



UFSM

Dissertação de Mestrado

**EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA A
REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS DE PETRÓLEO E
POSTERIOR CARACTERIZAÇÃO**

Letícia Severo Fagundes Pereira

PPGPro

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA A
REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS DE PETRÓLEO E
POSTERIOR CARACTERIZAÇÃO**

por

Letícia Severo Fagundes Pereira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, **Área de Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos**

Santa Maria, RS, Brasil

2012

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciência e Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA A
REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS DE PETRÓLEO E
POSTERIOR CARACTERIZAÇÃO**

Elaborada por

Letícia Severo Fagundes Pereira

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto (UFSM-RS)

Prof. Dr. Adilson Ben da Costa (UNISC-RS)

Santa Maria, 30 de julho de 2012.

***Dedico este trabalho aos meus
pais e às minhas irmãs.***

AGRADECIMENTOS

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

À equipe de Tecnologia de Processamento Primário (TPAP) do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (**CENPES/PETROBRAS**), pelo apoio constante e auxílio para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo apoio e amizade, além da transmissão de conhecimentos e exemplo profissional.

Ao Prof. **Adilson Ben da Costa**, pela participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. **Edson Luiz Foletto**, pelas sugestões e contribuições como banca examinadora.

Ao Prof. **Edson Irineu Müller**, Prof. **José Neri G. Paniz**, Prof. **Juliano S. Barin** e Prof. **Valderi L. Dressler** pelo exemplo profissional, pela amizade, incentivo e sugestões para a melhoria deste trabalho.

Aos professores, colegas e amigos do **Setor de Química Industrial e Ambiental**, pela amizade, apoio e companheirismo demonstrados. Em especial, agradeço as colegas Fabiane G. Antes, Juliana S. F. Pereira, Liange O. Diehl, Lucas Schimidt, Paula Boeck e Rochele S. Picoloto pela amizade, disposição e colaboração direta no desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 PETRÓLEO.....	19
2.2 FORMAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO.....	20
2.2.1 Estabilidade das emulsões A/O.....	22
2.2.1.1 Estabilidade das emulsões A/O na presença de sedimentos.....	27
2.2.1.2 Efeito dos agentes estabilizadores de emulsões nos parâmetros de caracterização do petróleo.....	33
2.3 MÉTODOS EMPREGADOS PARA A DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEO.....	34
2.4 RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....	39
2.4.1 Uso da radiação micro-ondas para a desestabilização de emulsões de petróleo.....	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	49
3.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	54
3.3 AMOSTRAS.....	56
3.4 PROCEDIMENTO DE REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....	59
3.5 PROCEDIMENTOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO.....	61

3.5.1 Parâmetros determinados antes e após a aplicação do procedimento de remoção de água, sal e sedimentos por radiação micro-ondas	61
3.5.1.1 Determinação do teor de sedimentos.....	61
3.5.1.2 Determinação do teor de água	61
3.5.1.3 Determinação de sal por MIC.....	62
3.5.2 Parâmetros determinados após a aplicação do procedimento de remoção de água, sal e sedimentos por radiação micro-ondas	63
3.5.2.1 Determinação da densidade.....	63
3.5.2.2 Determinação da viscosidade	64
3.5.2.3 Determinação de enxofre e nitrogênio total.....	64
3.5.2.4 Determinação do número de acidez total.....	64
3.5.3 Determinação de sal pela norma ASTM D 6470⁸²	65
3.6 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS POR CENTRIFUGAÇÃO	65
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DA AMOSTRA DE PETRÓLEO “A”	66
3.7.1 Caracterização dos sedimentos da amostra de petróleo “A” quanto a distribuição do tamanho de partícula, a determinação de metais e não-metals e a identificação de carbonatos	68
3.7.1.1 Determinação da distribuição do tamanho de partícula	68
3.7.1.2 Identificação de carbonato	69
3.7.1.3 Decomposição dos sedimentos por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	69
3.7.2 Caracterização dos sedimentos quanto a determinação do teor de sal...	71
3.7.3 Identificação da composição dos sedimentos	72
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	73
4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO	74
4.2 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS DE PETRÓLEO ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS	76

4.2.1 Avaliação do programa de aquecimento.....	76
4.2.1.1 Avaliação da massa de amostra a ser utilizada	82
4.2.1.2 Avaliação do número de etapas de extração	84
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE PETRÓLEO “A” APÓS A APLICAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....	86
4.4 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS POR CENTRIFUGAÇÃO	89
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DA AMOSTRA DE PETRÓLEO “A”	93
4.5.1 Distribuição do tamanho de partícula.....	93
4.5.2 Determinação do teor de sal.....	95
4.5.3 Determinação de metais e não-metals	96
4.5.4 Identificação de carbonato	98
4.5.5 Análise morfológica dos sedimentos	99
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO “B” E “C” APÓS A APLICAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....	101
5 CONCLUSÕES.....	103
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação esquemática das estruturas de asfaltenos formadas pela associação de asfaltenos e resinas. Adaptada de Spiecker <i>et al.</i> ³² 23
Figura 2.	Moléculas de surfactante, e sua estrutura, posicionadas na interface água-óleo em uma emulsão de petróleo do tipo A/O. Adaptado de Lee. ² 24
Figura 3.	Ângulo de contato entre a superfície da partícula e a interface óleo-água da emulsão (parte superior) e posição das partículas na curva da interface água-óleo (parte inferior). (a) Ângulo de contato menor que 90° formando uma emulsão O/A estabilizada por sólidos. (b) Ângulo de contato maior que 90° formando uma emulsão A/O estabilizada por sólidos. Adaptado de Aveyard <i>et al.</i> ⁴² 29
Figura 4.	Materiais sólidos na interface da emulsão. Adaptado de Sztukowski e Yarranton ³⁹ 31
Figura 5.	Imagens das “esferas de sal” obtidas de diferentes emulsões reais do tipo A/O. (A) Sólidos finamente divididos. Adaptada de Cloud <i>et al.</i> ⁴⁵ 32
Figura 6.	Migração dos íons dissolvidos em solução devido ao campo elétrico das micro-ondas. Adaptado de Krug <i>et al.</i> ⁷⁶ 40
Figura 7.	Representação esquemática do efeito da rotação de dipolos nas moléculas polarizadas. (A) moléculas alinhadas com os pólos do campo eletromagnético e (B) desordem molecular devido a alteração no campo eletromagnético. Fonte: Krug <i>et al.</i> ⁷⁶ 41
Figura 8.	Fator de perda dielétrica e potência absorvida para diferentes tipos de materiais transparentes, absorvedores e refletores. Adaptada de Thostenson e Chou. ⁷³ 43
Figura 9.	Estufa equipada com agitador mecânico para homogeneização e aquecimento simultâneo das amostras. 49
Figura 10.	Forno de micro-ondas e rotor utilizados para o procedimento de remoção de água, sal e sedimentos de emulsões de petróleo. 50
Figura 11.	Suporte de quartzo, contendo a amostra de petróleo sobre o papel filtro, utilizado para a decomposição por MIC. 51
Figura 12.	Sistema utilizado para a filtração dos sedimentos das amostras de petróleo. 52
Figura 13.	Forno de micro-ondas utilizado para a decomposição dos sedimentos de

