliação da influência da temperatura da norma ASTM D4807.....	56
4.3.2	Avaliação da influência da agitação durante a aplicação da norma ASTM D4807.....	61
4.3.3	Avaliação da influência do vácuo para a filtração da norma ASTM D4807.....	62
4.3.4	Avaliação da influência dos solventes utilizados na norma ASTM D4807.....	63
4.3.4.1	Filtração utilizando xileno como solvente para a norma ASTM D4807.....	64
4.3.4.2	Filtração utilizando misturas de etanol com tolueno para a norma ASTM D4807.....	65
4.3.4.3	Filtração utilizando misturas de 1-Propanol com tolueno para a norma ASTM D4807.....	69
4.3.4.4	Filtração utilizando misturas de 1-Butanol com tolueno e 2-Butanol com tolueno para a norma ASTM D4807.....	73
4.3.5	Aplicação das diferentes misturas de solventes para demais amostras de petróleo.....	78
4.3.6	Solubilização das membranas após a filtração das diferentes misturas e determinação de Ca, Cl ⁻ , Na e SO ₄ ²⁻	81
5	CONCLUSÃO	85
6	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o petróleo é a principal fonte de energia petroquímica no mundo. O petróleo bruto é vendido sob a forma de subprodutos como gasolina, óleo diesel, combustível para aviação, óleos lubrificantes e outros produtos. Além do mais, pode ser convertido em buteno, butadieno, isopropeno e, ainda, é a base para plásticos e elastômeros (THOMAS, 2001).

A origem do petróleo mais aceita ocorre pela decomposição da matéria orgânica vegetal e animal, sob elevada temperatura e pressão. A sua composição varia de acordo com a origem e a formação, porém, é majoritariamente composto por hidrocarbonetos, enxofre, oxigênio e metais (TISSOT e WELTE, 1984 ;SPEIGHT, 2001 ;THOMAS, 2001).

Durante a prospecção do petróleo é possível que ocorra a incorporação de água e sais no óleo, ocorrendo a formação de emulsões. Geralmente, as emulsões mais encontradas são de água no óleo (A/O) ou de óleo na água (O/A). Os sais, quando presentes, podem estar incorporados na água ou serem provenientes da rocha geradora. Assim, acabam desempenhando o papel de emulsificantes naturais, formando uma barreira eletrostática entre o meio dispersante e meio disperso, evitando a coalescência das gotas de água. Entretanto, a formação da emulsão não é favorável para o processo, em virtude de aumento do consumo de energia, aumento do custo de processamento e transporte, além, de ocorrer a geração de vapor de água que causa a corrosão e incrustação nas torres de destilação (LEE, 1999 ;SPEIGHT, 2001 ;KOKAL, 2005 ;BRASIL, ARAÚJO e MOLINA, 2011).

Além da água incorporada, pode ocorrer a incorporação de compostos inorgânicos, tais como sais (carbonatos, sulfatos e cloretos) e areia (LEE, 1999 ;SULLIVAN e KILPATRICK, 2002), que são os principais responsáveis pela corrosão e incrustações nas torres de destilação e trocadores de calor. Desta forma, a concentração de sais deve ser reduzida a níveis inferiores a 5 mg L⁻¹ para minimizar os efeitos deletérios no processo de refino do petróleo (SPEIGHT, 2001 ;MORIGAKI *et al.*, 2010).

A determinação do teor de sedimentos em amostras de petróleo é realizada conforme a norma ASTM D4807, que consiste na solubilização de petróleo em tolueno e posterior filtração utilizando uma membrana de nylon de

0,45 μm . O teor de sedimentos é calculado em função da diferença da massa inicial e final da membrana, considerando a massa de petróleo pesada. A norma, considera sedimentos qualquer sólido insolúvel em tolueno que fique retido na membrana de 0,45 μm (ASTM, 2005). Trabalhos reportados na literatura mostram que as condições utilizadas na norma podem induzir a cristalização e a formação de espécies salinas que são retidas na membrana (CLOUD *et al.*, 2007; CLOUD *et al.*, 2010). Segundo relatos de técnicos do CENPES/PETROBRAS, este problema de cristalização induzida pela norma ASTM D4807 parece ser mais acentuada para algumas amostras de petróleos provenientes da camada pré-sal que podem apresentar concentrações de sal da ordem 240 g L⁻¹ de sal. Enders e colaboradores mostraram que a utilização de misturas de solventes, contendo iso-propanol, tolueno e água, reduzem significativamente a quantidade de sólidos retidos na superfície da membrana em decorrência do aumento da solubilidade das espécies salinas nestas misturas (ENDERS *et al.*, 2020). Além disso, com a utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e diferentes detectores (elétrons secundários e EDS) foi possível verificar que estas misturas contendo diferentes solventes produzem cristais com diferentes formatos, com destaque especial para as esferas salinas constituídas por agregados de cubos formados por Na e Cl (ENDERS *et al.*, 2020).

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência das condições experimentais da norma ASTM D4807 na quantidade e nas características dos sólidos retidos na superfície da membrana de nylon. As variáveis investigadas foram a temperatura, o emprego da agitação magnética e níveis de vácuo aplicados durante a filtração. Além disso, também foi avaliada a influência de diferentes misturas de solventes na quantidade de sólidos e características dos sais retidos na superfície da membrana. Diferentes técnicas analíticas, tais como a microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e cromatografia de íons, foram utilizadas neste trabalho para a caracterização elementar dos sólidos retidos nas membranas obtidas com as diferentes misturas de solventes.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HISTÓRIA DO PETRÓLEO

No ano de 1859 foi feito o primeiro relato sobre a descoberta de petróleo no mundo, permitindo a substituição do óleo de baleia por querosene, utilizado para a iluminação. E a produção de gasolina para os motores movidos a combustão interna (MAURO, 2013; BRASIL, 2011; FARAH, 2012).

Somente no ano de 1939 foi realizada a primeira descoberta de acumulação de petróleo em solo brasileiro, em Lobato, no Recôncavo Baiano. Apesar de várias descobertas de petróleo no nordeste brasileiro, estas ainda não eram suficientes para diminuir a exportação deste produto. Somente nos anos de 1974 a 1976, ocorreram descobertas de petróleo na Bacia de Campos, a qual, permitiu que o Brasil produzisse quantidades volumosas de óleo. Posteriormente, houveram descobertas de óleo relacionadas aos campos de Pargo, Badejo, Morado e Enchova em águas profundas (90 a 383 metros). No ano de 2006, a produção de petróleo passou a cobrir as necessidades do consumo nacional de petróleo, alcançando-se a autossuficiência, com a descoberta da bacia de Santos. A bacia de Santos é considerada uma das maiores reservas de petróleo brasileiro, localizada na camada geológica do pré-sal (MAURO, 2013; BRASIL, 2011; FARAH, 2012). Dos dez poços com maior produção de petróleo, nove estão localizados na bacia de Santos, que está localizada na região sudeste do país, abrangendo os litorais dos estados de Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Rio de Janeiro (PETROBRAS, 2018).

A formação do petróleo do pré-sal ocorreu a mais de 150 milhões de anos, devido a separação dos continentes americano e africano. Devido a isto, houve a formação de depressões, formadas por rochas geradoras e a consequente deposição de matéria orgânica. Com o distanciamento dos continentes, tais depósitos foram sendo cobertos pela água do mar o que permitiu a formação de uma camada de sal, sobre o depósito de matéria orgânica o que acabou auxiliando no processo de conversão da matéria orgânica em petróleo e gás natural (PETROBRAS, 2018).

A descoberta do pré-sal está entre as mais importantes, em virtude de seu elevado valor comercial, sendo classificado como um óleo leve de elevada

qualidade. A área deste óleo está situada no litoral entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, tendo aproximadamente 800 km de comprimento com profundidades de 1.200 a 2.000 metros de lâmina d' água, além de 4.000 a 6.000 de lâmina de profundidade de subsolo. A descoberta do petróleo do pré-sal trouxe inúmeros desafios, como a exploração de óleo a elevadas distancias da costa brasileira, exploração de óleo após a cama de sal, acarretando no desenvolvimento de novas matérias (CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2009).

Atualmente, o Brasil é considerado um grande produtor de petróleo no cenário mundial. No ano de 2019, a produção total de petróleo foi de 1,018 bilhão de barris, superior ao volume produzido em 2018. Destes, o pré-sal produziu 634 milhões de barris de petróleo no ano de 2019, equivalente a, aproximadamente 62% da produção total de petróleo no país. Entretanto, no ano de 2021, houve uma queda na produção de petróleo de 1,2%. No atual cenário, o Brasil ocupa a 10ª posição no ranking de produção global de petróleo (ANP, 2020).

2.2 PETRÓLEO

O petróleo ou óleo cru, etimologicamente, significa: “óleo de pedra ou óleo mineral”. Porém, existem outras definições, como a da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), por exemplo, que, por meio da norma D4175-09a (2010), o define como: “uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente em hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e outros elementos” (ASTM, 2018). Além do mais, o petróleo é formado por água, matérias inorgânicos e gases (TISSOT e WELTE, 1984 ;SPEIGHT, 2001).

Segundo Speight (2001), a composição elementar média do petróleo consiste em: carbono (83,0 a 87,0%), hidrogênio (11,0 a 14,0%), enxofre (0,06 a 8,0%), nitrogênio (0,11 a 1,7%), oxigênio (0,5%) e metais (0,3%). Entretanto, esta composição varia de acordo com as condições ao qual o petróleo foi submetido, como temperatura, pressão e região de formação. (TISSOT e WELTE, 1984 ;SPEIGHT, 2001 ;THOMAS, 2001 ;SPEIGHT, 2006).

Sendo assim, a origem do óleo cru ocorre através da decomposição da matéria orgânica vegetal e animal, sob ação da temperatura e pressão, há milhares de anos, sendo depositado no interior de rochas e reservatórios no fundo de mares e lagos (TISSOT e WELTE, 1984 ;SPEIGHT, 2001 ;THOMAS, 2001 ;FARAH, 2005 ;SPEIGHT, 2006 ;BRASIL, ARAÚJO e MOLINA, 2011).

A prospecção do petróleo é realizada a partir da perfuração do solo, que pode variar de 2000 metros a até mais que 4000 metros de profundidade. Com a perfuração inicial, são obtidas informações sobre a produtividade do poço e com isso, é inserida a coluna de produção para escoar o fluido produzido para a superfície. Após a perfuração é introduzido um conjunto de tubos até a camada produtiva onde é ligada a coluna na superfície por conexões e válvulas, chamada árvore de natal. Para que o petróleo escoe até a superfície é necessário promover o efeito “pistonamento”, fazendo com que o petróleo vença a camada hidrostática da lama. Caso não consiga vencer a barreira, podem ser utilizadas bombas mecânicas para auxiliar ou ser realizada a injeção de um gás sob pressão entre a coluna e o conjunto de tubos de produção (SPEIGHT, 2001 ;FARAH, 2005 ;SPEIGHT, 2006 ;BRASIL, ARAÚJO e MOLINA, 2011).

Quando chega a superfície o petróleo pode ser classificado de acordo com as suas características físico-químicas, tais como API°, densidade, viscosidade, ponto de fluidez, pressão de vapor Reid entre outros. Entretanto, uma das propriedades mais importantes é a densidade, segundo o American Petroleum Institute (API°), calculada conforme a Fórmula 01. O API° é utilizado como indicador do teor de frações leves, intermediárias ou pesadas no petróleo. Assim, quando o petróleo apresenta um API° superior a 40 é denominado extraleve, 40 a 33 leve, 33 a 27 médio, 27 a 19 pesado, 19 a 15 extrapesado e menor que 15 asfáltico. O petróleo, em função do seu API° pode ser considerado de maior ou menor valor comercial. Assim o petróleo leve e extraleve possuem um maior valor comercial (SPEIGHT, 2001 ;FARAH, 2005 ;BRASIL, ARAÚJO e MOLINA, 2011).

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

Fórmula 01

Além de tais classificações, o petróleo ainda pode ser classificado em função de características químicas, tais como composição (hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), pela presença de heteroátomos na cadeia (metais, enxofre e nitrogênio) e teores de água e sedimentos. É importante destacar que a presença de água no petróleo deve-se a formação de emulsões de água no óleo ou de óleo na água durante o processo de prospecção do mesmo.

2.3 EMULSÕES, SAIS E SEDIMENTOS

A emulsão é definida como uma dispersão coloidal de um líquido no outro, onde os dois apresentam uma certa imiscibilidade. Além do mais, a água extraída com o petróleo pode ser classificada como água incorporada na forma de gotas e a água livre, que posteriormente devem ser separadas no processamento primário do petróleo. Assim, emulsões de petróleo podem ser caracterizadas por possuir uma alta viscosidade e densidade superiores que o óleo de origem (SPEIGHT, 2001).

As emulsões geralmente são formadas durante a etapa de prospecção do petróleo, na qual há a presença de água (água de formação) e sais inorgânicos provenientes da rocha geradora. A incorporação de água no óleo ocorre devido ao cisalhamento e pelas espécies surfactantes existentes no óleo, que formam uma barreira física que impede a coalescência das gotas (BATISTA, 2010; MAIA, 2012). É importante ressaltar que, ao final do processo de extração do petróleo do poço, ocorre uma maior incorporação de água no óleo e com isso, quando esta incorporação de água é muito elevada, é necessária a verificação da viabilidade econômica do produto (BATISTA, 2010; MAIA, 2012).

As emulsões de água em óleo (A/O) possuem como meio disperso a fase aquosa (menor quantidade) e óleo é o meio dispersante (maior quantidade). Da mesma forma, são encontradas emulsões de óleo em água (O/A), na qual o óleo é o meio disperso e a fase aquosa o meio dispersante. Ainda são encontradas emulsões múltiplas do tipo água-em-óleo-em-água (A/O/A) ou óleo-em-água-em-óleo (O/A/O). Em um trabalho publicado por Kokal et.al relata que as emulsões de água em óleo (A/O) são mais comuns nas refinarias (KOKAL, 2005). Estas podem ainda ser classificadas em emulsões estáveis e

instáveis. As emulsões são consideradas estáveis quando não ocorre a coalescência de suas gotículas de água, ao passo que nas emulsões instáveis, as gotas de água coalescem rapidamente. O tamanho das gotículas de água (estabilidade cinética) e a presença de emulsificantes podem influenciar na estabilidade das emulsões(KOKAL, 2005).

A estabilização das emulsões de água no óleo podem ser intensificadas pela presença de materiais iônicos adsorvidos, partículas sólidas, frações e surfactantes presentes no petróleo bruto (LEE, 1999 ;SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). Os materiais iônicos podem aumentar ou diminuir a tensão superficial, ajudando na estabilização da emulsão pela criação de uma barreira eletrostática entre o meio dispersante e meio disperso (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). As partículas sólidas (asfaltenos e resinas na forma particulada) podem favorecer a estabilização das emulsões, promovendo uma barreira física entre as gotas de água e a fase dispersa. Os asfaltenos são compostos de elevado peso molecular e alta polaridade, que precipitam no petróleo bruto na presença de hidrocarbonetos líquidos com baixa temperatura de ebulição (heptano e pentano) e são solúveis em benzeno e tolueno (GOUAL, 2002; KHVOSTICHENKO, 2009). Em contrapartida, as resinas são solúveis em pentano e insolúveis em metanol e as ceras são alcanos de elevado peso molecular (KHVOSTICHENKO, 2009; ANDERSEN, 2001).

A água emulsionada livre pode acarretar problemas no beneficiamento do petróleo, tais como aumento do custo de processamento e transporte, além da necessidade de alterações na temperatura e pressão do sistema, gerando vapor de água e assim causando corrosões ou incrustações. Ademais, emulsões de água em óleo (A/O), possuem viscosidade maior que o petróleo bruto, acarretando uma maior mais consumo de energia para beneficiamento do petróleo (SPEIGHT, 2001; MAIA, 2012; DJUVE, 2001).

Além dos problemas relatados anteriormente, há também a possibilidade da presença materiais inorgânicos, tais como sais e areia associados à fase aquosa que devem ser separados do petróleo (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

Os teores de sais encontrados são variáveis, geralmente estão associadas com as condições do reservatório e a produção do petróleo. Os principais sais geralmente encontrados estão na forma de cloretos, carbonatos

e sulfatos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Estes sais podem causar problemas, para a produção sendo aceitável o total de 570 mg L⁻¹ e nas refinarias 285 mg L⁻¹. Todavia, para reduzir os teores salinos, o petróleo é submetido ao processo de desidratação/dessalgação antes de ser transportado para campos produtores. No campo produtor, o petróleo passa por outro processo de dessalgação, a fim de possuir teor inferior a 5 mg L⁻¹ (SPEIGHT, 2001 ;MORIGAKI et al., 2010). O processo de dessalgação consiste no aquecimento do petróleo, injeção de uma corrente de água e homogeneização, a fim de provocar o contato da água com os sedimentos. Posteriormente, com auxílio de dois eletrodos metálicos é aplicado um campo elétrico de alta voltagem, deste modo ocorre a coalescência das gotas de água juntamente com os sedimentos (SPEIGHT, 2001 ;MORIGAKI et al., 2010).

Estas altas quantidades de sais presentes no óleo bruto são provenientes da camada do pré-sal. As quais, possuem algumas particularidades quando comparados aos petróleos que eram extraídos da camada do pós-sal. O petróleo proveniente do pré-sal é caracterizado por conter menores proporções das frações pesadas, ricas em asfaltenos e resinas, contudo, tais petróleos apresentam elevadas concentrações de sais (240 g L⁻¹), as quais diferem quanto à diversidade das espécies salinas que o compõe. Os petróleos do pós-sal são caracterizados por possuírem em torno de 70 g L⁻¹ de sais (ANTES et al., 2013; PETROBRAS, 2018).

A presença de sais pode causar a corrosão (proveniente do cloreto) e incrustações (sulfatos e carbonatos) durante o processo de refino. A primeira, ocorre quando o cloreto de cálcio ou magnésio dissolvidos em água sob ação de calor forma ácido clorídrico, que em contato com topos de torres de destilação, ocasiona a corrosão, redução de vasos e tubos de calor. A presença de sais de sódio afeta o produto final e diminui a vida útil de catalisadores. Ademais, na presença de H₂S e mercaptanas ocasiona em uma ação corrosiva acentuada, no qual (BRYERS, 1996) pode ocorrer a chamada corrosão a baixa temperatura (T<100°C) provenientes de gases dissolvidos de HCl e H₂S ou sais dissolvidos de NaCl, Na₂SO₄, água e amônia. Corrosão a alta temperatura (T>200°C), geralmente a corrosão devido a presença de ácido naftênico e oxigênio. Além da corrosão intermediária (100°C <T < 200°C) que pode ocorrer pela presença de eletrólitos (GROYSMAN, 2017). A fim de verificar possíveis

processos de corrosão, são necessários métodos para a identificação dos sais presentes no petróleo.

2.4 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE SEDIMENTOS E ESPÉCIES SALINAS PRESENTES NO PETRÓLEO

De acordo com a ASTM D4807, sedimento consiste em qualquer partícula retida sobre a superfície da membrana de 0,45 μm durante a filtração a quente com tolueno (ASTM, 2005). É importante mencionar, a dificuldade de aplicação da norma ASTM D4807 para as amostras de petróleo do pré-sal, em virtude da alta quantidade de sais presentes que acabam cristalizando durante a filtração com tolueno (ASTM, 2005 ;PETROBRAS, 2018). Geralmente, para amostras de petróleo com baixo teor salino, as principais espécies salinas retidas na membrana de 0,45 μm são constituídas por silicatos, argila e demais compostos insolúveis.

Uma das formas para caracterizar as espécies salinas presentes nas emulsões de petróleo é mediante a utilização da norma ASTM D4807 que consiste na solubilização da amostra de óleo para a verificação da quantidade de sedimentos presentes no óleo. De acordo com a norma, é necessário realizar a pesagem de 10 g de petróleo e solubilizá-lo em 100 mL de tolueno a quente (90 °C). Posteriormente, é realizada a filtração dessa mistura a -80 kPa em uma membrana com porosidade de 0,45 μm . Essa membrana, deve ser seca em estufa a 105 °C durante 15 min, armazenada em um dessecador e pesada antes e após o processo de filtração. O teor de sedimentos no petróleo é calculado levando em consideração as massas iniciais e final da membrana, bem como a massa de petróleo utilizada no ensaio. É importante mencionar, que o limite máximo de concentração de sedimentos adequado a aplicação desta norma é de 0,15% (m/m) (ASTM, 2005).

Deste modo acredita-se que a norma ASTM D4807 pode induzir a solubilização ou cristalização dos sedimentos ou sais presentes no petróleo. A cristalização é definida como um processo em que átomos ou moléculas se organizam em uma estrutura de cristais rígida e bem definida para minimizar seu estado energético. (LEWIS, et al., 2015)

A ocorrência de cristais ocorre quando há uma concentração de um soluto atinge o máximo, ocorrendo a supersaturação. Deste modo, ocorre o processo de nucleação podendo ser classificada em nucleação primária e/ou secundária. A nucleação primária o cristal é formado de forma espontânea devido a uma solução. Íons em solução colidem ao acaso devido ao movimento browniano, formando clusters. Quando o cluster atinge um tamanho crítico passa a ser chamado de núcleo. A nucleação secundária ocorre devido a presença de cristais ou fragmentos de um cristal mãe. O crescimento do cristal e o aumento do comprimento do cristal é característico de acordo com o depósito do soluto na solução (LEWIS et al., 2015).

A diversas formas de cristalização: cristalização com circulação forçada de ar (evaporação, secagem ou resfriamento), soluções supersaturadas e através da adição de anti-solventes. A cristalização anti-solvente consiste em um soluto inicialmente dissolvido em um solvente primário, onde, ocorre a cristalização via adição de outro solvente no qual o soluto é relativamente insolúvel. Os produtos deste tipo de cristalização apresentam-se como cristais pequenos e aglomerados (LEWIS et al., 2015).

Em uma adaptação proposta por Scheideider e colaboradores, a norma ASTM D4807 foi utilizada para o isolamento das espécies salinas presentes nas emulsões de petróleo e subsequente solubilização das espécies salinas e determinação das abundâncias isotópicas. Na primeira etapa que consiste na filtração das emulsões de petróleo, procedeu-se conforme recomendado pela norma ASTM D4807. Subsequentemente, a membrana foi solubilizada em água e procedeu-se a determinação das concentrações totais de Mg, Sr e Pb, bem como a abundância isotópica destes elementos. Não foram observadas diferenças significativas entre as concentrações de Mg e Sr, quando comparados os resultados obtidos utilizando a norma ASTM D4807 e a digestão por via úmida. Entretanto, o método de solubilização não é considerado adequado para a retenção de Pb. Autores acreditam que o Pb possivelmente está na forma de complexo e não como fração inorgânica, assim não permanecendo retido na membrana de nylon. Os autores também ressaltaram algumas vantagens, frente a métodos de digestão, como a possibilidade de processar uma massa de amostra mais elevada (10 g) frente a digestão ácida (0,5 g), sendo de suma importância para elementos presentes

em baixas concentrações em amostras de óleo bruto (SCHNEIDER HENN et al., 2021).

A *American Society for Testing and Materials* também propõe diversas normas para a determinação de espécies salinas presentes no petróleo. Neste sentido as principais normas utilizadas para a determinação de cloreto em emulsões de petróleo são as normas ASTM 6470 e ASTM D3230 (ASTM, 2004, 2015). A primeira, realiza a extração dos sais presentes no óleo utilizando uma mistura composta de xileno, água, acetona e álcool sob agitação com temperatura de 65 °C. Após a separação da fase aquosa, está é analisada por uma titulação potenciométrica com uma solução de AgNO₃. Outra possibilidade, é a utilização da ASTM D3230 que realiza a medida da condutividade (referente a cloreto de sódio, magnésio e cálcio) de uma mistura composta do óleo, xileno, álcool e água. Ambos os métodos apresentam como desvantagens o uso de solventes tóxicos para a extração, limites de quantificação da ordem de mg kg⁻¹ que muitas vezes não atendem às exigências das refinarias (ASTM, 2004, 2015).

Embora existam métodos oficiais para a determinação de espécies salinas no petróleo, tem-se desenvolvido métodos alternativos buscando uma redução do uso de reagentes nocivos e no tempo de análise. O método de preparo é necessário para tornar a amostra adequada para posterior determinação, reduzindo principalmente as interferências causadas pela matriz. Os métodos alternativos trazem uma série de vantagens frente aos oficiais, tais como menores limites de detecção, menores quantidades de solventes, redução do tempo de análise, além da possibilidade da utilização de energias alternativas como a radiação micro-ondas. Para a posterior determinação de sais em petróleo, podem ser utilizados os métodos de preparo, como a piroidrólise, extração assistida por micro-ondas (MW-AE) e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) (FLORES, 2014 ;KRUG e ROCHA, 2016).

A piroidrólise é utilizada como método de preparo para amostras majoritariamente inorgânicas, entretanto, pode ser empregada para matrizes orgânicas. Este método consiste em uma reação de hidrólise em altas temperaturas resultando na formação de compostos voláteis que são quantificados por diferentes espécies salinas. No caso do cloro a espécie volátil

formada é o HCl. A reação de hidrólise ocorre pela passagem de vapor d'água, sendo os produtos formados carregados com auxílio de um gás carreador. Após, são condensados e absorvidos em um frasco coletor contendo uma solução absorvedora apropriada (KRUG e ROCHA, 2016). Antes *et.al.* (2011) utilizaram a piroidrólise como método de preparo de amostras para petróleo pesados para a determinação de cloreto utilizando a cromatografia iônica, espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) equipado com cela de reação. Os autores relatam a utilização de massas de 50-500 mg de petróleo, 200 µL de HNO₃ misturado com a amostra, tempo de reação de 10 minutos, e temperatura do forno de 1000 °C e solução absorvedora de 0,75 mol L⁻¹ de NaOH. Os limites de quantificação obtidos foram 4,5, 48 e 3,6 µg g⁻¹ para as técnicas de IC, ICP OES e ICP-MS, respectivamente (ANTES *et al.*, 2011).

Outro método que foi utilizado para a determinação de cloreto é a combustão iniciada por micro-ondas, aplicada para uma gama de amostras, incluindo o petróleo. O método consiste na interação da radiação micro-ondas com o iniciador de combustão e um papel filtro, seguida pela combustão da amostra. Os analitos em fase gasosa são absorvidos por uma solução absorvedora (FLORES, 2014 ;KRUG e ROCHA, 2016). Pereira. *et.al.* (2009) realizou a combustão de petróleo extrapesado e posterior determinação de Cl e S por ICP OES, utilizando 500 mg de petróleo, 50 µL de NH₄NO₃ (6 mol L⁻¹) como iniciador de combustão, 20 bar de O₂, 9 mmol⁻¹ de H₂O₂ ou 25 mmol⁻¹ (NH₄)₂CO₃ de solução absorvedora. Os limites de detecção para a técnica de ICP OES e IC foram de 12 e 1,2 µg g⁻¹ para Cl e 5 e 8 µg g⁻¹ para S (PEREIRA *et al.*, 2009).

Para a determinação de Cl as técnicas mais utilizadas são a ICP OES, ICP-MS, IC, titulação potenciométrica e técnicas de análise direta, tais como a espectroscopia de raios-X e espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua (HR-CS GF AAS).

A cromatografia iônica é definida como um método físico-químico de separação, ao qual é baseado em uma reação entre um íon de uma solução (fase móvel) e uma substância sólida contendo um ou mais grupos funcionais (fase estacionária). O mecanismo mais comum de separação da cromatografia de íons, é a troca iônica, baseada na atração eletrostática entre os íons da fase

móvel e a fase estacionária. Para a determinação de cloreto é utilizada a uma fase estacionária com grupos funcionais carregados positivamente, tais como sais de amônio quaternário. O detector de condutividade elétrica é mais utilizado para a determinação de cloreto, e geralmente é necessário o uso de supressoras químicas e eletrolíticas, que reduzem a condutividade dos eletrólitos aumentando a sensibilidade na detecção do analito. Dentre os principais avanços na cromatografia de íons nos últimos anos, destacam-se a eletrogeração do eluente, utilização de colunas com menor diâmetro interno (*microbore*) e possibilidade da utilização da detecção com espectrometria de massas. Os principais benefícios advindos destes avanços na cromatografia de íons são a possibilidade de eluição por gradiente de forma mais simples melhor seletividade e sensibilidade nas análises por cromatografia de íons (WEISS, 2004 ;METROHM, 2006 ;HADDAD, NESTERENKO e BUCHBERGER, 2008).

Outras técnicas que podem ser utilizadas para a quantificação de cloreto são a ICP-MS e ICP OES que apresentam limitações na determinação desse analito, em virtude do elevado potencial de ionização do elemento (12,97 eV) e linhas de emissão localizadas no baixo vácuo (abaixo de 200 nm), respectivamente (GINÉ, 1998 ;MONTASER, 1998). Na determinação de Cl por ICP-MS observam-se, além da baixa sensibilidade relacionada ao elevado potencial de ionização, observam-se interferências espectrais causadas por espécies poliatômicas, que podem ser minimizadas com a utilização de cela de colisão/reação acoplada (GINÉ, 1998 ;MONTASER, 1998). Para a determinação de Cl por ICP OES, uma das principais limitações está relacionada à absorção da radiação pelo oxigênio e vapor de água em comprimentos de onda abaixo de 200 nm. Entretanto, para evitar tais interferências tem-se utilizado espectrômetros de emissão óptica sistemas evacuados ou purgados com gás inerte que permitem a detecção do cloro com linhas de emissão próximas a 130 nm (HOW e JONES, 2006; MELLO, 2013).

Além do mais, pode ser utilizada a técnica de análise direta como a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua (HR-CS GF AAS). A técnica apresenta como vantagens a análise direta, minimizando o risco contaminação proveniente do manuseio e preparo da amostra. Para que a radiação seja absorvida, o Cl deve reagir com outro elemento formando uma molécula diatômica. As moléculas mais utilizadas,

relatadas na literatura para a determinação de Cl são AlCl e InCl. Pereira et. al. (2015) realizaram a determinação de Cl em amostras biológicas com a molécula de SrCl, Bechelin *et.al.* (2017) realizaram a determinação de Cl em cimento pela formação da molécula de CaCl. Oliveira e colaboradores, por sua vez, realizaram a determinação de Cl em emulsões de petróleo através da molécula de MgCl utilizando a técnica de HR-CS-MA (PEREIRA et al., 2014 ;PEREIRA et al., 2015 ;BECHLIN, FERREIRA e NETO, 2017 ;OLIVEIRA et al., 2018). Enders et.al.(2016) realizou a determinação de Cl em amostras de petróleo através da formação das moléculas de AlCl, InCl e SrCl, utilizando massas de amostra da ordem de 1,5 mg com a calibração utilizando soluções aquosas. Os autores, obtiveram LODs de 1,4 mg kg⁻¹ para AlCl, 0,5 mg kg⁻¹ para SrCl e 2,3 mg kg⁻¹ para InCl, assim, demonstrando que o método é apropriado para a determinação de Cl em baixas concentrações. Para a verificação da exatidão do método, foi utilizado um material de referência certificado (CRM) NIST 1634c, no qual resultado obtido não apresentou diferença significativa quando comparado com o valor certificado. Além do mais, os resultados obtidos pelo método proposto não apresentaram diferenças significativas quando comparados com o método de MIC, extração com micro-ondas, ASTM D6470-99 e análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) (ENDERS et al., 2016).

Outra técnica utilizada é a espectrometria de fluorescência raios-X, com a qual, Doyle et.al. (2011) realizaram determinações de Cl em petróleo. Foram utilizados padrões aquosos de NaCl para a curva de calibração e as amostras de petróleo foram diluídas em óleo mineral com uma a resposta linear na faixa de 8 a 100 µg g⁻¹. O limite de quantificação foi de 26 µg g⁻¹ para Cl e não se observaram diferenças significativas entre os resultados do método proposto e os resultados obtidos utilizando a titulação potenciométrica após a extração do cloreto. Da mesma forma, não se observou diferença significativa entre o valor obtido com o método proposto e o valor certificado do material de referência (SRM NIST 1634c) (DOYLE et al., 2011).

Outro problema relacionado a constituição do petróleo é a presença de metais alcalinos ou alcalinos terrosos que podem e causar problemas nos processos de refino, como corrosão, desativação de catalisadores além de contaminação ambiental. Sabidamente, alguns destes metais podem estar

associados ao processo de hidrólise com a produção de ácido clorídrico (GRAY, EATON e LE, 2008). Para a determinação desses metais é necessário um método de preparo de amostra, na qual, geralmente, é realizada a digestão do petróleo com HNO_3 que promove a oxidação da matriz orgânica. Deve-se tomar o cuidado para minimizar a contaminação dos digeridos, proveniente dos reagentes e do ambiente em que é realizada a digestão, pois alguns destes metais podem estar em concentrações significativas em reagentes e frascos utilizados no preparo das amostras (FLORES, 2014 ;KRUG e ROCHA, 2016). Para a quantificação de metais alcalinos e alcalinos terrosos podem ser utilizadas as técnicas como ICP OES, ICP-MS, FAAS e GFAAS com limites de detecção apropriados para a análise de emulsões de petróleo. De qualquer forma, a ICP OES é técnica preferida para a determinação dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, em função do seu caráter multi-elementar, limites de detecção apropriados e menor possibilidade de interferência da determinação destes elementos.

Enders e colaboradores, realizaram a digestão ácida de petróleos da camada do pré-sal, utilizando um sistema de alta pressão com câmara única de reação (SRC-UltraWave), para a determinação de metais alcalinos e alcalinos terrosos. O sistema de alta pressão para a digestão apresenta algumas vantagens como uma alta temperatura de até 270°C e pressões de 160 bar. A digestão foi realizada com 500 mg de óleo cru, 6 mL de HNO_3 durante 50 min. Entretanto, foi necessária uma pré-digestão em banho maria para a oxidação de frações pesadas presentes no óleo (ENDERS et al., 2020).

Outra estratégia desenvolvida por Trevelin *et. al* (2016), foi a extração induzida por quebra de emulsão para a preparação de amostras de petróleo bruto. Tendo como vantagens, baixo custo operacional, simplicidade, eliminação da matriz orgânica, possibilidade de obter um extrato aquoso límpido em uma única etapa de extração. O método consiste no aquecimento do petróleo bruto a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ por 5 min e posteriormente homogeneização manual. Os autores utilizaram 200 mg de amostra de óleo em um frasco de polipropileno de 15 mL e adicionaram 1mL de xileno. Como surfactante, foi utilizado o Triton X 100 em solução de HNO_3 10%. A mistura foi mantida em banho ultrassônico durante 25 min e posteriormente realizada a diluição com 10 mL de água purificada. Subsequentemente, foi realizada a agitação durante

2 min e ocorreu a formação de uma emulsão de óleo/ água, e posteriormente, a quebra da emulsão em banho maria a 80 ± 22 °C. Desta forma, foi possível a obtenção de 2 fases *i)* fase orgânica, contendo o óleo e o solvente e *ii)* a fase aquosa, contendo os metais extraídos. Ademais, autores ressaltam a importância da extração em meio ácido a qual estabiliza as espécies inorgânicas em meio aquoso, evitando a sua precipitação ou absorção das paredes do frasco. Os elementos Ba, Ca, Mg e Na são facilmente extraídos para o meio aquoso pois estão presentes no óleo cru na forma de espécies salinas, como cloretos carbonatos e sulfatos (TREVELIN et al., 2016).

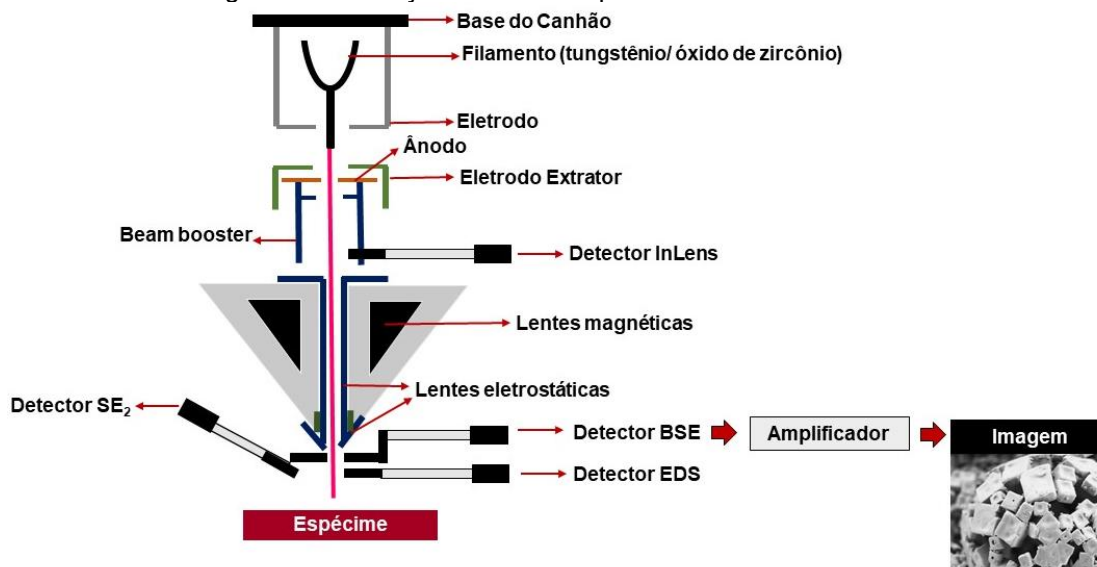
Desta forma, foram apresentados diversos métodos de preparo de amostras e técnicas para a determinação de elementos de espécies de cloreto e associadas a metais alcalinos e alcalinos terrosos. Ademais, a seguir será abordada uma técnica de caracterização de tais espécies e a verificação da morfologia das espécies presentes em emulsões de petróleo.

2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA A CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES SALINAS PRESENTES NO PETRÓLEO

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para a caracterização de diversos materiais, desde ligas metálicas, polímeros, compósitos, cerâmicas, vidros, amostras biológicas, dentre outras, pois é uma técnica que permite a análise com uma alta resolução com ampliações da ordem de até 400.000 vezes e é capaz de captar detalhes da ordem de 1 nm (MANNHEIMER, 2002 ;ZEISS, 2005).

A técnica baseia-se na interação de um feixe de elétrons com a amostra com a produção de elétrons do tipo secundários, retroespalhados, auger, raios-X e fótons. Tais partículas formadas pela interação do feixe de elétrons com a amostra trazem informações de composição, topografia de superfície e cristalografia (MANNHEIMER, 2002 ;ZEISS, 2005 ;JÚNIOR, 2007 ;WILLIAMS e CARTER, 2009 ;BELL e MORRIS, 2010). Na Figura 01, está demonstrado o desenho de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 01- Ilustração do microscópio eletrônico de varredura.



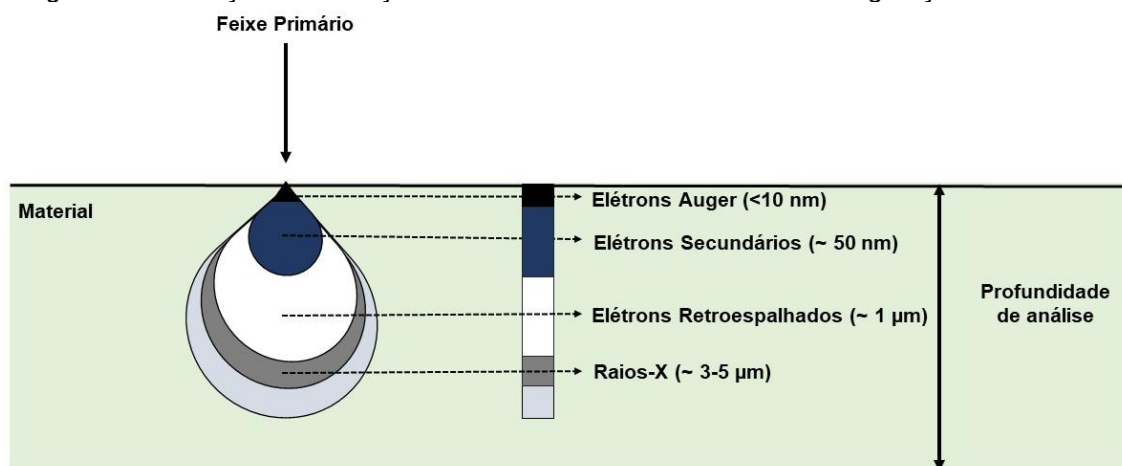
Fonte: (adaptado de Manual for SUPRA (VP) and ULTRA Scanning Eletron microcopes)

As principais fontes de elétrons utilizadas na MEV são a termoiônicas e a por emissão por campo (FEG). Em ambas as fontes, o emissor trabalha como um cátodo e focaliza os elétrons para um ânodo de potencial negativo. Estes materiais necessitam resistir a elevadas temperaturas. O principal filamento é o de tungstênio, aquecido pela passagem de corrente na qual os elétrons são emitidos, entretanto, apresenta baixa intensidade e brilho. Outro filamento, utilizado é o cristal de LaB₆, um material cerâmico, sendo uma fonte mais frágil, entretanto, fornece um brilho em uma ordem de grandeza superior. Recentemente, surgiu a emissão de elétrons a temperatura ambiente com um elevado campo elétrico, do inglês *field emission gun* (FEG), utilizando um monocristal de tungstênio (raio <100 nm). Para que ocorra emissão por campo, é necessário alto vácuo (10^{-9} Pa), uma superfície limpa e não pode ocorrer contaminação na superfície do filamento. Como vantagens, o FEG apresenta uma fonte muito menor e mais intensa, ocasionando em maior brilho e alta resolução, além da possibilidade de utilizar baixas energia (1 KeV) dos elétrons e uma boa estabilidade (MANNHEIMER, 2002 ;ZEISS, 2005 ;WILLIAMS e CARTER, 2009 ;BELL e MORRIS, 2010 ;GIRÃO, CAPUTO e FERRO, 2017).