	petróleo.....	53
Figura 14.	Etapas envolvidas para a remoção de água, sais e sedimentos de amostras de petróleo utilizando radiação micro-ondas e caracterização das amostras.	58
Figura 15.	Etapas do preparo da amostra para o procedimento de remoção de água, sal e sedimentos por radiação micro-ondas: (A) pesagem da amostra, (B) adição de água, (C) adição de esferas de vidro.	59
Figura 16.	Etapas da formação do invólucro da amostra de petróleo utilizada no procedimento de MIC. (A) Formação da cavidade de polietileno sobre a placa, (B) adição da alíquota de petróleo sobre o polietileno, (C) fechamento do invólucro, (D) Invólucro contendo a amostra, (E) Invólucro de polietileno na ausência da amostra.	62
Figura 17.	Etapas envolvidas para a caracterização dos sedimentos de petróleo da amostra A.....	67
Figura 18.	Raspagem dos sedimentos da amostra de petróleo A dos filtros de papel para posterior caracterização.	68
Figura 19.	(A) Fase aquosa antes da aplicação da radiação micro-ondas; (B) Fase aquosa, contendo material sólido no fundo do frasco de quartzo, após a primeira extração com radiação micro-ondas; (C) visão ampliada da figura (B).....	77
Figura 20.	Água livre no óleo obtido da amostra A após a primeira etapa de extração com radiação micro-ondas.	79
Figura 21.	Resultados obtidos para o teor de água remanescente na amostra de petróleo A após a primeira etapa de extração com radiação micro-ondas e sucessivas etapas de centrifugação, $n \geq 3$	80
Figura 22.	Relação entre a quantidade de amostra utilizada e a eficiência de remoção de sedimentos da amostra de petróleo A após a aplicação de uma etapa de extração com radiação micro-ondas, $n \geq 3$	83
Figura 23.	Fase aquosa, contendo sedimentos, obtida após a (A) primeira, (B) segunda, (C) terceira, (D) quarta e (E) quinta etapa de extração da amostra de petróleo A em forno de micro-ondas com sistema fechado.	85
Figura 24.	Resultados obtidos para a avaliação do número de etapas de extração com relação à eficiência de remoção de sedimentos da amostra de petróleo A, $n \geq 3$	85
Figura 25.	Teor de água remanescente na amostra de petróleo A após sucessivas etapas de centrifugação, $n = 2$	90

Figura 26.	Teor de sedimentos remanescentes na alíquota de óleo da amostra A após sucessivas etapas de centrifugação, n = 2.	91
Figura 27.	Teor de sal (NaCl) presente na alíquota de óleo da amostra A após sucessivas centrifugações, n = 2.....	92
Figura 28.	Distribuição volumétrica do tamanho de partícula dos sedimentos da amostra A.....	93
Figura 29.	Teor de Cl contido nos sedimentos da amostra de petróleo A, n = 2.....	95
Figura 30.	Espectro obtido dos sedimentos presentes na amostra de petróleo A.	99
Figura 31.	Imagem dos sedimentos isolados da amostra de petróleo A. (A) imagem ampliada 850 vezes, (B) imagem ampliada 1700 vezes.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Características físico-químicas da amostra de petróleo A.	56
Tabela 2.	Programa de aquecimento e condições operacionais do forno de micro-ondas utilizado para a remoção de água, sal e sedimentos de emulsões de petróleo.	60
Tabela 3.	Condições operacionais para a determinação de enxofre e nitrogênio total nas amostras de petróleo.	64
Tabela 4.	Parâmetros empregados na aquisição dos espectros por FTIR/ATR.	69
Tabela 5.	Programa de aquecimento e condições do forno de micro-ondas utilizados para a digestão por via úmida dos sedimentos extraídos da amostra A.	70
Tabela 6.	Comprimentos de onda escolhidos para a determinação dos elementos presentes nos sedimentos da amostra de petróleo A.	71
Tabela 7.	Resultados obtidos para a caracterização das amostras de petróleo A, B e C <i>in natura</i> , $n \geq 3$	74
Tabela 8.	Programa de aquecimento assistido por radiação micro-ondas e condições operacionais inicialmente utilizados.	76
Tabela 9.	Matriz do planejamento dos experimentos utilizada para a otimização do programa de aquecimento com uso de radiação micro-ondas para a remoção de água, sal e sedimentos.	78
Tabela 10.	Teor de sedimentos na amostra de petróleo A após a primeira etapa de extração com radiação micro-ondas, $n \geq 3$	81
Tabela 11.	Comparação dos resultados obtidos para a caracterização da amostra A antes e após o uso de radiação micro-ondas ($n \geq 3$).	87
Tabela 12.	Resultados obtidos para a distribuição volumétrica do tamanho de partícula dos sedimentos provenientes da amostra de petróleo A, $n = 3$	93
Tabela 13.	Resultados obtidos para os elementos encontrados nos sedimentos removidos da amostra A, $n \geq 3$	97
Tabela 14.	Resultados obtidos para os parâmetros de caracterização da amostra de petróleo B antes e após a aplicação da extração por micro-ondas, $n \geq 3$	101
Tabela 15.	Resultados obtidos para os parâmetros de caracterização da amostra C antes e após a aplicação da extração por micro-ondas, $n \geq 3$	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- °API, do inglês, *American Petroleum Institute*
- A/O, emulsões do tipo água-em-óleo
- ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*
- D(0,1), diâmetro que define a distribuição volumétrica do tamanho de partículas em 10% do volume total
- D(0,5), diâmetro que define a distribuição volumétrica do tamanho de partículas em 50% do volume total
- D(0,9), diâmetro que define a distribuição volumétrica do tamanho de partículas em 90% do volume total
- d.i., diâmetro interno
- FTIR/ATR, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy attenuated total reflection*
- IC, cromatografia de íons, do inglês, *ion chromatography*
- ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- MAWD, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês, *microwave-assisted wet digestion*
- MEV, microscopia eletrônica de varredura
- MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês, *microwave-induced combustion*
- MW, micro-ondas
- O/A, emulsões do tipo óleo-em-água
- p.a., para análise
- TAN, número de acidez total
- TPAP, Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos/CENPES-Petrobrás
- US, Ultrassom
- α , ângulo
- PTFE, Politetrafluoretileno