O microscópio possui um canhão de elétrons, construído por um filamento que a partir de uma tensão aplicada entre o ânodo e o filamento, produz elétrons que são acelerados em direção a amostra. Após, a interação da

radiação com matéria, são gerados os sinais de elétrons secundários e retroespalhados. O volume de interação do feixe com a amostra depende da tensão de aceleração dos elétrons primários, do número atômico dos constituintes e do diâmetro do feixe (Figura 2). Os elétrons secundários produzem imagens com as informações sobre a topografia da amostra. Em contrapartida, os elétrons retroespalhados, classificados como elétrons de alta energia, produzem imagens com diferentes contrastes fornecendo informações sobre a composição elemental (MANNHEIMER, 2002 ;JÚNIOR, 2007 ;WILLIAMS e CARTER, 2009 ;BELL e MORRIS, 2010). Os fótons na região dos raios-X trazem informações qualitativas e quantitativas sobre a composição de regiões específicas da amostra. Estes são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é desacelerada. Quando elétrons de alta energia, atingem a amostra um elétron da camada mais interna é liberado na forma de fotoelétron, ocorrendo uma vacância nesta camada. Posteriormente, esta vacância é ocupada por um elétron de uma camada mais externa, liberando energia na forma de raios-X (GOLDSTEIN et al., 2003 ;GIRÃO, CAPUTO e FERRO, 2017).

Figura 02- Ilustração da interação do feixe de elétrons com a matéria e geração dos sinais.

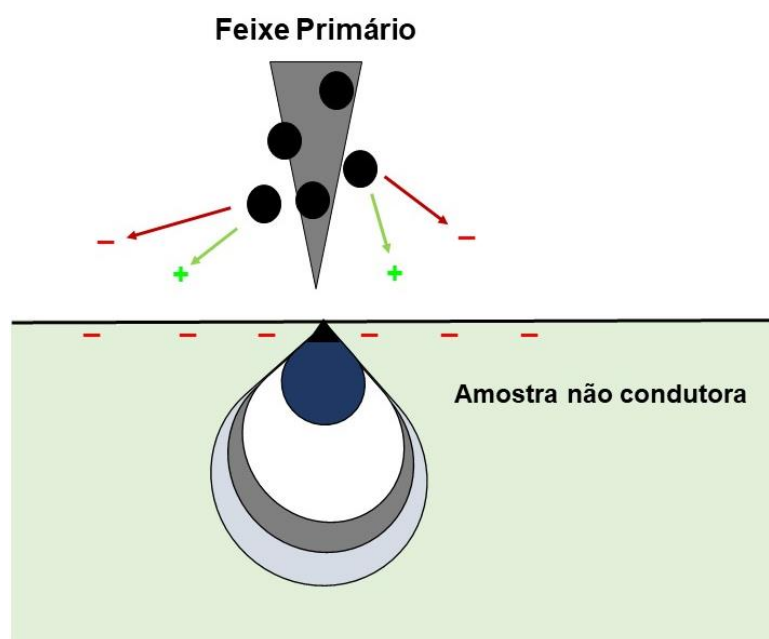


Fonte: (adaptado de Manual for SUPRA (VP) and ULTRA Scanning Eletron microcopes)

As amostras necessitam conduzir corrente elétrica para que ocorra interação com feixe de elétrons, caso contrário uma alternativa consiste no

recobrimento da amostra com carbono ou metal, evitando acúmulo de carga na superfície da amostra. Outra possibilidade, devido a alguns avanços na MEV é a possibilidade de inserção de nitrogênio na câmara do microscópio permitindo a análise de amostras não condutoras (modo de pressão variável, VPSE). No modo VPSE os elétrons interagem com o gás nitrogênio, antes da interação com a amostra, reduzindo a sua energia (ZEISS, 2005). Esta interação do elétron e com as moléculas de nitrogênio geram partículas positivas, assim balanceando o excesso de cargas negativas na superfície da amostra (ZEISS, 2005). (Figura 03)

Figura 03- Ilustração da interação do feixe de elétrons com a matéria no modo de pressão variável (VPSE).



Fonte: (adaptado de Manual for SUPRA (VP) and ULTRA Scanning Eletron microscopes)

São escassos os trabalhos na literatura que utilizam a MEV para a caracterização das emulsões de petróleo.

Trabalhos realizados por Cloud et al. (2007) e (2010), fizeram um estudo para a caracterização de emulsões, a partir da microscopia das espécies salinas isoladas utilizando a norma ASTM D4807. As membranas após filtração, foram recobertas com uma fina camada de grafite para a análise por MEV. O

modo de alto vácuo com tensões de excitação do feixe de elétrons de 20 keV foi utilizado com os detectores de elétrons secundários retroespalhados e de energia dispersiva com raios-X (ANTES et al; CLOUD et al, 2007; CLOUD et al., 2010). Sendo assim, foi possível analisar diferentes petróleos e identificar estruturas a presença de esferas salinas ocas formadas majoritariamente de cubos de NaCl (CLOUD et al, 2007; CLOUD et al., 2010).

Em alguns casos, identificou-se a também a presença de Ca, S, Si, Al e Fe. De acordo com os autores, a salinidade das emulsões parece estar relacionada com formação de esferas de salinas. Além disso, os autores sugerem que as condições experimentais utilizadas pela norma ASTM D4807 pode favorecer a formação de esferas (CLOUD et al., 2007).

Em um segundo trabalho de Cloud et al (2010) foi investigado com mais detalhe a composição das espécies salinas e esferas retidas na superfície da membrana de nylon. Para tanto foi utilizada a ferramenta de análise composicional a partir do mapeamento de sulfatos e carbonatos de destes elementos. Esta ferramenta foi utilizada para uma amostra de petróleo do norte da África que possuía uma alta concentração de esferas salinas. Após a análise composicional e EDS, constatou-se que as esferas salinas eram majoritariamente compostas de cubos de NaCl com menores concentrações de Ba, S, Ca e Sr. Os resultados não indicam que as esferas de sal possam estar relacionadas com a estabilidade das emulsões do petróleo (CLOUD et al., 2010).

Para investigar se as condições experimentais da norma ASTM D4807 podem interferir no isolamento das espécies salinas presentes nas emulsões de petróleo e na formação das esferas salinas. Enders et al (2020) investigara a influência da composição dos solventes utilizados na norma. Para o desenvolvimento do trabalho foram investigados o uso das seguintes misturas de solvente em substituição ao tolueno recomendado pela norma ASTM D 4807: *i*) mistura de tolueno+isopropanol (50%+50%) e *ii*) mistura de tolueno+isopropanol+água (50%+49,5%+0,5%). Além disso, foi proposta uma etapa de lavagem com água quente das espécies salinas retidas na superfície da membrana. Foram utilizadas amostras de petróleo com concentração de água variando de 0,42 a 8% e grau °API compreendido entre 26 a 29,2. As espécies salinas retidas na superfície das membranas foram analisadas por

MEV utilizando os detectores de elétrons secundários e EDS. A concentração dos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes nas emulsões de petróleo foram determinados por ICP OES após digestão por via úmida com ácido nítrico concentrado. Com a utilização da norma ASTM D4807 sem modificações foram identificadas diferentes morfologias de cristais das espécies salinas, além das esferas salinas reportadas por (CLOUD et al., 2010). Os principais elementos identificados nas espécies salinas foram Na, Cl, Ca, Ba, Fe, K, Mg, S, Si, e Sr. Para as três modificações sugeridas para a norma ASTM D4807 observou-se uma redução significativa na quantidade de espécies salinas retidas na membrana, provavelmente em função do aumento da solubilidade destes sais nas misturas de solventes investigadas. Os autores concluem que a mistura de solventes utilizada na norma ASTM D4807 exerce grande influência na quantidade e no tipo de espécies salinas retidas na superfície da membrana (ENDERS et al., 2020).

A fim de verificar a influência do tipo de solvente na forma e composição dos cristais das espécies salinas retidas na superfície da membrana de nylon, neste trabalho foram propostas diversas alterações na norma ASTM D4807, tais como a utilização de diferentes solventes, membranas de diferentes porosidades, níveis de vácuo e temperatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

O teor de água foi determinado por titulação Karl Fischer com um titulador automático (836 Titrand, Metrohm, Suíça) equipado com um eletrodo de platina (8.109.1306, Metrohm, Suíça) e um módulo de agitação (803 Ti Stand, Metrohm, Suíça). A determinação da densidade e o °API das amostras de petróleo foi feita utilizando um densímetro (DMA 4500, Anton Paar, Áustria) a 20 °C e utilizando 3 mL de amostra.

As digestões das amostras de petróleo foram realizadas em um forno de micro-ondas (modelo UltraWave, Milestone, Itália), que possui câmara única de reação feita de aço e revestida com frasco de PTFE. O sistema é equipado com 5 frascos de quartzo com capacidade individual de 40 mL, temperatura e pressão máxima de 300°C e 199 bar. A potência máxima do equipamento pode chegar a 1500 W e seu resfriamento é realizado através da passagem de um fluxo de água pelo sistema. A cavidade do sistema é pressurizada utilizando 40 bar de argônio (pureza 99,0%, White Martins, Brasil).

Para o método de extração de cloreto das amostras de petróleo foi utilizado um sistema de radiação micro-ondas Synthos 3000 (Anton Paar, Áustria) com capacidade para oito frascos de quartzo de 80 mL de volume interno. O sistema possui condições máximas de temperatura e pressão de 280 °C e 80 bar respectivamente.

A determinação do teor de sedimentos foi realizada de acordo com a norma ASTM D4807. Para a filtração foi necessário um sistema de filtração a vácuo equipado com um kitassato de vidro, funil de vidro sinterizado, bomba de vácuo (modelo MA 058, Marconi, Brasil) além de membranas de nylon de 0,45, 0,22 e 0,11 µm. Foi utilizada uma balança analítica (modelo AY 220, com resolução de 0,1 mg, Shimadzu, Japão) para a pesagem das amostras e membranas de nylon, sendo essas últimas secas em uma estufa (Nova Ética, Brasil) a 105 °C. O tolueno juntamente com o petróleo foi aquecido utilizando uma chapa de aquecimento (VELP Scientifica, Itália) e um termômetro digital foi usado para o controle da temperatura da solução (Akso, Brasil).

As determinações de Ca e Na foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (Spectro Cirus CCD®, Spectro Analytical Instruments, Alemanha), equipado com nebulizador *cross-flow*, câmara de nebulização de duplo passo (tipo *Scott*) e tocha com tubo injetor de quartzo, as condições estão na Tabela 01. Para a determinação de cloreto e sulfato foi utilizado um cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000+ (Thermo Scientific) equipado com: módulo contendo duas bombas, uma para eluição isocrática, com um canal, e outra que possibilita a eluição por gradiente, com quatro canais, (DP 5000+ Dual Gradient/isocratic Pump), compartimento de duas colunas, duas supressoras e dois detectores de condutividade (DC Detector and Chromatography), um amostrador automático (AS-AP Autosampler), dois detectores de condutividade (ICS-5000 Analytical CD Conductivity Detector) e um sistema de geração e eluente (EG Eluent Generator) com solução saturada de KOH (EGC 500 KOH). Para a determinação por troca iônica foi utilizada uma coluna analítica AS11-HC- 4 µm (2x250 mm), pré-coluna dionex AGH11-HC-4 µm (2x50 mm) utilizando a supressão eletrolítica (AERS 500 2mm Anion Electrolytically Regenerated Suppressor) e detector de condutividade (CD), na Tabela 02 estão as condições de separação utilizadas.

Tabela 01- Condições operacionais do ICP OES.

Parâmetros	ICP OES
Potência de rádio frequência, W	1550
Vazão do gás principal, L min ⁻¹	12,0
Vazão do gás auxiliar, L min ⁻¹	1,0
Vazão do gás nebulizador, L min ⁻¹	1,0
Câmara de nebulização, tipo	Duplo passo
Nebulizador, tipo	Cross-flow
Analito	Linha de emissão, nm
Ca	393,366 (II)
Na	589,592 (I)

I Linha de emissão atômica

II Linha de emissão iônica

Tabela 02- Condições de cromatográficas para a determinação de Cl⁻ e SO₄²⁻

Coluna	Dionex IonPac AS11-HC-4µm (2 x 250 mm)				
Pré-coluna	Dionex IonPac AGH11-HC-4µm (2 x 50 mm)				
Fase móvel	KOH (<i>Dionex EGC-KOH cartridge</i>)				
	Programa e gradiente de eluição				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Tempo, min</th> <th>KOH, mmol L⁻¹</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0 – 15</td> <td>30</td> </tr> </tbody> </table>	Tempo, min	KOH, mmol L ⁻¹	0 – 15	30
Tempo, min	KOH, mmol L ⁻¹				
0 – 15	30				
Vazão	0,3 mL min ⁻¹				
Volume de injeção	10 µL				
Tempo de corrida	15 min				
Temperatura da coluna	30 °C				
Detector	Condutividade				
	Supressora eletrolítica AERS 500				

Para a caracterização dos sedimentos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Sigma 300 VP (Carl Zeiss, Inglaterra), equipado com filamento de emissão por campo (FEG - Field Emission Gun) do tipo Schotky (filamento de tungstênio recoberto com óxido de zircônio) e uma coluna Gemini (Zeiss, Inglaterra). O equipamento trabalha em alto vácuo (HV) mínimo de 1x10⁻⁹ mbar com possibilidade de trabalhar em modo pressão variável (VP). O modo VP permite analisar amostras não condutoras, pela possibilidade de possuir um sistema de inserção de gás N₂ no compartimento da amostra, que permite pressões de 1 a 133 Pa (1 Pa = 1x10⁻⁵ bar) na câmara da amostra. As imagens foram analisadas utilizando um detector de elétrons secundários, com abertura de 20 µm, energia de 1 KeV e distância de trabalho de 5 mm. Para a análise composicional, foi utilizado o detector de raios X EDS (modelo Quantax 200-Z10, Bruker, Alemanha) equipado com janela de quartzo de 10 mm² e software ESPRIT. Os espectros foram adquiridos com energia de 20 KeV, abertura de 60 µm e distância de trabalho de 8,5 mm.

3.2 REAGENTES

A água utilizada passou por um processo de destilação e posterior deionização em uma coluna de troca iônica e finalmente purificada por um sistema Milli-Q® (Merck Millipore, EUA), com resistividade mínima a 18,2 MΩ cm. A água foi utilizada para a preparação de todas as soluções e lavagem de materiais. Os solventes utilizados para a filtração foram tolueno (sigma-aldrich, Estados Unidos), etanol (95%, Vetec, Brasil), isopropanol (Vetec, Brasil), 1-propanol (AnalytiCals), 1 Butanol (Vetec, Brasil) e 2 Butanol (Neon, Brasil). Para os testes de solubilidade dos sais nos diferentes solventes foi utilizado Cloreto de sódio (Sigma-aldrich, Brasil), Cloreto de cálcio (Belga Química, Brasil) e Sulfato de sódio (Sigma-aldrich, Brasil).

Para a decomposição dos petróleos por MAWD e posterior determinação de Ca e Na foi usado o ácido nítrico P.A. (65%, Merck, Brasil) previamente destilado com um sistema de destilação (duoPUR, Mileston, Itália). Para os procedimentos de descontaminação foi utilizado HNO₃ P.A. (65%, Merck, Brasil). A curva de calibração para a determinação de Ca e Na (5 a 100 µg L⁻¹) foi realizada a partir de uma solução estoque SCP 33 MS, 10 mg L⁻¹ (PlasmaCAL ICP-AES & ICP-MS Standard, SCP Science, Canada). E a determinação de cloreto (100 a 10000 µg L⁻¹) foi realizada a partir de uma diluição de uma solução estoque de cloreto de sódio 1000 mg L⁻¹. Para a determinação de Cl⁻ e SO₄²⁻ foi utilizado padrão (Fluka Sigma Aldrich, Estados Unidos) 10 mg L⁻¹.

Na técnica de ICP OES, o plasma foi gerado com o uso de gás argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, Brasil), utilizado como gás de nebulização e gás auxiliar. Ar comprimido foi utilizado na pressurização dos frascos contendo a solução regenerante (*4 L pressurizable regenerant reservoir*, Thermo Scientific, EUA).

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram utilizadas três amostras de petróleo fornecidas pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES).

3.3 PROCEDIMENTOS

3.3.1 Determinação da densidade e °API

A determinação da densidade e °API das amostras de petróleo foi feita de acordo com a norma ASTM D 5002. Para tanto, uma alíquota da amostra de petróleo foi injetada, com auxílio de uma seringa, diretamente no densímetro, com a temperatura deste controlada em 40 °C. O valor do °API das amostras foi calculado a partir dos resultados obtidos para densidade.

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

3.3.2 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água nas amostras de petróleo foi feita utilizando o método de Karl Fischer com titulação potenciométrica conforme descrito na norma ASTM D4377. Para a análise, uma massa conhecida de amostra (aproximadamente 0,5 g) foi introduzida, com o auxílio de uma seringa, no interior do copo de titulação, sendo dissolvida em aproximadamente 25 mL de uma mistura de tolueno e metanol na proporção de 3:1, respectivamente. Em seguida, a mistura foi titulada com o reagente comercial Hydranal Composite 5[®]. O ponto final foi detectado por um eletrodo de platina e identificado diretamente pelo software do equipamento.

3.3.3 Digestão ácida da amostra de petróleo empregando radiação micro-ondas

Para a digestão das amostras de petróleo foi empregado o sistema UltraWave, utilizando um rotor com 5 frascos de quartzo com capacidade de 40 mL. Foram pesados 500 mg de petróleo e foram adicionados 6 mL de HNO₃. Na sequência, as amostras foram submetidas a uma etapa prévia de oxidação dos compostos orgânicos, que consistiu em banho de aquecimento à 100 °C, durante 1 h. Subsequentemente, os frascos foram alocados no suporte e introduzidos no interior do copo de PTFE, previamente preenchido com uma mistura de 130 mL de H₂O e 5 mL de HNO₃, conforme orientações do fabricante. O sistema foi fechado, pressurizado com Ar até 40 bar e aplicado o programa de aquecimento conforme Tabela 03. Após a digestão, os digeridos

foram transferidos para frascos volumétricos de polipropileno e avolumados a 25 mL com H₂O.

Tabela 03- Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de amostras de Petróleo mediante sistema SRC.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	5	90
2	10	110
3	Permanência 5	110
4	10	120
5	10	130
6	20	250
7	Permanência 15	250
8	Resfriamento	-

3.3.4 Extração de sais do petróleo bruto empregando radiação micro-ondas

O procedimento para a extração constituiu da utilização de um sistema de radiação micro-ondas, utilizando 8 frascos de quartzo, nos quais foram introduzidos 3 perolas de vidro em cada frasco (para evitar projeções), 10 g de petróleo e 20 mL de água ultrapura. Posteriormente, os frascos foram alocados em um rotor e inseridos no equipamento, aplicando um programa de aquecimento, com as seguintes etapas: (i) 100 °C por 10 min, (ii) 200 °C por 10 min, (iii) 230 °C por 10 min, (iv) resfriamento até 50°C. Subsequentemente, foi realizada a coleta da água extraída com o auxílio de seringas equipadas com cânula de aço inox, previamente descontaminadas com uma solução de HNO₃ 5% e H₂O, respectivamente. A água extraída foi coleta em frascos de 50 mL. Após esta etapa, foram adicionados mais 20 mL de água ultrapura em cada frasco de quartzo e foi feita mais uma etapa de extração utilizando micro-ondas, conforme o programa citado acima, totalizando, dois ciclos. Após o

resfriamento, as amostras foram coletadas conforme mencionado acima em frascos de polipropileno, os frascos não foram avolumados.