RESUMO

Neste trabalho foi proposto um procedimento para a remoção simultânea de água, sal e sedimentos de emulsões de petróleo utilizando radiação micro-ondas (MW) em sistema fechado e posterior caracterização da fase óleo. Foram utilizadas emulsões reais de petróleo contendo diferentes teores de água, sal e sedimentos. O procedimento consistiu na adição de água e esferas de vidro sobre o óleo, e a mistura foi submetida ao aquecimento por radiação micro-ondas em sistema fechado e, após, o óleo foi submetido a etapas de centrifugação sucessivas. Vários parâmetros foram investigados, como a potência de radiação micro-ondas, o tempo de aquecimento, a massa de amostra e o número de etapas de extração. A caracterização do óleo quanto ao teor de água, sal e sedimentos foi feita antes e após a aplicação da extração assistida por radiação micro-ondas a fim de verificar a eficiência do procedimento proposto. Adicionalmente, o número de acidez total (TAN), densidade ($^{\circ}$ API), viscosidade (mPa s), teor de enxofre e nitrogênio foram determinados após o procedimento proposto. As melhores condições para o procedimento de extração assistida por radiação MW foram obtidas com o uso de 1400 W de potência, 5 min de aquecimento, 20 g de amostra e aplicação de 6 etapas de centrifugação sucessivas. A caracterização dos sedimentos da amostra de petróleo "A" mostrou que os mesmos são majoritariamente constituídos de NaCl e, 50% destes materiais sólidos, apresentam diâmetro médio de partícula de, aproximadamente, 22 μ m. Além da presença de carbonato observada nos sedimentos desta mesma amostra, foi observado que estes materiais sólidos apresentam composição esférica, na forma de aglomerados. Nas condições otimizadas, para as três emulsões reais de petróleo avaliadas, a eficiência de remoção de sedimentos foi superior a 95%, o teor de água na fase óleo foi inferior a 1% e o teor de sal foi reduzido a valores inferiores a 22 μ g g⁻¹, o que permitiu a posterior caracterização do petróleo. Assim, foi verificado que não ocorreram interferências nas análises durante a caracterização das amostras de petróleo estudadas devido à remoção eficiente dos possíveis interferentes como água, sal e sedimentos do petróleo pela aplicação da radiação MW.

ABSTRACT

In this work a process for simultaneous removal of water, salt and sediments from oil emulsions using microwave radiation (MW) in a closed system was proposed for further characterization of the oil phase. A real oil emulsions containing different amounts of water, salt and sediments was used. The proposed procedure is based on demulsification using water and heating by MW in closed vessels. After this treatment, the oil phase was subjected to centrifugation step and parameters as the microwave power, heating time, sample mass and the number of extraction steps were evaluated. Characterization of crude oil regarding to the water content, salt and sediment was performed before and after the application of MW in order to verify the efficiency of the proposed procedure. Additionally, total acid number (TAN), density ($^{\circ}$ API), viscosity (mPa s), sulfur and nitrogen were determined after the microwave radiation extraction step. The best conditions obtained with the MW extraction procedure were: 1400 W of MW power, 5 min of heating, 20 g of sample and six successive centrifugation steps. Sediment characterization showed NaCl as the main constituent and 50% of solid materials presented average particle diameter of approximately 22 μ m. In addition to the presence of carbonate, sediments have showed the presence of clusters of spherical solid material. By using the proposed procedure a sediment removal efficiency higher than 95% was obtained for three oil emulsions evaluated. In addition, water content in the oil phase was below 1% and the salt content was reduced to values lower than 22 mg g⁻¹, allowing further oil characterization. It was verified a high efficiency removal of interferences such as water, salt and sediments allowing the characterization of crude oil samples.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é produzido, geralmente, na forma de emulsões do tipo água-em-óleo devido à presença de emulsificantes naturais e ao cisalhamento do fluido durante a etapa de produção. Normalmente, estas emulsões formadas, do tipo água-em-óleo (A/O), apresentam elevada estabilidade devido à presença de asfaltenos e resinas. Estudos recentes mostram que partículas sólidas, tais como os sedimentos, também são responsáveis por estabilizar as emulsões de petróleo. Os sedimentos podem se aderir na interface das gotas de água ou se adsorverem nos asfaltenos e nas resinas formando agregados. Estes agregados formam um filme rígido na interface das gotas de água aumentando a estabilidade das emulsões.¹⁻³

O conhecimento das características do óleo é essencial para a tomada de decisão durante as etapas de exploração, produção e refino do petróleo. Neste sentido, a desemulsificação das emulsões e a remoção de água, sal e sedimentos do petróleo são fundamentais para permitir a caracterização da fase óleo livre de interferências, principalmente para a determinação de densidade, viscosidade, entre outros parâmetros importantes.^{4,5}

Alguns métodos têm sido aplicados, em escala de laboratório, para promover a remoção de água de emulsões de petróleo como sedimentação da água por gravidade, destilação e, principalmente, o aquecimento convencional do óleo. No entanto, cabe destacar que estes procedimentos, apresentam um elevado tempo de execução sendo necessário efetuar a adição de agentes desemulsificantes, que por sua vez, podem contaminar o óleo e aumentar os custos de processo. Além disso, dependendo das características do petróleo, estes métodos usuais não são eficientes para a completa separação das fases água-óleo e remoção de água e sal, impossibilitando a caracterização do petróleo. Adicionalmente, estes procedimentos convencionais utilizados para promover a desemulsificação de emulsões de petróleo

¹ Gafonova, O. V., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science* 241 (2001) 469-478.

² Lee, R. F., *Spill Science & Technology Bulletin* 5 (1999) 117-126.

³ Sullivan, A. P., Kilpatrick, P. K., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 3389-3404.

⁴ El Gamal, M. *et al.*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 46 (2005) 209-224.

⁵ Mohamed, A. M. O. *et al.*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 40 (2003) 177-188.

não permitem a remoção simultânea de outros contaminantes presentes no petróleo, como os sedimentos.⁵⁻⁷

Recentemente, o uso da radiação micro-ondas tem sido proposto para a remoção de água e extração de sal de petróleos pesados em escala de laboratório para posterior caracterização das fases.^{8,9} A radiação micro-ondas promove um rápido aquecimento devido à rotação de moléculas e a migração iônica, favorecendo a desestabilização das emulsões de petróleo pela ruptura do filme interfacial e a posterior coalescência das gotas de água.¹⁰ No entanto, a aplicabilidade deste método não foi avaliada para a remoção de sedimentos.

O objetivo do presente trabalho foi investigar o uso da extração assistida por radiação MW para promover a remoção de água, sal e, principalmente, sedimentos de emulsões naturais de petróleo, em um único procedimento. O emprego da radiação micro-ondas para o tratamento das amostras de petróleo foi feito para que fossem obtidas amostras finais com teores reduzidos de água, sal e sedimentos, para a posterior caracterização da fase óleo com a minimização das interferências causadas por tais substâncias.

A eficiência do método proposto foi avaliada através da comparação dos resultados obtidos para o teor de água, sal e sedimentos na emulsão original e no óleo obtido após irradiação com micro-ondas. Posteriormente, foi feita a caracterização do óleo obtido, através da determinação de diversos parâmetros como densidade, viscosidade, TAN, teor de enxofre e nitrogênio. Adicionalmente, foi feita a caracterização dos sedimentos removidos de uma das amostras avaliadas quanto à análise morfológica destes sedimentos, à identificação da presença de carbonato, determinação da concentração de sal (NaCl), de metais e não-metais e distribuição do tamanho de partícula.

⁵ Mohamed, A. M. O. *et al.*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 40 (2003) 177-188.

⁶ Al-Otaibi, M. *et al.*, *Chemical Engineering Communications* 190 (2003) 65-82.

⁷ Behin, J., Aghajari, M., *Separation and Purification Technology* 64 (2008) 48-55.

⁸ Moraes, *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

⁹ Diehl, L. O. *et al.*, *Separation Science and Technology* 46 (2011) 1358-1364.

¹⁰ Chan, C. C., Chen, Y. C., *Separation Science and Technology* 37 (2002) 3407-3420.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica está dividida em duas partes. Na primeira parte, serão abordados os aspectos gerais sobre petróleo, o processo de formação de emulsões e os assuntos relacionados à estabilização das emulsões de petróleo. Na segunda parte, será feita uma abordagem sobre os principais métodos empregados para a desestabilização de emulsões de petróleo, bem como o emprego da radiação micro-ondas no processo de desemulsificação para promover a remoção de água, sais e sedimentos.

2.1 PETRÓLEO

O petróleo é oriundo da decomposição de matéria orgânica vegetal e animal pela ação da temperatura e pressão, sendo depositado ao longo dos anos juntamente com materiais inorgânicos em rochas reservatório.¹¹ De acordo com a definição oficial da American Society for Testing and Materials (ASTM D 4175¹²), o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, o qual pode conter compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos.¹²

A classificação dos petróleos pode ser feita de acordo com diversos parâmetros físico-químicos. No entanto, a classificação mais usual é feita de acordo com o American Petroleum Institute (°API), que relaciona a densidade do óleo e da água conforme mostrado na equação abaixo:

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

onde: $d_{15,6} / d_{15,6}$ é a razão do valor da densidade do óleo a 15,6 °C pela densidade da água na mesma temperatura. Com base no °API, é considerado como petróleo pesado, o óleo que possui °API inferior a 19, sendo que são considerados petróleos leves os óleos com valores de °API elevados.¹³

Os principais grupos de hidrocarbonetos encontrados no petróleo são os hidrocarbonetos saturados (hidrocarbonetos de cadeia linear, ramificada e cíclica), os hidrocarbonetos aromáticos, os asfaltenos e as resinas.¹¹

¹¹ Behrenbruch, P., Dedigama, T., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 57 (2007) 166-180.

¹² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, (1996).

¹³ Speight, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, (2002) 454p.