3.3.5 Determinação do teor de sedimentos de acordo com a norma ASTM D4807

O teor de sedimentos foi realizado de acordo com a norma ASTM D4807 (ASTM 2005). Inicialmente, foi realizado o preparo da membrana de nylon de 0,45 µm, que deve ser seca em uma estufa a 105°C ± 2°C, durante 15 min. Posteriormente, as membranas são postas em um dessecador para resfriamento por, aproximadamente, 15 min e, então, é feita a pesagem em uma balança analítica. Subsequentemente, o petróleo deve ser homogeneizado e pesado (10 g) em um béquer. O petróleo é então misturado com 100 mL de tolueno e aquecido a 90 ± 2°C, durante 15 minutos para ocorrer a dissolução das ceras presentes. Após a realização destas etapas, ocorre o início da filtração, sendo necessário ligar a bomba de vácuo a -80 kPa, colocar a membrana de 0,45 µm sobre o suporte de filtração com uma pinça e prender o funil ao suporte de filtração com uma garra. A mistura de petróleo e tolueno deve ser filtrada em até 15 min, caso contrário, é repetido o processo com uma massa de petróleo inferior. Ao final, o funil é lavado com 50 mL de tolueno a 90°C. A membrana de nylon de 0,45 µm deve ser seca novamente em estufa a 105°C ± 2°C, durante 15 min e, posteriormente, resfriada e pesada. O teor de sedimentos é calculado a partir da Fórmula 02, e o resultado é expresso em porcentagem (ASTM 2005). Na Figura 04, está o desenho do sistema de filtração utilizado.

$$S = (m_2 - m_1 / m_s) \times 100 \quad (\text{Fórmula 02})$$

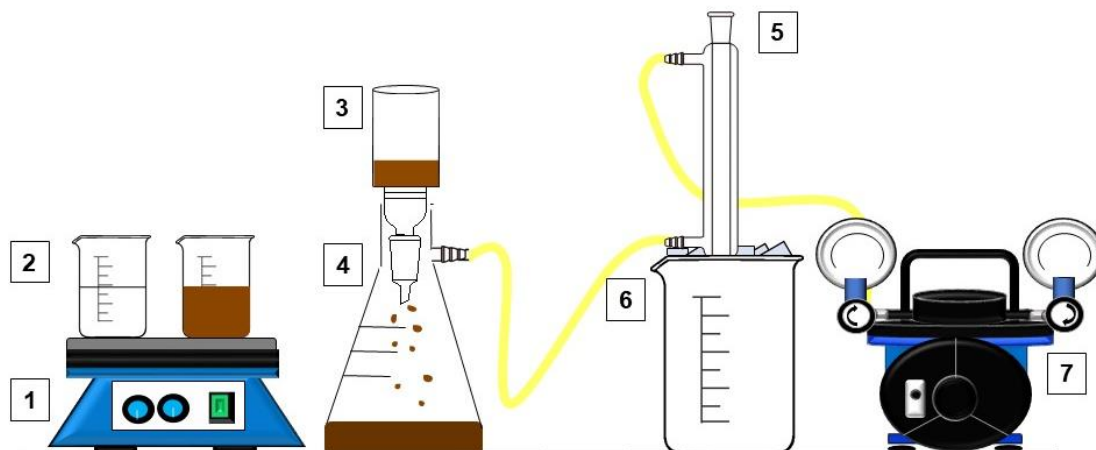
S= Teor de sedimentos.

m₁= Massa da membrana de 0,45 µm inicial (g).

m₂= Massa da membrana de 0,45 µm final (g).

m_s= Massa de petróleo (g).

Figura 04- Sistema de filtração utilizado para a determinação do teor de sedimentos. 1) Chapa de aquecimento, 2) Becker com tolueno e mistura de tolueno e petróleo a 90°C, 3) Copo com funil com a mistura de tolueno e petróleo sendo filtrada, 4) Frasco de 1L com resíduo de petróleo, 5) Condensador, 6) Becker com gelo e 7) Bomba de vácuo a -80 kPa.



Fonte: (Autor 2022)

3.3.5.1 Avaliação da influência do vácuo para a filtração da norma ASTM D4807

A avaliação do nível do vácuo foi realizada manualmente, mediante a conferência da leitura do manômetro da bomba de vácuo, antes de cada experimento. Foram avaliados os vácuos variando de -40 -a -80 kPa. O restante do procedimento foi realizado de acordo com o procedimento 3.3.5.

3.3.5.2 Avaliação da temperatura na influência da norma ASTM D4807

A avaliação da temperatura foi realizada para tolueno. O tolueno foi submetido às temperaturas de 70, 80 e 90 °C e o procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D4807, relatada no item 3.3.5.

3.3.5.3 Avaliação da agitação durante a aplicação da norma ASTM D4807

O petróleo foi agitado manualmente, durante 10 min, antes da realização da pesagem. Após a pesagem, ocorreu a solubilização com 100 mL. A mistura

de petróleo e solvente foi aquecida em uma chapa de aquecimento e nesta etapa foi submetida a agitação, com auxílio de um agitador e uma barra magnética, na temperatura de 90 °C durante 15 min.

4.3.1.4 Alteração do solvente utilizado na norma ASTM D4807

A norma ASTM D4807 especifica que a filtração deve ser realizada utilizando o solvente tolueno, entretanto, foi avaliado o uso de outros solventes, dentre eles xileno, isopropanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 2-butanol. A filtração foi realizada de acordo com o item 3.3.5. Na Tabela 04 estão apresentadas os solventes e volumes avaliados. A otimização dos diferentes solventes foi realizada para a amostra A e posteriormente algumas condições aplicadas para a amostra B e C.

Tabela 04 – Solventes e volumes avaliados na filtração.

Solvente	Condições
Tolueno	<i>i)</i> tolueno 100%.
Xileno	<i>i)</i> xileno 100%.
Isopropanol	<i>i)</i> isopropanol+tolueno (50%+50%)
Etanol	<i>i)</i> etanol+tolueno (10%+90%), <i>ii)</i> etanol+tolueno (20%+80%), <i>iii)</i> etanol+tolueno (30%+70%), <i>iv)</i> etanol+tolueno (40%+60%) e <i>v)</i> etanol+tolueno (50%+50%)
Propanol	<i>i)</i> 1-propanol+tolueno (5%+95%), <i>ii)</i> 1-propanol+tolueno (10%+90%), <i>iii)</i> 1-propanol+tolueno (30%+70%), <i>iv)</i> 1-propanol+tolueno (40%+60%) e <i>v)</i> 1-propanol+tolueno (50%+50%).
1-Butanol	<i>i)</i> 1-Butanol+tolueno (10%+90%), <i>ii)</i> 1-Butanol+tolueno (20%+80%), <i>iii)</i> 1-Butanol+tolueno (30%+70%), <i>iv)</i> 1-Butanol+tolueno (40%+60%) e <i>v)</i> 1-Butanol+tolueno (50%+50%).
2-Butanol	<i>i)</i> 2-Butanol+tolueno (10%+90%), <i>ii)</i> 2-Butanol+tolueno (20%+80%), <i>iii)</i> 2-Butanol+tolueno (30%+70%), <i>iv)</i> 2-Butanol+tolueno (40%+60%) e <i>v)</i> 2-Butanol+tolueno (50%+50%).

3.3.5.5 Avaliação da influência da porosidade da membrana para na quantidade das espécies salinas retidas

Para verificar a influência da porosidade da membrana utilizada no método ASTM D4807 foram avaliadas membranas com as porosidades de 0,45, 0,22 e 0,11 μm . As demais condições experimentais foram as mesmas descritas no item 3.3.5.

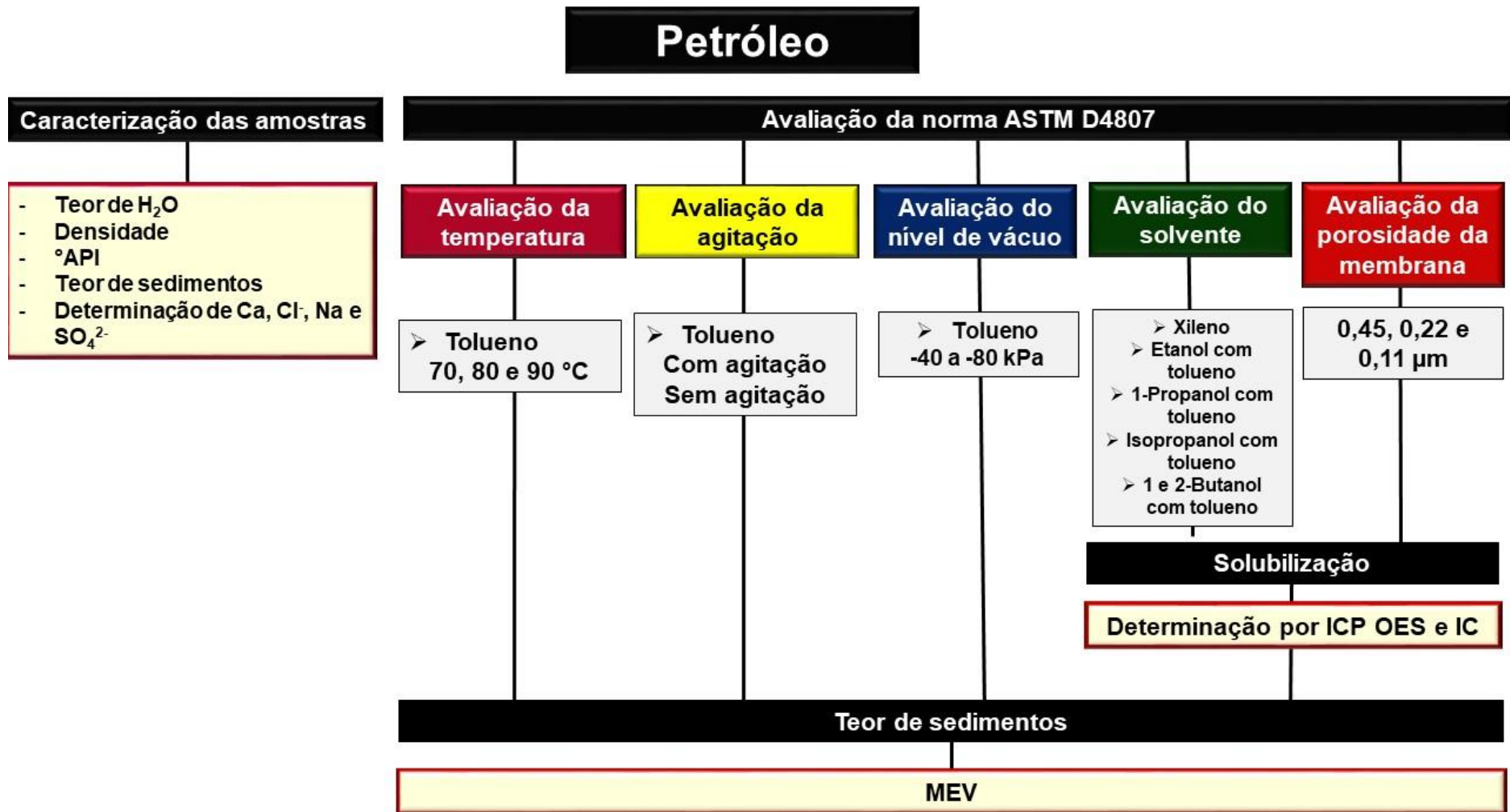
3.3.6 Método de solubilização

A fim de quantificar os metais presentes nas espécies salinas retidas na superfície das membranas de nylon, estas foram transferidas para o interior de frasco de polipropileno de 50 mL, misturadas com 25 mL de água e agitadas manualmente por 10 min. Posteriormente, foi realizada a determinação de Ca e Na nos extratos obtidos nas solubilizações das membranas pela técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplada (ICP OES), enquanto o cloreto e sulfato foram determinados pela técnica de cromatografia de íons com detector de condutividade (IC-DC).

4.3.8 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

Para todas as membranas obtidas nos procedimentos relatados anteriormente, utilizou-se a MEV para a caracterização dos sólidos retidos na superfície das membranas de nylon. Para isso, a membrana de nylon foi fixada em um suporte do microscópio eletrônico de varredura com o auxílio de uma fita de carbono e, posteriormente, inserida dentro da câmara do microscópio. As imagens foram obtidas através de um detector de elétrons secundário (SE) utilizando uma energia de 1 KeV, distância de trabalho de 5 mm e abertura de 20 μm no modo de alto vácuo. Foi realizada uma varredura na superfície da membrana para a identificação das espécies salinas. A análise composicional foi realizada utilizando o detector de raios-X no modo de pressão variável utilizando uma energia de 20 KeV, distância de trabalho de 8,5 mm e abertura de 60 μm .

Figura 05- Fluxograma dos procedimentos realizados para o desenvolvimento do trabalho.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, foi realizada a caracterização das amostras A, B e C quanto ao teor de água, densidade, grau °API e teor de sedimentos. As amostras foram homogeneizadas durante 10 min e os experimentos foram realizados em triplicata. Na Tabela 05, estão os resultados onde é possível verificar que a amostra A apresentou um teor de água superior as demais de $5,55 \pm 0,03\%$, enquanto as amostras B e C, apresentam teores de água inferiores a $0,6\%$. Com isso, é possível observar que o teor de sedimentos está diretamente associado ao teor de água, ou seja, quanto maior for o teor de água mais sedimentos estarão presentes no óleo. Neste caso, temos uma evidência de que provavelmente parte dos sais presentes nas emulsões de petróleo acabam cristalizando durante a filtração utilizando a ASTM D4807. O teor de sedimentos foi determinado de acordo com a norma ASTM D4807, que especifica um teor de máximo de sedimentos de $0,15\%$ para a utilização da norma. Desta forma, as amostras A, B e C apresentam teores de sedimentos superiores a faixa de aplicação permitida pela norma ASTM D4807 sendo necessária a utilização de massas de amostra inferiores a 10 g. De acordo com os valores de densidade e grau °API, os 3 petróleos utilizados no trabalho são classificados como petróleos médios e provenientes da camada pré-sal.

Tabela 05 – Resultados obtidos para a determinação do teor de água (%), grau API° e teor de sedimentos (%) nos petróleos utilizados neste trabalho, n=3.

	A	B	C
Teor de H ₂ O (%)	$5,55 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,02$
°API	$26,7 \pm 0,1$	$28,4 \pm 0,1$	$29,2 \pm 0,1$
Teor de sedimentos (%)	$1,33 \pm 0,01$	$0,173 \pm 0,010$	$0,157 \pm 0,014$

O fato dos três petróleos possuírem propriedades distintas quanto aos teores de água e de sedimentos, justifica a sua utilização no desenvolvimento do

trabalho. Ademais, quando realizada a filtração para se obter o teor de sedimentos foi necessário reduzir a massa de petróleo utilizada. Para a amostra A, foi necessário realizar as filtrações com 1 g de petróleo, para a amostra B e C foram realizadas as filtrações com 3 g de óleo bruto, pois para massas maiores observou-se a obstrução dos poros da membrana de filtração.

4.2 DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO, CLORETO, SÓDIO E SULFATO

Inicialmente, foi realizada a caracterização para verificar a concentração de Ca, Cl⁻, Na e SO₄²⁻ presentes nas amostras A, B e C. Para tal, foi necessário realizar a digestão de acordo com Enders et. al (2020). Autores relatam a digestão de 500 mg de amostras de petróleo, 6 mL de HNO₃ e uma rampa lenta de temperatura até 250 °C. Para evitar projeções e perdas foi realizada uma pré-oxidação dos compostos orgânicos em chapa de aquecimento durante 1 hora. Subsequentemente, os digeridos foram avolumados em frascos de polipropileno e os elementos foram determinados pela técnica de ICP OES. Na Tabela 06, estão os resultados para Ca e Na determinados nas amostras de petróleo utilizadas no trabalho.

Tabela 06- Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Ca e Na em petróleo após digestão ácida e determinação por ICP OES (n=3).

Amostra	Ca	Na
A	776 \pm 14	2041 \pm 53
B	142 \pm 1	124 \pm 2
C	268 \pm 31	116 \pm 18

A partir desses resultados, é possível verificar que a amostra A, apresenta uma maior concentração de Ca e Na, corroborando com os resultados de teor de sedimentos. É importante ressaltar que a amostra A, é a amostra que apresentou um teor de água superior, explicando essa maior concentração destes metais, que provavelmente são provenientes da fase aquosa da emulsão. Importante destacar que as amostras B e C apresentaram concentrações de Ca

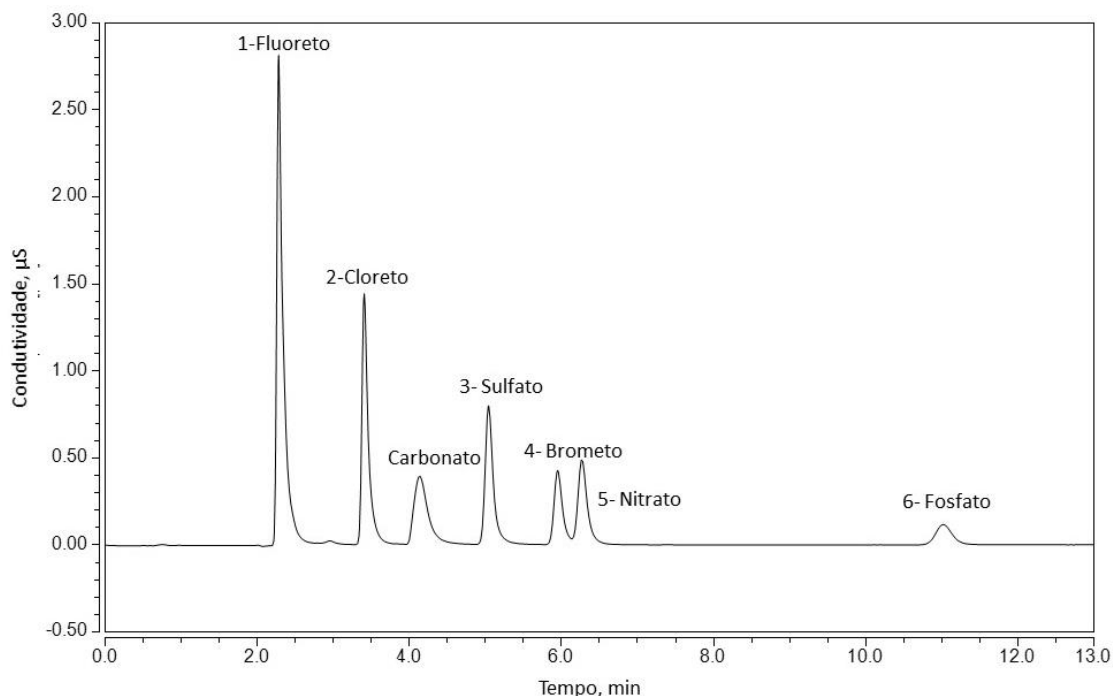
superiores as de Na, característica esta não muito comum para a maioria das emulsões de petróleo, mas que pode ser observada para algumas amostras de petróleo provenientes da camada pré-sal.

Para a determinação de cloreto e sulfato foi realizada uma extração prévia das amostras de petróleo com água em forno de micro-ondas, de acordo com o método otimizado por Pinto et.al (2019). A extração foi realizada pesando 10 g de amostra de petróleo e 20 mL de água, repetindo-se o mesmo processo em dois ciclos de extração (PINTO, 2019). A determinação de cloreto e sulfato foi realizada na fase aquosa utilizando a cromatografia de íons com detector de condutividade.

Para a calibração dos íons cloreto e sulfato foram utilizados no mínimo 5 níveis de concentração, as leituras dos padrões foram realizadas em triplicatas e os coeficientes de determinação foram de 0,9996 para cloreto e 0,9984 para sulfato, respectivamente.