2.2 FORMAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO

O petróleo raramente é produzido na forma de um fluido homogêneo sendo, normalmente, produzido juntamente com água salina. A presença no petróleo de moléculas por afinidade com ambas as fases acarreta a formação de emulsões do tipo água-em-óleo (A/O).² Durante a produção do petróleo, à medida que a pressão nas proximidades do poço vai diminuindo, a água, naturalmente presente ou injetada no reservatório, começa a invadir a camada de óleo, sendo co-produzida com o petróleo. Nas linhas de produção, ocorre a agitação e o cisalhamento dos fluidos produzidos e as gotas de água (fase dispersa) são incorporadas na fase óleo (fase contínua). A quantidade de água produzida varia de acordo com as características dos reservatórios e com a idade dos poços produtores. Os métodos empregados para a recuperação do petróleo também influenciam na produção de água.^{14,15}

Se a água produzida, a qual geralmente contém sais dissolvidos e outros compostos indesejáveis no petróleo, como os sedimentos, não for removida durante o processamento primário do petróleo, podem ocorrer problemas nas unidades de produção e refino, tais como corrosão de equipamentos. Na presença da água, a viscosidade do petróleo é aumentada, tornando o fluido mais resistente ao transporte pelas tubulações, e os custos do processo são aumentados, uma vez que a água é transportada juntamente com o óleo.¹³

Na presença de vapor d'água, os sais contidos no petróleo sofrem hidrólise, formando produtos ácidos que causam a corrosão de equipamentos. Outro problema associado à presença de água no petróleo é a formação de depósitos salinos, os quais causam um bloqueio nas unidades trocadoras de calor, dificultando o aquecimento do petróleo, reduzindo a eficiência térmica e aumentando o consumo de energia para manter o aquecimento dos fornos.¹⁶ Além do mais, durante as etapas de produção do petróleo ou perfuração dos poços, os sedimentos de minerais inorgânicos tendem a ser incorporados ao óleo, causando danos em tanques e oleodutos usados para o transporte do óleo e alterando a qualidade dos produtos finais.¹³ A determinação da concentração de metais presentes, tanto no óleo como nos sedimentos, é fundamental para o controle dos processos que

² Lee, R. F., *Spill Science & Technology Bulletin* 5 (1999) 117-126.

¹³ Speight, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, (2002) 454p.

¹⁴ Farah, M. A. et al., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 48 (2005) 169-184.

¹⁵ Djuve, J. et al., *Colloid & Polymer Science* 279 (2001) 232-239.

¹⁶ Bryers, R. W., *Progress in Energy and Combustion Science* 22 (1996) 29-120.

envolvem a remoção de enxofre e nitrogênio do petróleo. A presença de determinados metais pode levar ao envenenamento dos catalisadores utilizados para a remoção destes compostos.¹³

As emulsões A/O são formadas, principalmente, devido à imposição de uma força de cisalhamento aos dois líquidos imiscíveis durante o fluxo de produção. A formação de emulsão, assim como sua estabilidade é, também, dependente da composição do óleo e à presença de emulsificantes naturais no petróleo (surfactante). Os surfactantes se depositam e formam um filme na interface água-óleo, criando assim uma barreira física na superfície das gotas, o que impede a coalescência e estabiliza a emulsão de petróleo.¹⁷⁻¹⁹

Já é sabido que a estabilidade das emulsões é diretamente relacionada à composição do óleo e à presença de compostos encontrados naturalmente no petróleo, como os emulsificantes naturais^{2,19}, onde a rigidez do filme interfacial formado afeta a coalescência das gotas de água.²⁰

A presença da água no óleo e o tamanho das gotas formadas na fase dispersa são fatores fundamentais para a estabilização das emulsões. Quanto menor o diâmetro de gota, mais difícil torna-se a separação das fases água-óleo da emulsão. Além disso, quando o valor de densidade do petróleo for muito próximo à densidade da água, o processo de separação da emulsão tende a ser mais difícil.^{21,22} Adicionalmente, a presença de sedimentos no petróleo, juntamente com outros compostos naturais, contribui para o aumento da estabilidade da emulsão. Os materiais particulados tendem a se adsorver na interface água-óleo das gotas de água da emulsão dificultando a coalescência e a separação das fases.^{23,24}

² Lee, R. F., *Spill Science & Technology Bulletin* 5 (1999) 117-126.

¹³ Speight, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, (2002) 454p.

¹⁷ Sjöblom, J. *et al.*, *Springer New York* (2007) 549-587.

¹⁸ Maia Filho, D. C. *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 396 (2012) 208-212.

¹⁹ Ramalho, J. B. V. S. *et al.*, *Química Nova* 33 (2010) 1664-1670.

²⁰ Kumar, K. *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 3009-3014.

²¹ Balinov, B. *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 82 (1994) 173-181.

²² Eow, J. S., Ghadiri, M., *Chemical Engineering Journal* 85 (2002) 357-368.

²³ Angle, C. W., *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 82 (2004) 722-734.

²⁴ Kralova, I. *et al.*, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 106-127.

2.2.1 Estabilidade das emulsões A/O

De acordo com vários trabalhos encontrados na literatura, asfaltenos, resinas e os sólidos inorgânicos têm um papel importante na estabilização das emulsões de petróleo.^{1,3,25-27} Porém, ainda existem controvérsias com respeito a atuação dos agentes estabilizadores das emulsões de petróleo.^{26,28}

Por definição, os asfaltenos são a fração do óleo considerada insolúvel em alcanos, mas solúvel em solventes aromáticos como, por exemplo, benzeno e tolueno. Estas estruturas possuem alto peso molecular e apresentam em sua constituição anéis aromáticos condensados, que podem estar combinados com cadeias alifáticas curtas. A presença de heteroátomos, como por exemplo, nitrogênio, oxigênio e carbono e de alguns metais, como níquel e vanádio, confere certa polaridade a estas moléculas fazendo com que estes compostos se depositem na interface água-óleo formando um filme rígido ao redor das gotas de água.^{29,30}

As resinas, por sua vez, possuem maior polaridade que os asfaltenos e apresentam na sua constituição, além de heteroátomos, moléculas ligeiramente mais alifáticas do que a fração de asfaltenos e também possuem anéis aromáticos em menor quantidade.^{30,31}

Devido à elevada aromaticidade e polaridade dos asfaltenos e das resinas, estas frações tendem a se associar, na forma de micelas ou colóides, na interface água-óleo. Nesta interface, os asfaltenos adsorvem as resinas e, assim, as estruturas geradas formam aglomerados que se depositam na interface das gotas de água estabilizando as emulsões de petróleo.^{27,32} Na Figura 1, está mostrado um esquema da formação dos agregados de asfaltenos e resinas na interface água-óleo.³²

¹ Gafonova, O. V., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science* 241 (2001) 469-478.