Assim, foi possível um método de separação e determinação de todos os ânions com um tempo de separação cromatográfica inferior a 15 minutos, conforme Figura 06. Desta forma as condições que foram utilizadas para a determinação de cloreto e sulfato foram de 15 min, vazão de 0,38 mL min⁻¹, volume de injeção de 10 µL, coluna AS11-HC-4µm, temperatura de 30 °C e detecção por condutividade com supressão eletrolítica.

Figura 06 - Cromatograma da solução padrão (0,5 mg L⁻¹) obtida para a quantificação de ânions com separação em coluna de troca iônica (Dionex IonPac AS11-HC) utilizando gradiente de KOH como fase móvel, tempo de corrida de 15 min, temperatura de 30 °C e detecção por condutividade com supressão eletrolítica.



Na Tabela 07, estão apresentados os resultados para cloreto e sulfato obtidos na fração aquosa separada das emulsões de petróleo.

Tabela 07 - Resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) de cloreto e sulfato na fração aquosa do petróleo obtida com a extração utilizando água (MW) em amostras de petróleo (n=4).

Amostra	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
A	7087 ± 521	427 ± 6
B	777 ± 18	151 ± 17
C	820 ± 72	131 ± 9

Como era esperado, a concentração de cloreto foi superior a concentração de sulfato quando comparada as 3 amostras. Além disso, a amostra A

apresentou as maiores concentrações de cloreto e sulfato, comparado com as demais amostras.

Dentre as 3 amostras utilizadas no trabalho, a amostra A será utilizada para o desenvolvimento e verificação das condições da norma ASTM D4807, pois apresentou as maiores concentrações de água sedimentos, cálcio, cloreto, sódio e sulfato.

As principais condições experimentais da norma ASTM D 4807 que foram avaliadas e discutidas nas próximas seções, são a temperatura dos solventes utilizada na filtração, utilização de agitação magnética durante a filtração, níveis de vácuo, avaliação de diferentes solventes e a verificação da influência da porosidade das membranas.

4.3 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA NORMA ASTM D4807

4.3.1 Avaliação da influência da temperatura

Os primeiros experimentos foram realizados com o objetivo de verificar a influência da temperatura na quantidade de sedimentos retidos na superfície da membrana. Além disso, de acordo com a literatura, as condições experimentais da norma ASTM D4807 podem induzir a cristalização das espécies salinas com a formação de sólidos inorgânicos (CLOUD et al., 2007 ;CLOUD et al., 2010 ;ENDERS et al., 2020). Desta forma, é importante o estudo da influência da temperatura na quantidade de sólidos retidos na superfície da membrana.

Inicialmente, foram avaliadas as temperaturas 70, 80 e 90 °C utilizando somente o tolueno como solvente, cuja temperatura de ebulição é de 111 °C. A temperatura recomendada pela norma é de 90 °C. Temperaturas menores não foram avaliadas devido a não solubilização de asfaltenos presentes no petróleo que poderiam causar interferências nas massas de sólidos retidos na membrana.

Na Tabela 08 estão apresentados os resultados para o teor de sedimentos utilizando as diferentes temperaturas.

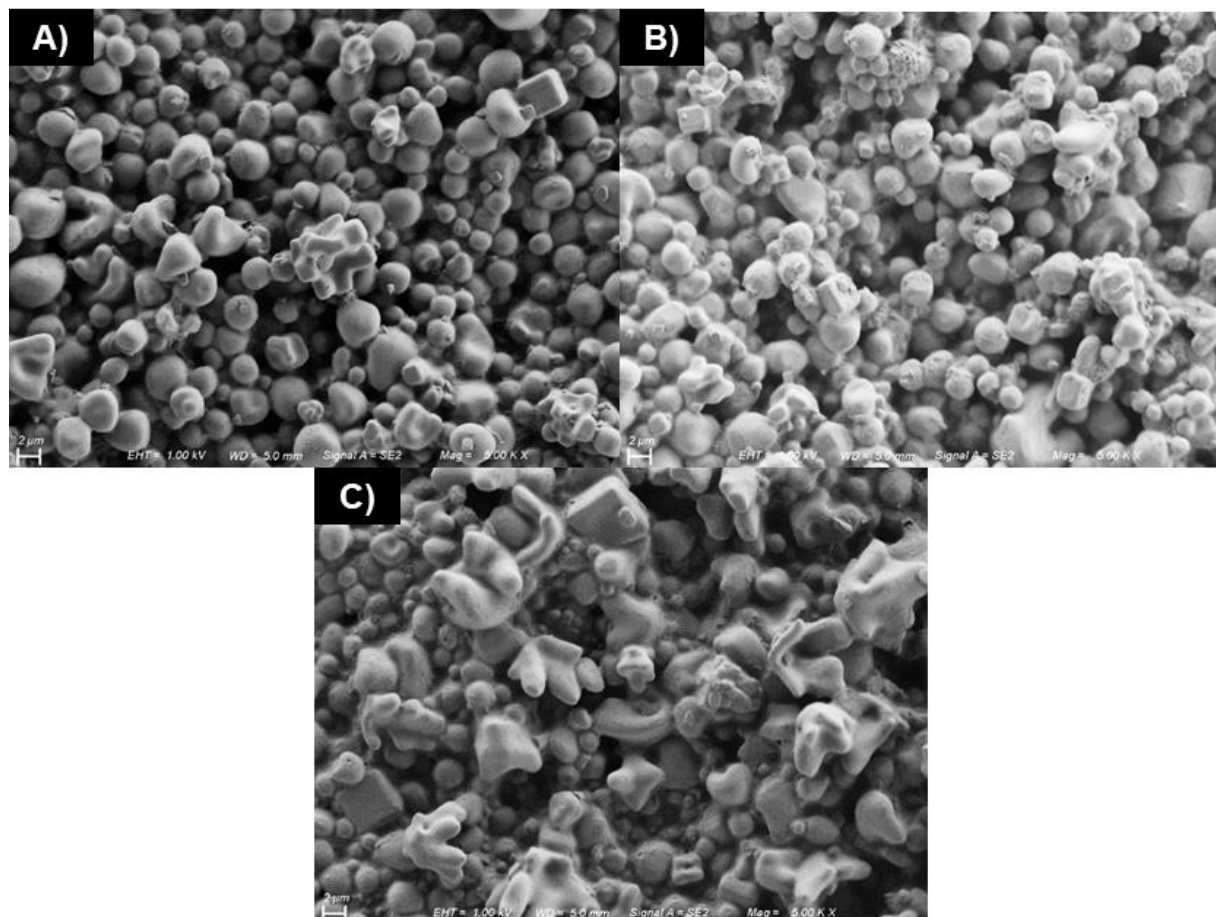
Tabela 08- Influência da temperatura nos teores de sedimentos utilizando a norma ASTM D4807.

Temperatura (°C)	Teor de sedimentos (%)
70	1,38 ± 0,07
80	1,35 ± 0,07
90	1,36 ± 0,06

A partir dos resultados apresentados na Tabela 08 é possível concluir que não há diferença significativa no teor de sedimentos nas diferentes temperaturas avaliadas (ANOVA, nível de confiança de 95%).

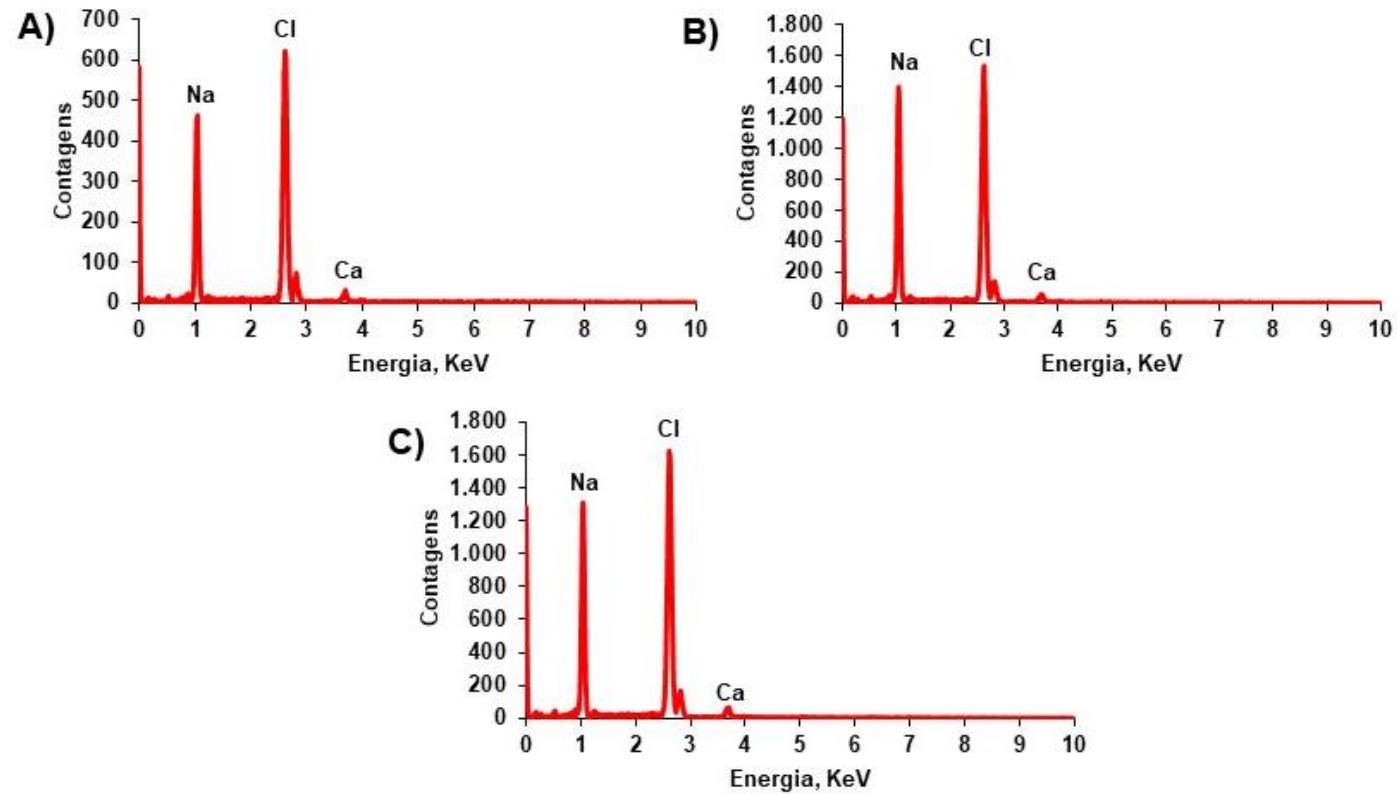
Subsequentemente, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das membranas de nylon para a verificação da influência da temperatura na morfologia dos sedimentos. Na Figura 07, estão as imagens para a amostra A para diferentes temperaturas avaliadas.

Figura 07- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura alterando a temperatura do tolueno na filtração. A) Tolueno 70 °C; B) Tolueno 80°C e C) Tolueno 90 °C.



A partir da análise por MEV, dos sedimentos obtidos nas diferentes temperaturas avaliadas, não se constataram diferenças significativas com relação a morfologia das espécies salinas retidas na superfície da membrana. Além disso, para todas as temperaturas avaliadas não se observam estruturas cristalinas com formas definidas, como por exemplo cubos formados por NaCl que são frequentemente encontrados em sólidos isolados de emulsões de petróleo. Com relação a análise composicional obtida por EDS, observa-se que as espécies salinas, retidas na superfície da membrana, são formadas majoritariamente por Na, Cl e Ca. Enders e colaboradores também obtiveram sólidos formados majoritariamente por Na, Ca e Cl em emulsões de petróleo utilizando a norma ASTM D4807 e MEV (ENDERS et al., 2020).

Figura 08- Espectros de EDS alterando a temperatura, A) Tolueno 70 °C; B) Tolueno 80 °C e C) Tolueno 90 °C.

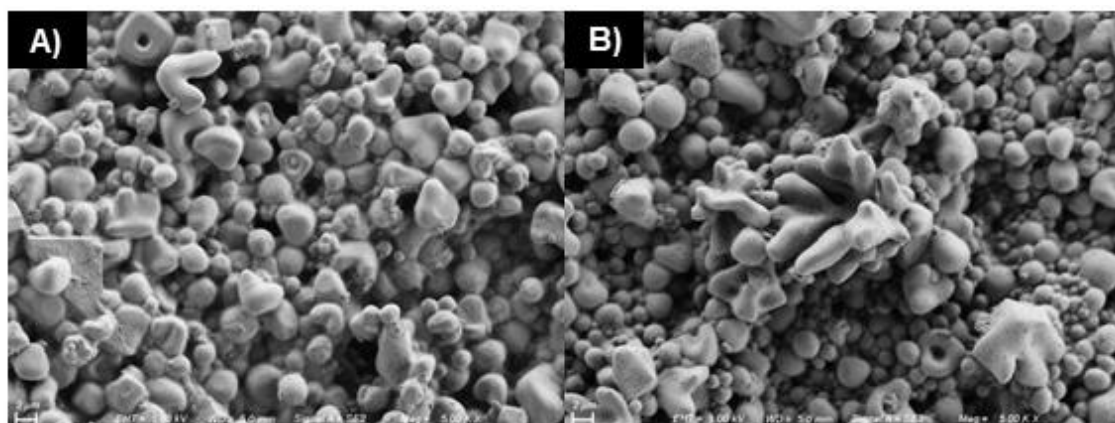


4.3.2 Avaliação da influência da agitação durante a aplicação da norma ASTM D4807

A fim de verificar a influência da agitação magnética em dada mistura tolueno e petróleo, foram realizadas experimento com e sem agitação, seguindo a norma ASTM D4807. Em virtude de a temperatura não ter influenciado na quantidade de sólidos isolados pela filtração, foi utilizada a temperatura de a 90°C. Os resultados para a quantidade de sedimentos isolados foram de $1,31 \pm 0,04$ e $1,36 \pm 0,06\%$ ($n=3$) para os experimentos conduzidos com e sem agitação, respectivamente. Pode se observar a partir dos resultados que não houve diferença significativa nos experimentos conduzidos com e sem agitação magnética (teste *t-student*, nível de confiança de 95%).

Subsequentemente, foi realizada a análise membranas por microscopia eletrônica de varredura, conforme e as imagens são apresentadas na Figura 09.

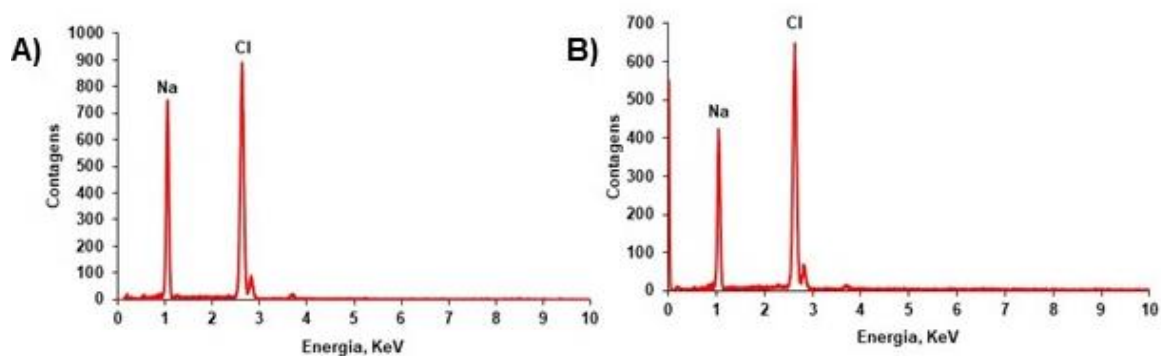
Figura 09- Imagens de microscopia eletrônica de varredura. A) Sem agitação com tolueno, B) Com agitação com tolueno.



A partir da análise (Figura 09), não se observam diferenças significativas na morfologia das espécies salinas isoladas sem (Figura 09 A) e com agitação (Figura 09 B), bem como não há uma morfologia definida para os cristais isolados das espécies salinas retidas na superfície da membrana.

Na Figura 10, é apresentada a análise composicional dos sedimentos presentes nas membranas após a filtração com e sem agitação, nas quais são Na e Cl são os elementos majoritários presentes nas espécies salinas retidas nas membranas.

Figura 10- Espectros de EDS. A) Sem agitação com tolueno; B) Com agitação com tolueno,



4.3.3 Avaliação da influência do vácuo para a filtração da norma ASTM

Para finalizar, foram realizadas filtrações variando o nível de vácuo, a fim de verificar a sua influência na quantidade de sólidos retidos na superfície da membrana. A norma ASTM D4807 preconiza que a filtração seja realizada a -80 kPa, desta forma, foram realizados experimentos variando a pressão do vácuo de -40 a -80 kPa. Após a filtração, utilizando os diferentes níveis de vácuo, todas as membranas de nylon apresentaram uma coloração clara, indicando que não ocorreu a precipitação de asfaltenos. Na Tabela 09, está apresentado o teor de sedimentos para as diferentes condições de vácuo.

Tabela 09 - Teor de sedimentos (%) após a alteração do nível de vácuo durante o processo de filtração, utilização de tolueno para a filtração de acordo com a norma ASTM.

Teor de sedimentos	
Pressão de vácuo (kPa)	Teor de sedimentos (%)
-40	1,44 ± 0,08
-50	1,38 ± 0,08
-60	1,39 ± 0,06
-70	1,43 ± 0,07
-80	1,36 ± 0,06

Os resultados do teor de sedimentos na Tabela 09, indicam que não houve diferença significativa, para os diferentes níveis de vácuo avaliados (ANOVA, nível de confiança de 95%). Assim, o nível de vácuo utilizado para a filtração não alterou o teor de sedimentos retido na superfície da membrana para a amostra utilizada no estudo.

4.3.4 Avaliação da influência dos solventes utilizados na norma ASTM D4807

Para que possamos compreender a influência dos diferentes solventes utilizados na filtração utilizando a norma ASTM D4807, precisamos fazer algumas considerações a respeito da solubilidade das espécies salinas e processos de cristalização envolvendo solventes orgânicos. Além disso, é preciso destacar que a concentração de $787 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cl^- , $2041 \mu\text{g g}^{-1}$ de Na e $776 \mu\text{g g}^{-1}$ de Ca da fração aquosa da emulsão do petróleo A. A adição de solventes orgânicos nesta emulsão (tais como tolueno e álcoois) sob aquecimento pode promover o processo de cristalização das espécies salinas. Por fim, é importante salientar que, o NaCl é insolúvel em tolueno, enquanto que a solubilidade do mesmo é de 360 g kg^{-1} , $0,65 \text{ g kg}^{-1}$, $0,124 \text{ g kg}^{-1}$ e $0,05 \text{ g kg}^{-1}$ em água, etanol, 1-propanol, 1-butanol a 20°C , respectivamente (UPTIMA, 2022). A influência da cadeia carbônica dos álcoois na solubilidade do NaCl foi verificada por Pinho e Macedo que observam que o NaCl é muito mais solúvel

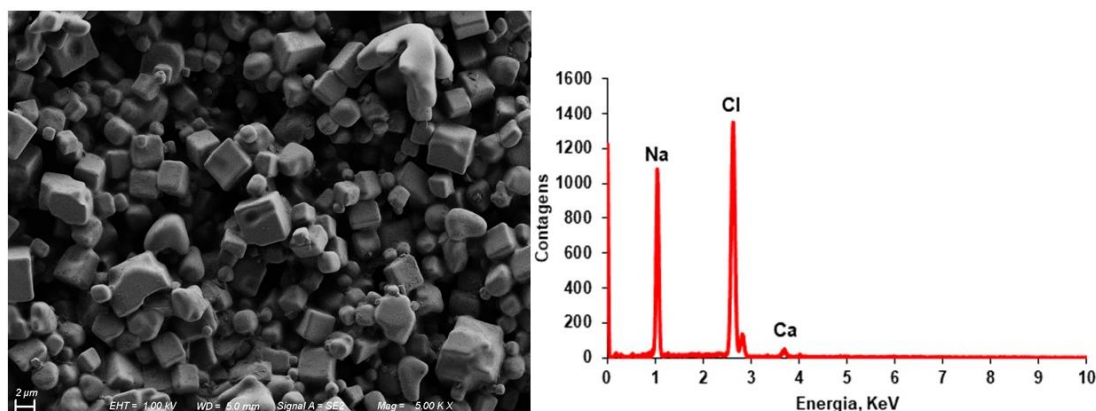
em metanol do que etanol, mostrando que a solubilidade do NaCl diminui com o aumento da cadeia carbônica do álcool (PINHO e MACEDO, 2005). Desta forma, uma primeira hipótese para a redução do teor de sólidos retidos na superfície da membrana, é de que a utilização de misturas de tolueno e álcoois permite uma maior solubilização das espécies salinas, quando comparado com as filtrações realizadas somente com tolueno. Por outro lado, de acordo com a literatura, a adição de etanol em soluções aquosas de NaCl promove a cristalização do sal. A quantidade de etanol adicionado às soluções salinas influencia na agregação, formato e tamanho dos cristais (LINNIKOV, 2004). Neste sentido, uma segunda hipótese para redução da quantidade de sedimentos retidos na superfície da membrana é de que a utilização das misturas tolueno e álcoois possa estar induzindo a formação de cristais de NaCl que apresentam tamanho inferior a 0,45 μm e não estão sendo retidos na membrana.