³ Sullivan, A. P., Kilpatrick, P. K., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 3389-3404.

²⁵ McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Interface Science* 196 (1997) 23-34.

²⁶ Yang, X. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1343-1349.

²⁷ Yang, X., Tan, W., Bu, Y., *Energy & Fuels* 23 (2008) 481-486.

²⁸ Sjöblom J. *et al.*, *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102 (2003) 399-473.

²⁹ Goual, L., Firoozabadi, A., *AIChE Journal* 48 (2002) 2646-2663.

³⁰ Khvostichenko, D. S., Andersen, S. I., *Energy & Fuels* 23 (2009) 811-819.

³¹ Andersen, S. I., Speight, J. G., *Petroleum Science and Technology* 19 (2001) 1-34.

³² Spiecker, P. M. *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 220 (2003) 9-27.

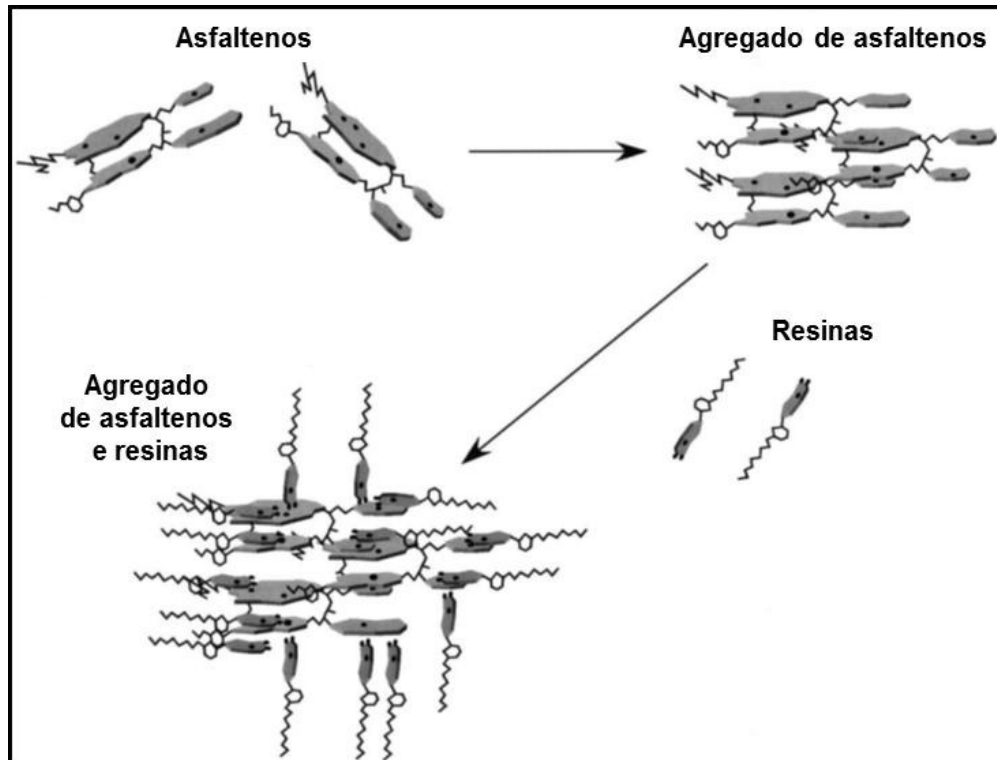


Figura 1. Representação esquemática das estruturas de asfaltenos formadas pela associação de asfaltenos e resinas. Adaptada de Spiecker *et al.*³²

As moléculas de surfactantes presentes no óleo posicionam-se ao redor das gotas de água em um arranjo específico onde a fração polar e hidrofílica do tensoativo interage com a fase aquosa enquanto que sua extremidade apolar e hidrofóbica tem maior interação com a fase óleo. Desta forma, as gotas de água são encapsuladas pelas moléculas de surfactante e sua coalescência é dificultada, ou seja, formam-se emulsões mais estáveis. Quanto maior a concentração de surfactante, maior a estabilidade da emulsão pela maior quantidade de moléculas de tensoativos para envolver as gotículas de água.³³

A Figura 2 mostra um esquema dos agentes surfactantes, e sua estrutura, posicionados na superfície da gota de água de uma emulsão A/O.

³² Spiecker, P. M. *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 220 (2003) 9-27.

³³ Ghannam, M. T., *Petroleum Science and Technology* 23 (2005) 649-667.

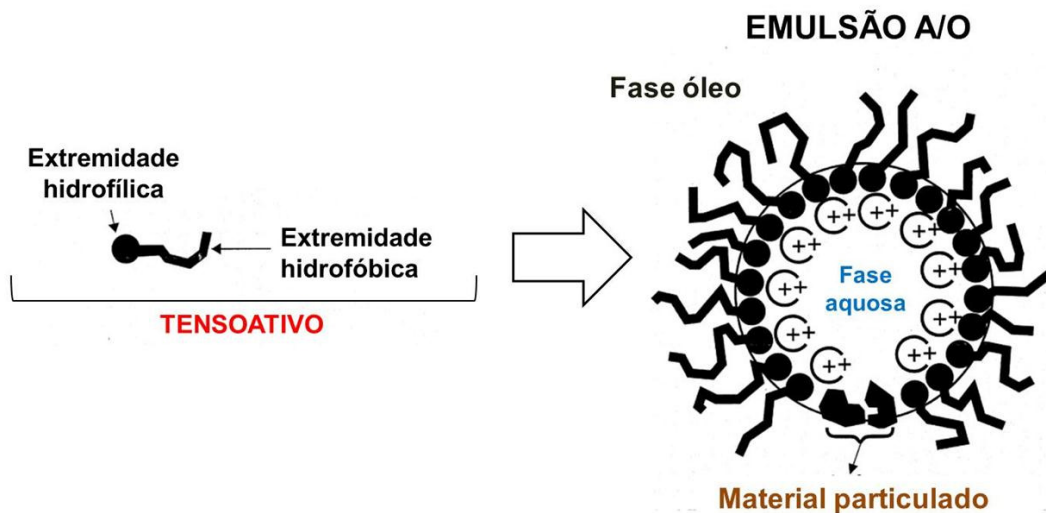


Figura 2. Moléculas de surfactante, e sua estrutura, posicionadas na interface água-óleo em uma emulsão de petróleo do tipo A/O. Adaptado de Lee.²