Após a verificação da influência das variáveis experimentais da norma ASTM D4807, tais como agitação, temperatura e níveis de vácuo, na quantidade e características dos sólidos retidos na superfície da membrana, foram realizados experimentos utilizando diferentes solventes e suas misturas. Os solventes e suas misturas empregados nos diferentes experimentos foram o xileno, isopropanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 2-butanol, a sua influência na quantidade de sólidos retidos na membrana são descritos nas seções seguintes.

4.3.4.1 Filtração utilizando xileno como solvente para a norma ASTM D4807

O primeiro solvente avaliado foi o xileno em substituição ao tolueno, pois o xileno é utilizado como solvente na solubilização de petróleo nas normas ASTM D3230 e ASTM D6470. A filtração foi realizada com xileno e o teor de sedimentos foi de $1,34 \pm 0,02\%$, sem diferença significativa em relação ao teor de sólidos obtido com tolueno ($1,33 \pm 0,02\%$). Na Figura 13 são apresentados as microscopias e o espectro de EDS das espécies salinas retidas na superfície da membrana de nylon utilizando o xileno como solvente. Não se observam diferenças significativas na morfologia e na composição das espécies salinas isoladas utilizando o xileno em comparação com a microscopia e espectro de EDS obtidos utilizando o tolueno (recomendado pela norma ASTM D4807).

Figura 11- Imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro de EDS para a filtração utilizando somente o xileno



4.3.4.2 Filtração utilizando misturas de etanol com tolueno para a norma ASTM D4807

Foram realizados experimentos utilizando diferentes misturas de etanol e tolueno: *i*) etanol+tolueno (10%+90%); *ii*) etanol+tolueno (20%+80%); *iii*) etanol+tolueno (30%+70%); *iv*) etanol+tolueno (40%+60%) e *v*) etanol+tolueno (50%+50%).

Nas misturas de solventes *iv* e *v* observou-se o entupimento dos poros da membrana, sendo necessário interromper a filtração após 15 min, de acordo com a norma ASTM D4807. As membranas *iv* e *v* apresentaram uma coloração escura indicando a precipitação de asfaltenos que apresentam baixa solubilidade em solventes polares.

Na Tabela 10, estão os resultados dos teores de sedimentos obtidos para as filtrações que utilizaram as misturas *i*, *ii* e *iii*.

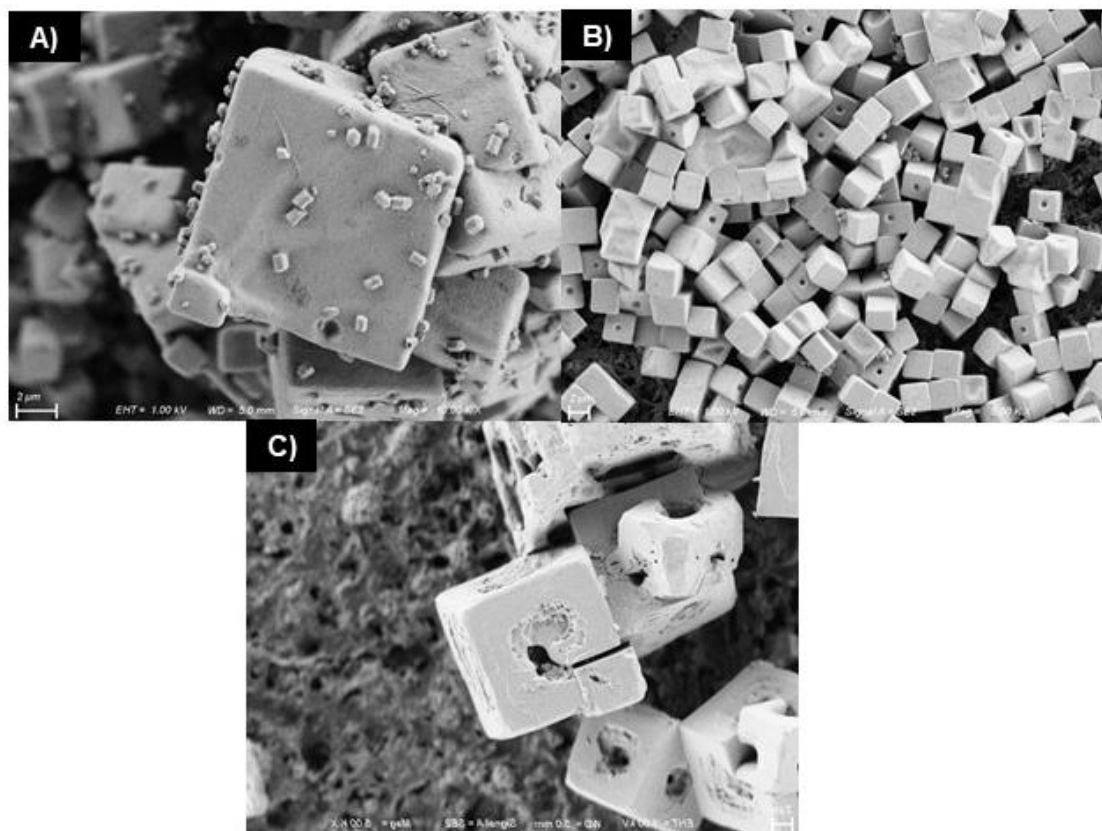
Tabela 10- Resultados do teor de sedimentos (%) para as misturas de etanol com tolueno.

Mistura de Solventes	Teor de sedimentos (%)
Tolueno	1,33 ± 0,014
Etanol+Tolueno (10%+90%)	0,485 ± 0,021
Etanol+Tolueno (20%+80%)	0,260 ± 0,028
Etanol+Tolueno (30%+70%)	0,184 ± 0,034

É possível observar uma redução significativa no teor de sólidos retidos na superfície da membrana com o incremento da quantidade de etanol presente na mistura de solvente utilizada na filtração. Uma redução de cerca de 94% é observada, quando comparada com o teor de sedimentos obtidos na filtração com tolueno. Enders e colaboradores também observaram uma redução significativa no teor de espécies salinas retidas na superfície da membrana quando uma mistura de tolueno+isopropanol foi utilizada na filtração de amostras de petróleo (ENDERS et al., 2020).

Posteriormente, foram obtidas as imagens por MEV para verificação da morfologia dos sólidos isolados na membrana de nylon utilizando a mistura de etanol+tolueno (Figura 12). Diferentemente do que fora observado nas filtrações com tolueno ou xileno, os sólidos obtidos utilizando as misturas de etanol+tolueno, apresentaram cristais com estrutura cristalina cúbica bem definida, caracterizando a presença de halita. A partir dos espectros de EDS da Figura 13, estes cubos são formados majoritariamente de Na, Cl, Ca e Sr. Assim, a presença do etanol na mistura utilizada para a filtração das amostras de petróleo influencia no formato dos cristais das espécies salina retidas na membrana de nylon.

Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura após alteração do volume de etanol e tolueno para a filtração. A) Etanol+tolueno (10%+90%) com ampliação de 10000X, B) Etanol+tolueno (20%+80%) com ampliação de 5000X e C) Etanol+tolueno (30%+70%) com ampliação de 5000X



Para verificar a causa da diminuição do conteúdo de sólidos retidos na membrana quando utilizada a mistura etanol+tolueno, foram realizados experimentos com a filtração utilizando membranas de 0,22 e 0,11 μm para verificar a existência de cristais de espécies salinas com tamanho inferior a 0,45 μm (membrana padrão utilizada na norma ASTM D4807). O teor de sólidos retidos nas membranas de 0,22 e 0,11 μm utilizando a mistura de etanol+tolueno (30%+70%) foi de $0,794 \pm 0,090\%$ e $0,877 \pm 0,070\%$, respectivamente. Observa-se um incremento significativo na quantidade de sólidos retidos nas membranas de 0,22 e 0,11 μm quando comparado com a membrana de 0,45 μm ($0,184 \pm 0,034\%$ de sedimentos). Desta forma, pode-se concluir que a utilização da mistura etanol+tolueno promoveu a cristalização com a formação de cristais menores que 0,45 μm . Para comparação, as quantidades de sedimentos retidos nas membranas de 0,45, 0,22 e 0,11 μm , para a filtração com tolueno, foram de

1,33 ± 0,01%, 1,43 ± 0,08% e 1,49 ± 0,03%, respectivamente. Percebe-se que, o conteúdo de sedimentos retidos na membrana 0,11 µm, utilizando a mistura etanol+tolueno, ainda é significativamente menor que a quantidade de sólidos retido nas membranas utilizadas na filtração com tolueno. Como as membranas de tamanho de poro inferior a 0,11 µm não estavam disponíveis, não foi possível verificar a formação de cristais das espécies salinas com tamanho inferior a 0,11 µm. Contudo, conforme relatado na literatura, a formação de cristais de NaCl com tamanho inferior a 0,11 µm (escala nanométrica) é extremamente complicado e requer a utilização da técnica de eletronebulização que minimiza os fenômenos de agregação e garante a nucleação para a formação de nanocristais (ZHENG et al., 2016). Além disso, a partir das microscopias das membranas de 0,22 e 0,11 µm (Figura 14), observa-se que a grande maioria dos cristais produzidos durante a cristalização possuem tamanho superior a 1 µm e muitos deles estão agregados, o que atesta que a possibilidade da formação de cristais com tamanho inferior a 0,11 µm é muito pequena. Desta forma, confirma-se hipótese de que a utilização da mistura de etanol+tolueno tenha solubilizado mais espécies salinas, do que a filtração utilizando somente o tolueno.

Figura 13 - Imagens obtidas por MEV para a amostra A dos sólidos retidos na A) superfície da membrana de 0,22 µm e B) membrana de 0,11 µm

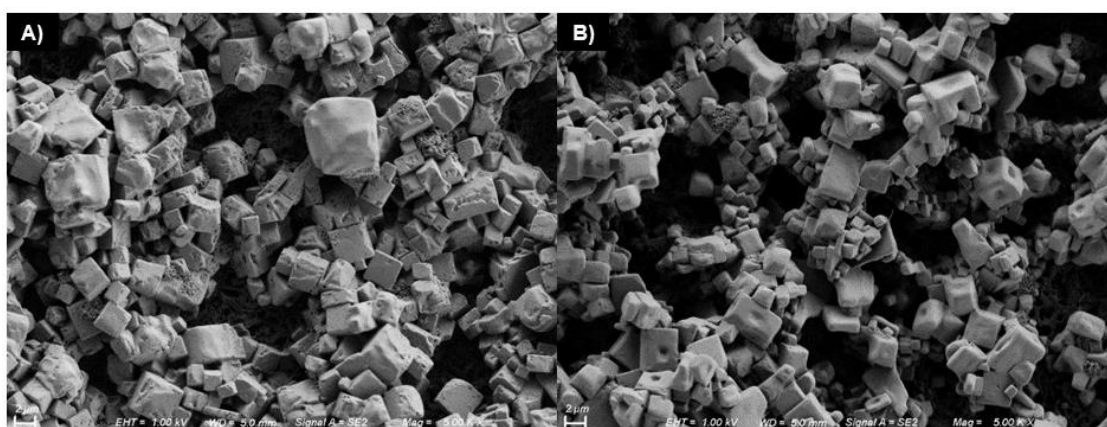
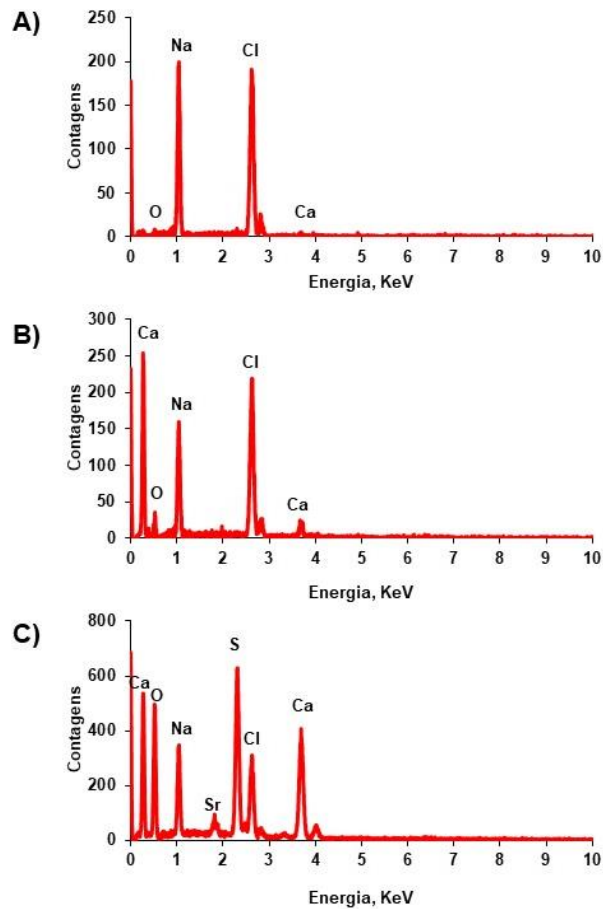


Figura 14- Espectros de EDS para a filtração com etanol e tolueno. A) Etanol+ tolueno (10%+90%); B) Etanol+tolueno (20%+80%) e C) Etanol+tolueno (30%+70%).



4.3.4.3 Filtração utilizando misturas de 1-propanol com tolueno para a norma ASTM D4807

Subsequentemente, foi avaliada a mistura tolueno e 1-propanol, nas seguintes misturas: *i*) 1-propanol+tolueno (5%+95%), *ii*) 1-propanol+tolueno (10%+90%), *iii*) 1-propanol+tolueno (30%+40%) *iv*) 1-propanol+tolueno (40%+60%) e *v*) 1-propanol+tolueno (50%+50%).

Os resultados para o teor de sedimentos para as misturas de 1-propanol e tolueno são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Teor de sedimentos (%) para a misturas de 1-propanol com tolueno.

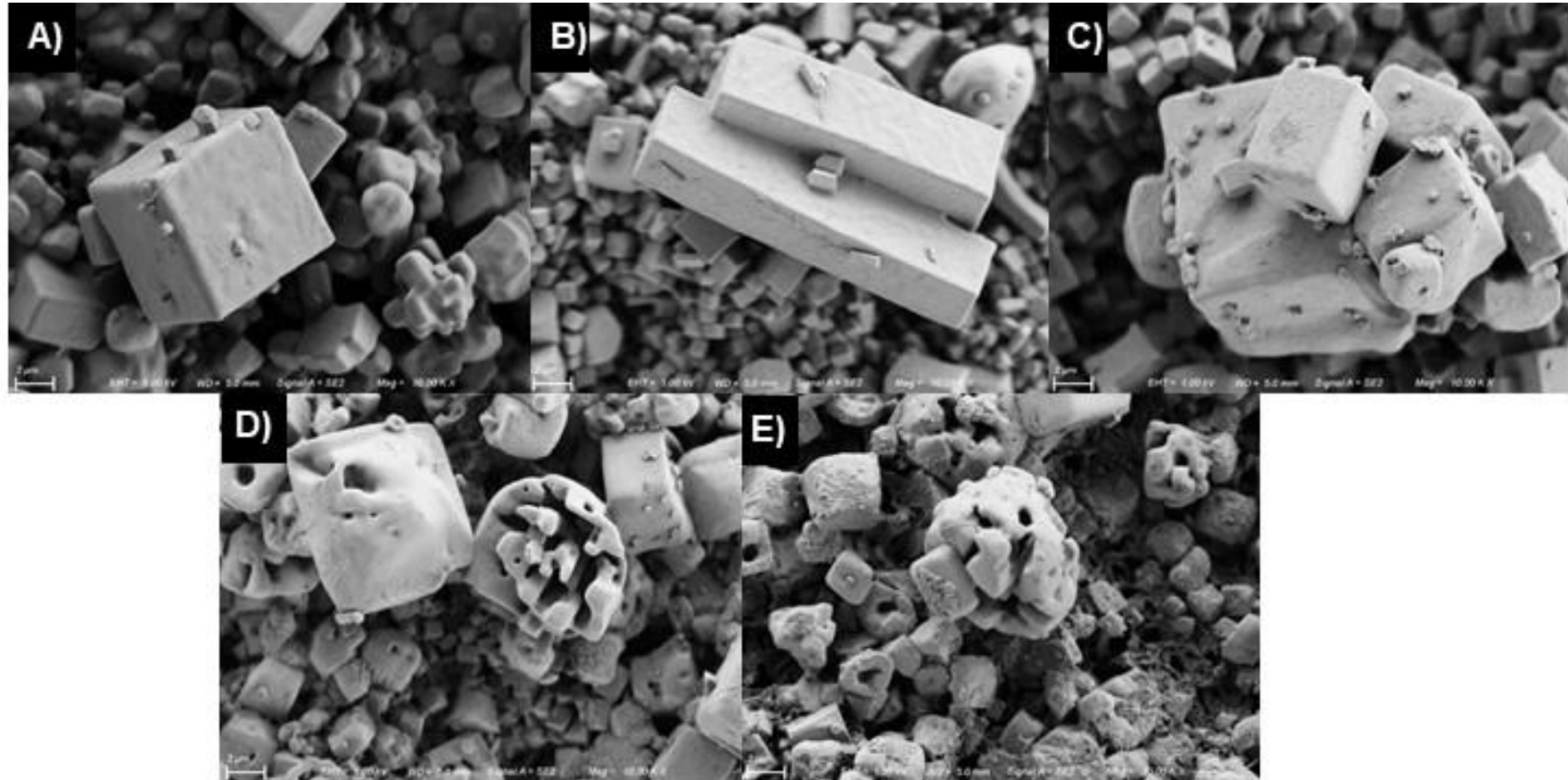
Mistura de Solventes	Teor de sedimentos (%)
Tolueno	1,33 ± 0,01
1-Propanol + tolueno (5%+95%)	1,09 ± 0,17
1-Propanol + tolueno (10%+90%)	0,796 ± 0,075
1-Propanol + tolueno (30%+70%)	0,825 ± 0,106
1-Propanol + tolueno (40%+60%)	0,650 ± 0,070
1-Propanol + tolueno (50%+50%)	0,665 ± 0,049

A partir dos resultados para o teor de sedimentos apresentados na Tabela 11, é possível verificar uma diminuição significativa do teor de sólidos com o aumento da concentração de 1-propanol. Contudo, para concentrações de 1-propanol superiores a 40%, não se observa uma diminuição na quantidade de sólidos retidos na membrana. Comparando com os resultados obtidos para 1-propanol+tolueno, consta-se uma diminuição das espécies salinas retidas na membrana, quando comparado com o tolueno. Para a verificação da hipótese de formação de cristais com tamanho inferior a 0,45 μm , foram realizadas filtrações utilizando a mistura 1-propanol+tolueno (30%+70%) com as membranas de 0,11 e 0,22 μm . Os teores de sedimentos retidos nas membranas foram de 0,879 ± 0,041 e 0,911 ± 0,042 para as membranas de 0,11 e 0,22 μm , respectivamente. Diferentemente do que aconteceu com a mistura etanol+tolueno, não se observou um incremento significativo no teor de sedimentos retidos na membrana de 0,11 e 0,22 μm para a mistura. Assim, provavelmente tenha ocorrido uma maior solubilização das espécies salinas na mistura 1-propanol+tolueno, em relação a filtração conduzida somente com tolueno. Para verificar a influência do formato da cadeia carbônica do solvente, procedeu-se a determinação do teor de sedimentos com uma mistura isopropanol+tolueno (50%+50%), obtendo-se a quantidade de sólidos de 0,822 ± 0,06 %. Observa-se que quantidade de sedimentos retida na membrana de nylon é maior quando utilizada a mistura isopropanol+tolueno em comparação à mistura 1-propanol+tolueno (50%+50%). Novamente, a diferença na quantidade de sólidos

retidos na membrana deve estar relacionada com uma maior solubilização das espécies salinas na mistura 1--propanol+tolueno (50%+50%).