Segundo Gafonova e Yarranton¹, apesar das resinas serem estruturas interfacialmente ativas, estes compostos não promovem a estabilização das emulsões. Neste estudo, foram preparadas diferentes emulsões sintéticas A/O: *i*) contendo somente resinas e emulsões e *ii*) contendo asfaltenos e resinas misturados nas seguintes proporções: 1:1 e 1:3, respectivamente. Adicionalmente, o tempo de estabilização das emulsões foi avaliado. Foi observado pelos autores que as emulsões contendo somente resinas foram separadas facilmente logo após o seu preparo e mantiveram-se instáveis durante o período de tempo avaliado (1,5 h). Porém, quando as emulsões contendo a mistura dos compostos foram avaliadas, foi observado que, na proporção 1:1 (resina:asfaleno), ocorreu a separação completa das fases, enquanto que em proporções maiores de asfaltenos (1:3, resina:asfaleno) não ocorreu a coalescência.¹ Os autores verificaram que a adição de resinas em baixas concentrações à emulsão diminuiu a quantidade de asfaltenos adsorvidos na interface e, quando a composição interfacial foi determinada, as resinas não foram encontradas. Assim, foi concluído que em baixas concentrações, as resinas adicionadas agem como um solvente para os asfaltenos removendo estas estruturas da interface da gota e favorecendo a coalescência.¹ Contudo, quando elevadas concentrações de resinas estão presentes, estas agem de forma competitiva mediando a adsorção dos asfaltenos na interface. Em ambos os casos,

¹ Gafonova O. V., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science* 241 (2001) 469-478.

² Lee, R. F., *Spill Science & Technology Bulletin* 5 (1999) 117-126.

as resinas parecem substituir os asfaltenos formando um filme de resinas com maior mobilidade e menor resistência à coalescência.¹

Recentemente, Kang *et al.*³⁴ estudaram a influência da concentração de surfactantes e de polímeros (poliacrilamida parcialmente hidrolisada) na estabilidade de emulsões sintéticas do tipo A/O. Para o preparo das emulsões sintéticas, o óleo bruto foi filtrado a fim de remover materiais particulados em suspensão e foi feita a adição de água contendo surfactante e/ou polímero. Posteriormente, a mistura foi aquecida a 55 °C e agitada por 10 min a 14000 rpm. Foram avaliadas emulsões contendo polímeros ou surfactantes isoladamente, e emulsões contendo uma mistura dos dois compostos em diferentes proporções. Os resultados encontrados indicaram que as emulsões estabilizadas pela poliacrilamida parcialmente hidrolisada apresentam maior estabilidade em comparação com as emulsões estabilizadas por surfactantes. Com isso, os autores relataram que o fator que rege a estabilização de emulsões sintéticas A/O não é a concentração de surfactante, apesar deste diminuir a tensão interfacial, e sim, a concentração de polímero que aumenta a elasticidade da interface água-óleo. Sendo assim, poliacrilamida parcialmente hidrolisada têm maior contribuição para a estabilidade da emulsão, enquanto que os surfactantes contribuem para a formação de uma rede rígida na interface água-óleo.³⁴

Ghannam³³ investigou o efeito do cloreto de sódio sobre a estabilização das emulsões de petróleo na presença e na ausência de agentes surfactantes. As emulsões sintéticas foram preparadas através da adição de água salina no óleo bruto e a mistura foi submetida a agitação por 30 min a 2000 rpm. Foram avaliadas emulsões com teor de água de 10 e 50% na ausência de NaCl ou na presença de 0,1 e 5% de NaCl. Quando foi feita a adição de surfactante, a concentração deste foi mantida em 1%. A verificação da estabilidade das emulsões sintéticas A/O foi feita através da observação do volume de água separada após determinado período de tempo.³³ Os resultados obtidos mostraram que, na presença de 1% de surfactante e na maior concentração de sal avaliada (5%), foram obtidas emulsões mais estáveis em comparação com as emulsões contendo surfactante (1%), porém em menor concentração de NaCl (0,1%) ou na ausência deste. Adicionalmente, outro experimento foi feito utilizando emulsões com 5% de NaCl na ausência de

¹ Gafonova O. V., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science* 241 (2001) 469-478.

³³ Ghannam, M. T., *Petroleum Science and Technology* 23 (2005) 649-667.