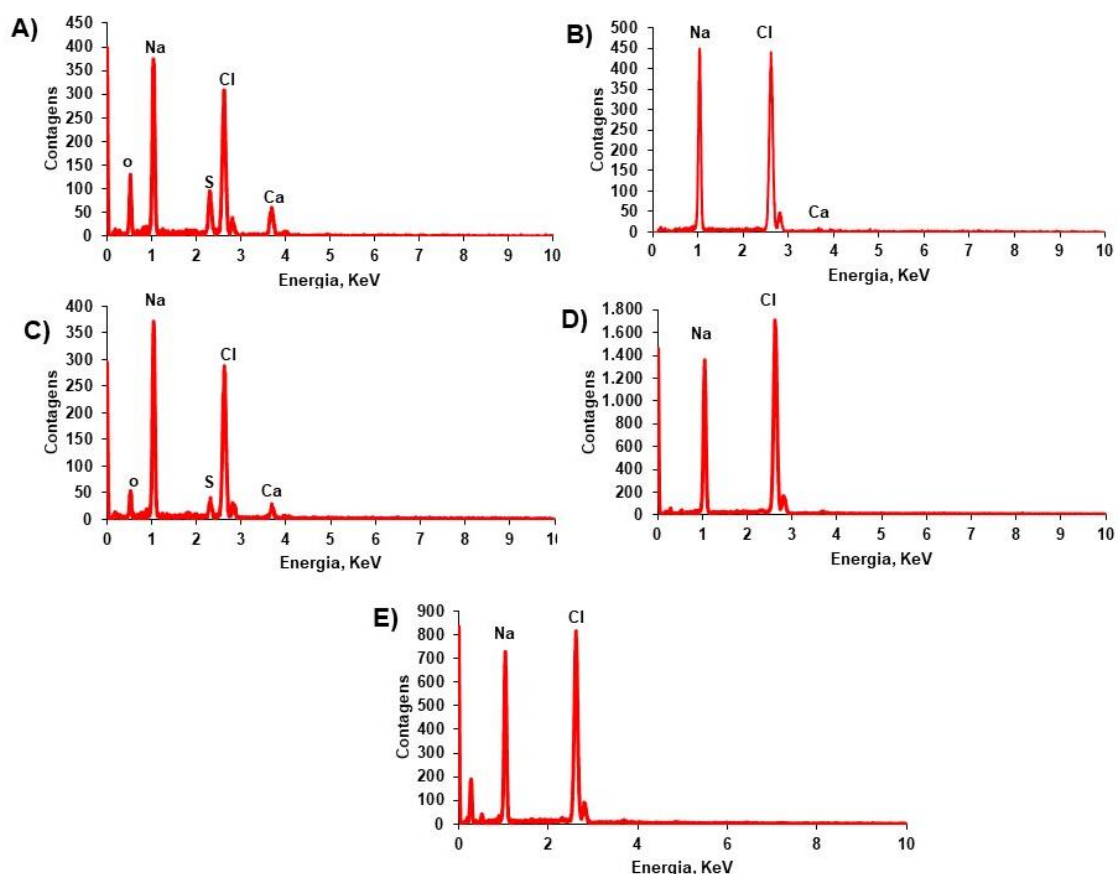
Na Figura 17, estão as imagens por microscopia eletrônica de varredura para as diferentes misturas de 1-propanol+tolueno.

Figura 15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura após alteração do volume de propanol com tolueno para a filtração. A) 1-Propanol+tolueno (5%+95%), B) 1-Propanol+tolueno (10%+90%), C) 1-Propanol+tolueno (30%+70%), D) 1-Propanol+ tolueno (40%+60%) e E) 1-Propanol+tolueno (50%+50%)



As microscopias obtidas com MEV mostram a presença de cristais com formato cúbico para as misturas contendo até 10% de 1-propanol. Com o aumento da concentração de 1-propanol, os cristais das espécies salinas retidas nas membranas para a não apresentar mais formato definido. Os espectros de EDS apresentados na Figura 17 mostram que os sólidos retidos na superfície da membrana são formados majoritariamente de Na, Cl, Ca e S.

Figura 16- Espectros de EDS para a filtração com 1-Propanol com tolueno. A) 1-Propanol+tolueno (5%+95%), B) 1-Propanol+tolueno (10%+90%), C) 1-Propanol+tolueno (30%+70%), D) 1-Propanol+ tolueno (40%+60%) e E) 1-Propanol+tolueno (50%+50%)



4.3.4.4 Filtração utilizando misturas de 1-butanol com tolueno e 2-butanol com tolueno para a norma ASTM D4807

O 1-butanol e 2-butanol foram os últimos álcoois avaliados em misturas com o tolueno. Misturas contendo concentrações de 10% a 50% destes álcoois

em misturas com tolueno foram avaliadas como solventes para a determinação de sedimentos. Na Tabela 12, consta o teor de sedimentos para as diferentes misturas de 1-butanol e 2-butanol com tolueno. Observa-se, uma redução superior a 30% na quantidade de sólidos quando comparados os teores de sedimentos obtidos com as misturas 1-butanol e 2-butanol e os valores obtidos somente com o tolueno. Está menor quantidade de sólidos retidos quando usadas as misturas de 1-butanol e 2-butanol devem estar relacionadas com uma maior solubilidade das espécies salinas nestes solventes, em comparação com a filtração usando tolueno. Contudo, não se observa uma diminuição significativa no teor de sólidos retidos na membrana com o aumento das concentrações de 1-butanol e 2-butanol. Como observado na comparação da quantidade de sedimentos obtidos com as misturas de etanol+tolueno e 1-propanol+tolueno, o aumento da cadeia carbônica do álcool não permitiu a diminuição na quantidade de sólidos retidos na superfície da membrana. Também foi realizada a filtração com as misturas de 1-butanol e 2-butanol com tolueno e utilizando as membranas de 0,11 e 0,22 μm , conforme Tabela 13. Não se observam diferenças significativas nas quantidades de sólidos retidos nas membranas de de 0,11, 0,22 e 0,45 μm quando utilizadas as misturas de 1-butanol e 2-butanol com tolueno.

Tabela 12- Teor de sedimentos (%) obtidos as diferentes misturas de 1-butanol e 2-butanol com tolueno.

Mistura de solvente	Teor de sedimentos (%)
Tolueno	1,33 ± 0,01
1-butanol+tolueno (10%+90%)	0,898 ± 0,124
1-butanol+tolueno (20%+80%)	0,906 ± 0,041
1-butanol+tolueno (30%+70%)	0,869 ± 0,023
1-butanol +tolueno (40%+60%)	0,876 ± 0,016
1-butanol+tolueno (50%+50%)	0,896 ± 0,081
2-butanol+tolueno (10%+90%)	0,926± 0,096
2-butanol+tolueno (20%+80%)	0,996 ± 0,033
2-butanol+tolueno (30%+70%)	0,970 ± 0,110
2-butanol+tolueno (40%+60%)	0,883 ± 0,041
2-butanol+tolueno (50%+50%)	0,900 ± 0,037

Na Figura 17, estão as imagens de microscopia para as misturas de 1-butanol+tolueno e 2-butanol+tolueno e novamente a utilização de álcoois promove a formação de cristais cúbicos formados majoritariamente por Na, Cl e Ca, conforme espectros de EDS apresentados na Figura 18.

Tabela 13- Teor de sedimentos (%) obtidos as diferentes misturas de 1-butanol e 2-butanol com tolueno para as membranas de 0,45, 0,22 e 0,11 µm

Solvente	Porosidade (µm)		
	0,45	0,22	0,11
Tolueno	1,33 ± 0,014	1,43 ± 0,08	1,49 ± 0,03
1-Butanol+tolueno (50%+50%)	0,944 ± 0,055	0,932 ± 0,015	0,927 ± 0,075
2-Butanol+tolueno (50%+50%)	0,920 ± 0,056	0,941 ± 0,063	1,00 ± 0,06

Figura 17- Imagens de microscopia eletrônica de varredura após alteração do volume de 1-butanol e 2-butanol com tolueno para a filtração. A) 1-Butanol+tolueno (10%+90%), B) 1-Butanol+ tolueno (20%+80%), C) 1-Butanol+tolueno (30%+70%), D) 1-Butanol+tolueno (40%+60%), E) 1-Butanol+tolueno(50%+50%), F) 2-Butanol+tolueno (10%+90%), G) 2-Butanol+tolueno (20%+80%), H) 2-Butanol+tolueno (30%+70%), I) 2-Butanol+tolueno (40%+60%) e J) 2-Butanol+tolueno (50%+50%)

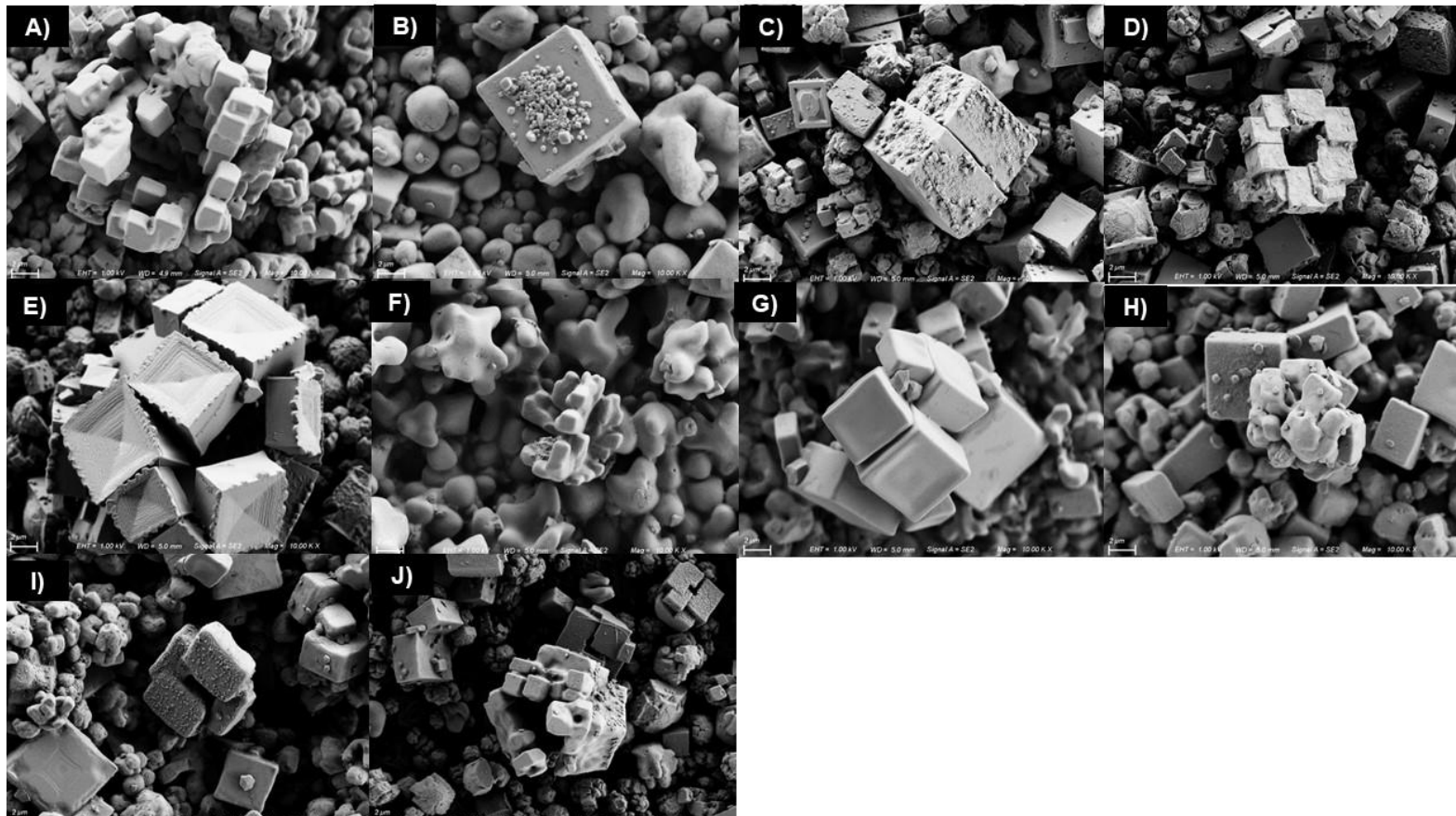
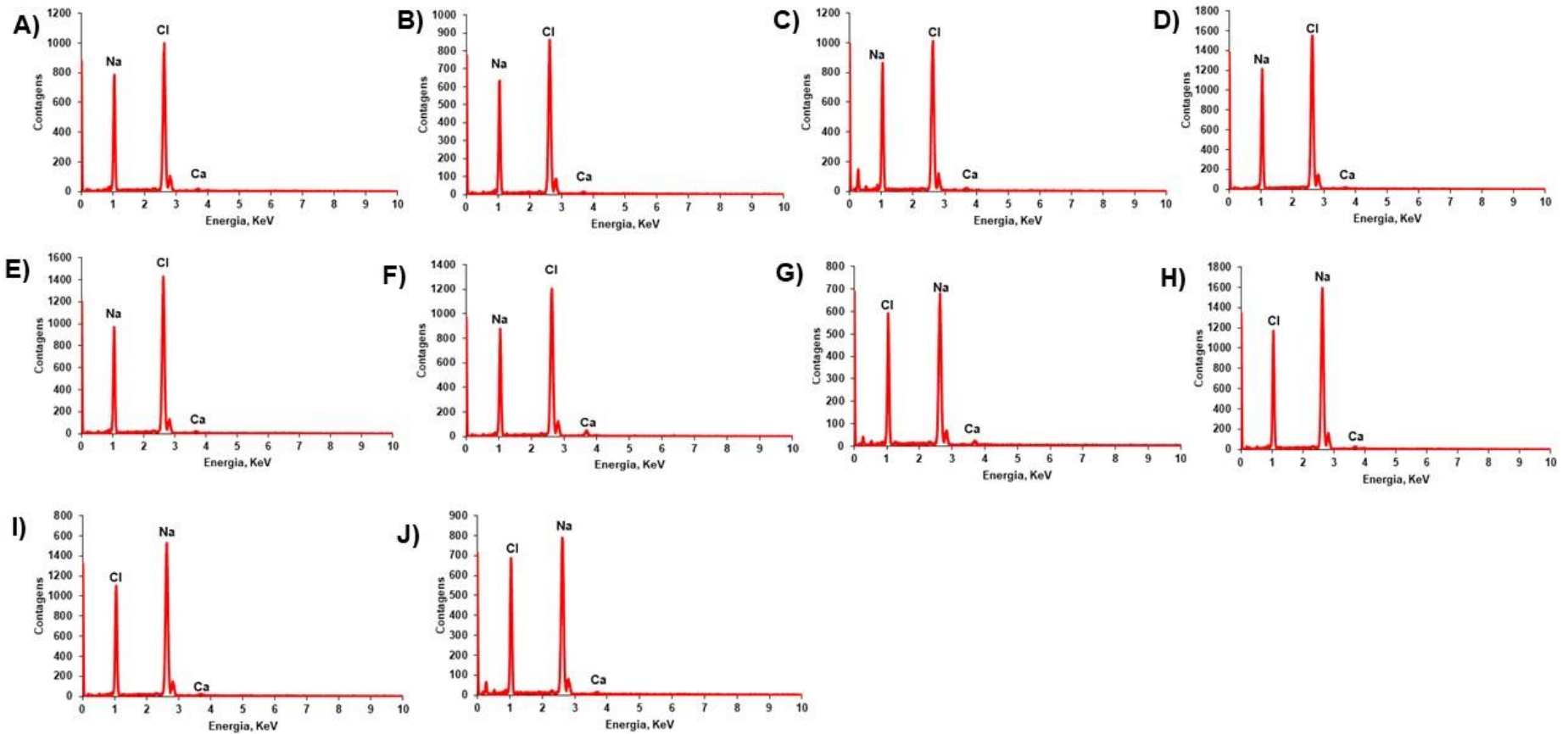


Figura 18- Espectros de EDS para a filtração usando as seguintes misturas: A) 1-Butanol+tolueno (10%+90%), B) 1-Butanol+ tolueno (20%+80%), C) 1-Butanol+tolueno (30%+70%), D) 1-Butanol+tolueno (40%+60%), E) 1-Butanol+tolueno (50%+50%), F) 2-Butanol+tolueno (10%+90%), G) 2-Butanol+tolueno (20%+80%), H) 2-Butanol+tolueno (30%+70%), I) 2-Butanol+tolueno (40%+60%) e J) 2-Butanol+tolueno (50%+50%)



4.3.5 Aplicação das diferentes misturas de solventes para demais amostras de petróleo

As diferentes misturas de solventes utilizadas na filtração da norma ASTM D4807 avaliadas para a amostra A, também foram aplicadas para as amostras B e C. As amostras B e C tem uma quantidade de água de sais bem inferior à amostra A. Em ambas as amostras a concentração de cloreto é inferior a 820 mg kg⁻¹, enquanto que as concentrações de Ca e Na são inferiores a 268 mg kg⁻¹ para as duas amostras.

Na Tabela 14, estão apresentados os resultados para o teor de sedimentos para duas amostras de petróleo utilizando as diferentes misturas de solventes. Para a amostra B as maiores reduções na quantidade de sólidos retidos na superfície da membrana foram observadas para misturas de etanol+tolueno (10%+90%), 1-Propanol+tolueno (30%+70%) e 1-Butanol+tolueno (50%+50%), quando comparadas com utilização de tolueno, conforme recomendação da norma ASTM D4807. Para a amostra A, as maiores reduções nas quantidades de sedimentos retidos foram observadas para as misturas de etanol+tolueno (30%+70%) e 1-butanol+tolueno (10%+90%). Novamente, para as amostras B e C, a redução da quantidade de sedimentos retidos na superfície da membrana deve estar relacionada com o aumento da solubilidade das espécies salinas com o uso de misturas contendo álcoois. Neste caso, os experimentos para a identificação de cristais com tamanho inferior a 0,45 µm, utilizando membranas de 0,11 e 0,22 µm, não foram realizados.

Tabela 14- Teor de sedimentos (%) após alteração dos solventes para a filtração da amostra B e C.

Mistura de solvente	Teor de sedimentos (%)	
	Amostra B	Amostra C
Tolueno	0,157 ± 0,014	0,173 ± 0,010
Xileno	0,189 ± 0,042	0,192 ± 0,034
Etanol+tolueno (10%+90%)	0,050 ± 0,012	0,039 ± 0,002
Etanol+tolueno (30%+70%)	0,021 ± 0,002	0,019 ± 0,003
1-Propanol+tolueno (10%+90%)	0,081 ± 0,001	0,144 ± 0,055
1-Propanol+tolueno (30%+70%)	0,065 ± 0,005	0,126 ± 0,030
Isopropanol+tolueno (50%50%)	0,087 ± 0,004	0,102 ± 0,012
1-Butanol+tolueno (10%+90%)	0,084 ± 0,016	0,089 ± 0,003
1-Butanol+tolueno (50%+50%)	0,068 ± 0,002	0,091 ± 0,003
2-Butanol+tolueno (10%+90%)	0,107 ± 0,004	0,113 ± 0,003
2-Butanol+tolueno (50%+50%)	0,090 ± 0,010	0,119 ± 0,010

Para as amostras B e C foram realizadas as análises por MEV e observou-se a formação de esferas salinas. Estas estruturas também foram identificadas por Enders e colaboradores e de acordo com os autores estas esferas são formadas durante o processo de cristalização utilizando misturas de solventes contendo álcoois. Para ambas as amostras ocorre a formação de esferas salinas com a mistura isopropanol+tolueno. Além disso, para a amostra C, também foram identificadas esferas salinas com as misturas 1-butanol+tolueno e 2-butanol+tolueno conforme a Figura 19. De acordo com a Figura 20 a composição dos cubos, que compõem as esferas salinas, é majoritariamente constituída de Na, Cl e Ca.

Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra C. A) 1-butanol+tolueno (50%+50%) e B) 2-butanol+tolueno (50%+50%)

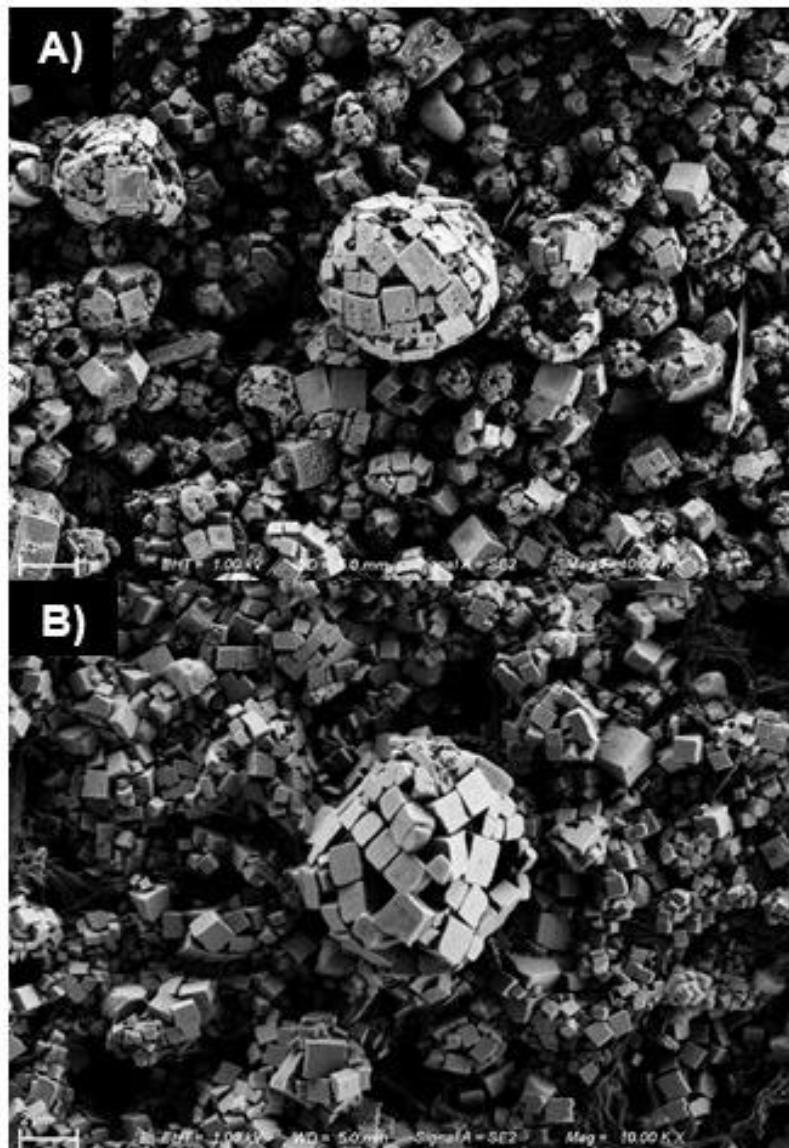
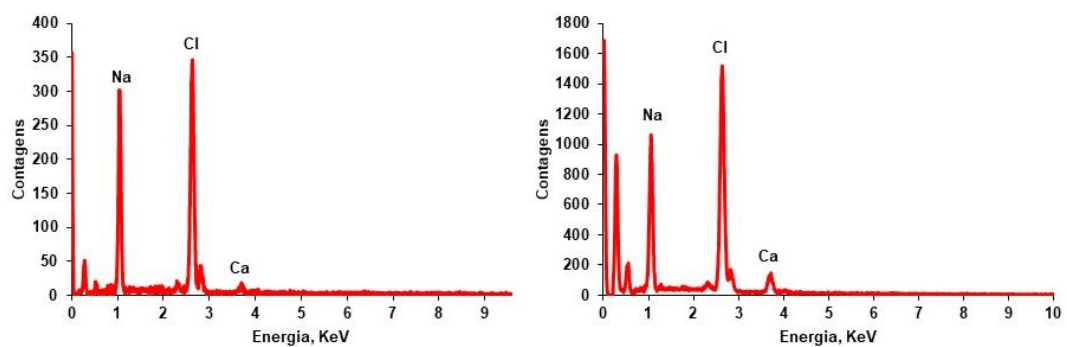


Figura 20 - Espectros de EDS após alteração dos solventes para a filtração da amostra C. A) 1-butanol+tolueno (50%+50%) e B) 2-butanol+tolueno (50%+50%)



4.3.6 Solubilização das membranas após a filtração das diferentes misturas e determinação de Ca, Cl⁻, Na e SO₄²⁻

Para verificar a concentração das espécies salinas retidas na superfície das membranas utilizando as diferentes misturas de solventes, estas foram solubilizadas em água no interior de frascos de polipropileno de 50 mL.

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados para as concentrações Ca, Cl⁻, Na e SO₄²⁻ das espécies salinas retidas nas membranas das amostras A, B e C. Nos dados da Tabela 15 para a amostra A, percebe-se uma redução significativa (superior a 50%) da concentração de Ca nos sólidos retidos nas membranas para todas as misturas de solventes avaliados, em comparação a concentração de Ca nos sólidos isolados utilizando o tolueno. A mesma diminuição da concentração não foi observada para sódio. Isto pode ser explicado pela maior solubilidade do CaCl₂ nos álcoois, quando comparado com o NaCl. Por exemplo, as solubilidades do NaCl e do CaCl₂ em etanol são de 0,65 g kg⁻¹ e 258 g kg⁻¹, respectivamente. As reduções da concentração de cloreto nas espécies salinas retidas nas membranas com filtração utilizando álcoois foi superior a 20%, quando comparada com a concentração de cloreto nos sólidos retidos na membrana com tolueno. Não foram observadas reduções significativas nas concentrações de sulfato quando utilizadas as filtrações com misturas contendo álcoois. Para os resultados da amostra B (Tabela 15) novamente observa-se uma redução expressiva (superior a 69%) da concentração de cálcio dos sólidos retidos nas membranas obtidas mediante a filtração com misturas contendo álcoois. As reduções na concentração de cloreto, por sua vez, são superiores a 40%, com destaque para a diminuição de 96% na concentração de cloreto quando utilizada a mistura etanol+tolueno (30%+70%). Na mesma mistura de etanol+tolueno (30%+70%) foi observada maior redução na concentração de Na. Não se observou diminuição de na concentração de sulfato quando utilizada a filtração com mistura de solventes contendo os álcoois. Por fim, para a amostra C observou-se um comportamento semelhante ao da amostra B, com as maiores diminuições da concentração de Ca, cloreto e Na na mistura de etanol+tolueno (30%+70%). Pode se observar desta forma uma maior solubilização de cloreto de cálcio ao invés de cloreto de sódio.

Na Tabela 16 é apresentada a influência da composição de solventes utilizados na filtração da norma ASTM D4807, juntamente com a porosidade da membrana. Observa-se que para o Ca a menor concentração foi obtida utilizando a mistura de etanol+tolueno (30%+70%) na membrana de 0,45 μm . Comparando com a concentração obtida para a membrana de 0,11 μm , consta-se a presença de cristais de espécies salinas contendo Ca que não foram retidas na membrana de 0,45 μm . O mesmo comportamento é observado para a concentração de Ca quando utilizadas as misturas de 1-butanol+tolueno (50%+50%) e 2-butanol+tolueno (50%+50). Neste caso, como a concentração de Ca foi menor na membrana de 0,45 μm , a utilização destas misturas solventes produziu cristais que só foram retidos na membrana de 0,11 μm . Para as demais misturas não se observa diferença significativa na concentração de Ca das espécies salinas retidas na superfície das membranas de 0,11 e 0,45 μm . Tais resultados corroboram com os resultados do teor de sedimentos apresentados anteriormente.

No que diz respeito ao Na, foram observadas diferenças significativas na concentração deste elemento nas espécies salinas retidas nas membranas de 0,11 e 0,45 μm usando todas as misturas de solventes, com exceção Isopropanol+tolueno (50%+50%). No caso do Cl⁻, a única diferença significativa na concentração deste elemento, ao comparar as duas membranas foi observado para a mistura etanol+tolueno (30%+70%).

Tabela 15- Concentração de Ca, Cl⁻, Na e SO₄²⁻ nos sedimentos de petróleo A e B após solubilização com diferentes solventes e determinação por ICP OES e IC-DC Resultados expressos em µg g⁻¹, n=3.

Amostra A	Ca	Cl ⁻	Na	SO ₄ ²⁻
Tolueno	834 ± 39	6463 ± 594	2499 ± 369	80 ± 3
Isopropanol+tolueno (50%+50%)	217 ± 14	4875 ± 495	2342 ± 312	77 ± 4
Etanol+tolueno (30%+70%)	70 ± 7	2578 ± 80	1760 ± 240	83 ± 4
1-propanol+tolueno (30%+70%)	410 ± 33	4178 ± 810	2206 ± 72	88 ± 8
1-butanol+tolueno (50%+50%)	224 ± 12	4648 ± 267	2448 ± 90	82 ± 7
2-butanol+tolueno (50%+50%)	148 ± 32	5431 ± 915	1551 ± 21	94 ± 10
Amostra B	Ca	Cl ⁻	Na	SO ₄ ²⁻
Tolueno	159 ± 15	512 ± 90	150 ± 14	36 ± 6
Isopropanol+tolueno (50%+50%)	35 ± 4	254 ± 32	149 ± 6	32 ± 1
Etanol+tolueno (30%+70%)	18 ± 5	64 ± 1	1,7 ± 0,2	34 ± 3
1-propanol+tolueno (30%+70%)	49 ± 12	307 ± 14	98 ± 2	32 ± 2
1-butanol+tolueno (50%+50%)	37 ± 0,1	263 ± 64	73 ± 1	40 ± 2
2-butanol+tolueno (50%+50%)	31 ± 4	205 ± 2	101 ± 4	37 ± 3
Amostra C	Ca	Cl ⁻	Na	SO ₄ ²⁻
Tolueno	267 ± 17	685 ± 150	108 ± 7	25 ± 6
Isopropanol+tolueno (50%+50%)	36 ± 4	181 ± 10	86 ± 12	16 ± 1
Etanol+tolueno (30%+70%)	24 ± 5	58 ± 9	5,0 ± 2	25 ± 3
1-propanol+tolueno (30%+70%)	63 ± 5	222 ± 24	74 ± 7	19 ± 2
1-butanol+tolueno (50%+50%)	32 ± 3	290 ± 17	46 ± 1,5	18 ± 2
2-butanol+tolueno (50%+50%)	47 ± 9	225 ± 28	62 ± 1,6	26 ± 5

Tabela 16 - Concentração de Ca, Cl⁻, Na e SO₄²⁻ em sedimentos de petróleo A após solubilização da amostra em membranas de diferentes porosidades e determinação por ICP OES e IC-DC. Resultados expressos em µg g⁻¹, n=3.

Mistura	Porosidade (µm)	Ca	Cl ⁻	Na	SO ₄ ²⁻
Tolueno	0,45	834 ± 39	6463 ± 594	2499 ± 369	80 ± 3
Tolueno	0,11	802 ± 52	6008 ± 502	1982 ± 409	64 ± 7
Isopropanol+tolueno (50%+50%)	0,45	217 ± 14	4875 ± 495	2342 ± 312	57 ± 4
Isopropanol+tolueno (50%+50%)	0,11	244 ± 51	4914 ± 110	2289 ± 216	90 ± 6
Etanol+tolueno (30%+70%)	0,45	70 ± 7	2578 ± 73	1760 ± 240	93 ± 4
Etanol+tolueno (30%+70%)	0,11	283 ± 52	4661 ± 132	2848 ± 277	94 ± 15
1-propanol+tolueno (30%+70%)	0,45	293 ± 62	4178 ± 810	2606 ± 172	88 ± 8
1-propanol+tolueno (30%+70%)	0,11	270 ± 31	4297 ± 367	4236 ± 744	88 ± 6
1-butanol+tolueno (50%+50%)	0,45	176 ± 9	4294 ± 535	2879 ± 113	85 ± 5
1-butanol+tolueno (50%+50%)	0,11	223 ± 8,6	4769 ± 50	3121 ± 403	79 ± 2
2-butanol+tolueno (50%+50%)	0,45	148 ± 32	4844 ± 86	1551 ± 21	94 ± 10
2-butanol+tolueno (50%+50%)	0,11	214 ± 18	4916 ± 573	2646 ± 1,61	98 ± 2

5 - CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível verificar a influência das condições experimentais da norma ASTM D4807 na quantidade e características dos sólidos retidos na superfície da membrana de nylon. A partir dos resultados para o teor de sedimentos, não foi observada diferença significativa para todas as condições experimentais envolvendo a temperatura, uso de agitação magnética e nível de vácuo.

As diferentes misturas de solventes usando os álcoois etanol, isopropanol, 1-propanol, 1-butanol e 2-butanol com tolueno, produziram resultados para a quantidade de sedimentos inferiores aos observados quando utilizado somente o tolueno. A maior redução na quantidade de sólidos retidos na membrana foi observada para a mistura etanol+tolueno (30%+70%). Além disso, o uso das misturas contendo os diferentes álcoois, modificou o formato dos cristais das espécies salinas retidas na superfície da membrana, com a predominância de cristais na forma cúbica formados majoritariamente por Na, Ca e Cl. Utilizando somente o tolueno, os sólidos retidos na superfície da membrana não apresentaram cristais com formada definida.

Além da redução do teor de sedimentos observado na utilização da mistura etanol+tolueno (30%+70%), também foram identificados sólidos com tamanho inferior a 0,45 μm , que somente foram retidos nas membranas de 0,11 e 0,22 μm .

A determinação de Na, Ca, Cl⁻ e SO₄²⁻ nos sólidos retidos nas membranas de nylon, utilizando as técnicas de espectrometria de emissão óptica e cromatografia de íons, permitiu identificar a solubilidade dos sais frente às misturas de solventes utilizadas. Constatou-se uma solubilidade seletiva, com uma maior solubilização dos sais de Ca, em relação aos sais de Na, para todas as misturas de solventes utilizando os diferentes álcoois. Isto pode ser explicado pela maior solubilidade do CaCl₂ nos álcoois, quando comparado com o NaCl.

6 REFERÊNCIAS

- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Brasil, 2020. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 20 de fevereiro
- ANTES, F. et al. Sediment Removal from Crude Oil Emulsion using Microwave Radiation. v. 24, 2013.
- ANTES, F. G. et al. Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination. **Analytical Methods**, v. 3, n. 2, p. 288-293, 2011.
- ASTM, Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric method) (ASTM D6470): 2015.**
- ASTM, Standard Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants (ASTM D4175-18): 2018.**
- ASTM, Standard Test Method for salts in crude oil (electrometric method) (ASTM D 3230): 2004.**
- ASTM, Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration (D 4807-05): 2005).**
- ASTM: Standard Test Methods for Chloride Ion In Water (ASTM D512): 2004.**
- ASTM, Standard test methods for determination of nickel, vanadium, iron, and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry (ASTM 5863-B): 2005.**
- BECHLIN, M. A.; FERREIRA, E. C.; NETO, J. A. G. Determination of chlorine in cement via CaCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample analysis. **Microchemical Journal**, v. 132, p. 130-135, 2017.
- BELL, S.; MORRIS, K. **An introduction to microscopy**. New York: 2010.
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, S. A. M.; MOLINA, S. C. E. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2011.
- BRYERS, R. W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 22, n. 1, p. 29-120, 1996.

- CÂMARA DOS DEPUTADOS. **Os Desafios do Pré-Sal**. v: 1, p 76. Brasília, 2009.
- CLOUD, R. W. et al. Further Investigations into the Nature of Salt Spheres and Inorganic Structures at the Crude Oil-Water Interface. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2376-2382, 2010.
- CLOUD, R. W. et al. Salt spheres-inorganic structures isolated from petroleum-based emulsions. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1350-1357, 2007.
- DOYLE, A. et al. Direct chlorine determination in crude oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry: An improved method based on a proper strategy for sample homogenization and calibration with inorganic standards. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p. 368-372, 2011.
- ENDERS, M. S. P. et al. Characterization of Inorganic Solids Present in Brazilian Crude Oil Emulsions Using Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (EDS): Evaluation of the Effect of Solvents. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 2, p. 1309-1316, 2020.
- ENDERS, M. S. P. et al. Determination of Chlorine in Crude Oil by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry Using AlCl, InCl, and SrCl Molecules. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3637-3643, 2016.
- FARAH, M. A. **Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction**. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005.
- FLORES, E. M. M. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Amsterdam: Elsevier: 2014.
- GINÉ, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Piracicaba: CENA,: 1998.
- GIRÃO, A.; CAPUTO, G.; FERRO, M. C. **Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS)**. 2017.
- GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: 2003.

- GRAY, M.; EATON, P.; LE, T. Kinetics of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil. v. 26, p. 1924-1933, 2008.
- HADDAD, P. R.; NESTERENKO, P. N.; BUCHBERGER, W. Recent developments and emerging directions in ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, n. 1-2, p. 456-473, 2008.
- JÚNIOR, C. A. **Técnicas microscópicas de caracterização de materiais**. 2007
- KOKAL, S. Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review. **Spe Production & Facilities**, v. 20, n. 1, p. 5-13, 2005.
- KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ,,: 2016.
- LEE, R. F. Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 5, n. 2, p. 117-126, 1999.
- LEWIS, A. et al. **Characterization of a crystalline product. Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications**. Cambridge. Cambridge University Press. 2015.
- LINNIKOV, O. Spontaneous crystallization of sodium chloride from aqueousethanol solutions Part 1: Kinetics and mechanism of the crystallization process. v. 39, p. 516-528, 2004.
- MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materias: uma introdução** Universidade Federal do Rio de Janeiro: 2002.
- MEREDITH, W.; KELLAND, S.-J.; JONES, D. M. J. O. G. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. v. 31, p. 1059-1073, 2000.
- METROHM. **Monografia: Práticas de Cromatografia de Íons** Suíça. 2006
- MONTASER, A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry**. Nova York: Wiley-VCH,,: 1998.
- MORIGAKI, M. K. et al. Salinity of crude oil: Optimization of methodology and new method for extraction of salt in petroleum. **Quim. Nova**, v. 33, n. 3, p. 607-612, 2010.

- OLIVEIRA, I. K. S. et al. Determination of Chlorine in Crude Oil Emulsified via the MgCl Molecule by HR-CS MAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 3, p. 571-578, 2018.
- PEREIRA, E. R. et al. Determination of chlorine in coal via the SrCl molecule using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 114, p. 46-50, 2015.
- PEREIRA, E. R. et al. Strontium mono-chloride - A new molecule for the determination of chlorine using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 102, p. 1-6, 2014.
- PEREIRA, J. S. F. et al. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p. 554-558, 2009.
- PETROBRAS. Pré-sal. 2018. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/?gclid=CjwKCAjwn9v7BRBqEiwAbq1Ey4AsSQWuwfLXfcSo0_uCT_4n-Nj0UdNchZH-PeCrpAy8cZeZ15lLehoC1v4QAvD_BwE>. Acesso em: 16 de março de 2022
- PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents. v. 50, n. 1, p. 29-32, 2005.
- PINTO, R. U. **Desenvolvimento de método para remoção de água, sal e sedimento de petróleos do pré-sal empregando radiação micro-ondas**. 2019. -Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2019.
- SCHNEIDER HENN, A. et al. Development of Methods for Mg, Sr and Pb Isotopic Analysis of Crude Oil by MC-ICP-MS: Addressing the Challenges of Sample Decomposition. v. 36, p. 1478-1488, 2021.
- SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New York: 2001.
- SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 2006.

- SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 14, p. 3389-3404, 2002.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo** Rio de Janeiro Petrobras 2001.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 1984.
- TREVELIN, A. et al. Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. v. 124, p. 338-343, 2016.
- UPTIMA. Sodium Chloride. Disponível em: <https://www.interchim.fr/ft/8/89678A.pdf>. Acesso em: Acessado em: 18 de março de 2022.
- WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**. New York: 2009.
- WEISS, J. **Handbook of ion chromatography**. Idstein: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2004.
- ZEISS, C. **Manual for the SUPRA (VP and ULTRA Scanning Electron Microscopes (Manual SmartSEM V 05.00))**. Cambridge. 2005
- ZHENG, F. et al. Controlled Crystallization of Sodium Chloride Nanocrystals in Microdrop-lets Produced by Electrospray from an Ultra-Dilute Solution. v. 2016, n. 12, p. 1860-1865, 2016