³⁴ Kang, W. *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 384 (2011) 555-560.

surfactante e foi verificado que, apesar de haver a presença de sal, em poucos minutos ocorreu a completa separação das fases água e óleo. Assim, foi concluído que o desempenho do surfactante para promover a estabilização é aumentado significativamente na presença de cloreto de sódio. Isto ocorre, possivelmente, ao efeito da adição de sal que diminui a tensão superficial entre a água e o óleo, o que resulta no aumento da estabilidade da emulsão.³³

Recentemente, foi feito um estudo sobre a influência do pH da solução aquosa na estabilidade de emulsões de petróleo A/O (Daaou e Bendedouch³⁵). Neste trabalho, foram preparadas soluções em pH ácido (pH: 2 a 6) e pH básico (pH: 8 a 13) através da adição de HCl ou NH₄OH em água, respectivamente. Posteriormente, 60 mL de fase aquosa foram adicionados em 40 mL de óleo e a mistura formada foi submetida à homogeneização com agitação mecânica (2500 rpm durante 15 min) a 20 °C. Os resultados mostraram que o pH da fase aquosa tem forte influência sobre a estabilidade das emulsões. Na avaliação do meio ácido, as emulsões foram menos estáveis em comparação ao meio básico e foi percebido um maior volume de água separada em pH 6 (36%). Por outro lado, para soluções básicas, ocorreu uma maior separação de água (15% de água separada) em pH 8. Emulsões fortemente estáveis foram formadas com o uso de soluções aquosas neutras (pH 7) onde não foi observada a separação das fases.³⁵

O efeito do pH na estabilidade da emulsão é, geralmente, atribuído à ionização dos grupos polares naturalmente presentes na interface da emulsão que, por sua vez, induzem interações eletrostáticas repulsivas suficientes para diminuição do filme interfacial.^{25,36} Adicionalmente, quando o pH da água separada foi avaliado, foi observado que este foi menos ácido e básico, em comparação com as soluções ácidas e básicas utilizadas inicialmente. Este fato sugere que a superfície ativa dos compostos naturalmente presentes no óleo adsorvidos na interface possui grupos funcionais básicos ou ácidos.³⁵

²⁵ McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Interface Science* 196 (1997) 23-34.

³³ Ghannam, M. T., *Petroleum Science and Technology* 23 (2005) 649-667.

³⁵ Daaou, M., Bendedouch, D., *Journal of Saudi Chemical Society* 16 (2012) 333-337.

³⁶ McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Interface Science* 189 (1997) 242-253.

2.2.1.1 Estabilidade das emulsões A/O na presença de sedimentos

Vários trabalhos relatam que a estabilização das emulsões de petróleo pode ocorrer devido à presença de materiais sólidos finamente divididos no petróleo³⁷⁻⁴⁰ ou através da associação de sólidos com asfaltenos e resinas.^{3,25,39}

Sobre este aspecto, Sullivam e Kilpatrick³ observaram que os sólidos inorgânicos encontrados no petróleo interagem com os asfaltenos aumentando a estabilidade das emulsões devido a sua adsorção na estrutura dos agregados de asfaltenos e resinas. Conseqüentemente, ocorre um aumento da rigidez do filme interfacial, formando emulsões mais estáveis. Este aumento na estabilidade das emulsões causada por sólidos ocorre quando o tamanho da partícula sólida é suficientemente pequeno para a sua deposição no filme interfacial da gota e, assim, promover a adsorção dos asfaltenos e das resinas. A explicação para este fato é que a diminuição do tamanho da partícula aumentaria a estabilidade da emulsão devido ao aumento das interações entre os asfaltenos e as partículas.³

Segundo Sztukowski e Yarranton³⁹, emulsões de petróleo contendo partículas inorgânicas combinadas com asfaltenos possuem maior estabilidade do que as emulsões que contêm apenas asfaltenos como agentes surfactantes. Por outro lado, Gafonova e Yarranton¹ concluíram que os materiais sólidos não exercem efeito na adsorção dos asfaltenos sobre a superfície das gotas de água, mas contribuem para a estabilidade das emulsões.

Vários autores também relatam que as calcitas e os cristais de cera se adsorvem nos constituintes polares do óleo (asfaltenos e resinas) resultando na modificação da sua estrutura e polaridade e, com isso, contribuem para a estabilidade da emulsão devido à adsorção destes colóides na interface água-óleo.^{25,41}

De acordo com Binks e Lumsdon⁴⁰ e Aveyard *et al.*⁴², o aumento da estabilidade de emulsões causada por sólidos pode ser explicada pela adsorção e permanência das partículas na interface óleo-água da emulsão formando uma

¹ Gafonova O. V., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science* 241 (2001) 469-478.

³ Sullivan, A. P., Kilpatrick, P. K., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 3389-3404.

²⁵ McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Interface Science* 196 (1997) 23-34.

³⁷ Poindexter, M. K., Marsh, S. C., *Energy & Fuels* 23 (2009) 1258-1268.

³⁸ Poindexter, M. K., Chuai, S., Marble, R. A., Marsh, S. C., *Energy & Fuels* 19 (2005) 1346-1352.

³⁹ Sztukowski, D. M., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 821-833.

⁴⁰ Binks, B. P., Lumsdon, S. O., *Langmuir* 17 (2001) 4540-4547.

⁴¹ Khadim, M. A., Sarbar, M. A., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 23 (1999) 213-221.

⁴² Aveyard, R. et al., *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102 (2003) 503-546.

camada densa de material em torno das gotas dispersas e, com isso, impedindo o fenômeno da coalescência. Além do mais, podem surgir espaços na superfície de contato entre as partículas já aderidas na interface das gotas possibilitando a adsorção de outros sólidos menores naqueles locais.^{40,42} Adicionalmente, Abend *et al.*⁴³ relatam que os materiais particulados podem interagir entre si (interação partícula-partícula) formando uma rede tridimensional ao redor das gotas da fase dispersa e, conseqüentemente, aumentar a estabilidade das emulsões.

Segundo Aveyard *et al.*⁴² e Hannisdal *et al.*⁴⁴, um dos parâmetros mais relevantes para a determinação do tipo e da estabilidade da emulsão pela adsorção de partículas esféricas é o ângulo de contato formado entre a superfície da partícula e a interface água-óleo da emulsão. Para partículas hidrofílicas (onde menores quantidades de energia são requeridas para a remoção da fase água em comparação com a fase óleo), como por exemplo, os óxidos metálicos, o ângulo formado entre a partícula e a interface é, normalmente, menor do que 90°. Isto faz com que a maior parte da superfície da partícula se posicione na fase água e não na fase óleo. No entanto, para partículas hidrofóbicas (onde menores quantidades de energia são necessárias para a sua remoção da fase óleo com relação à fase água), como por exemplo, a sílica tratada, o ângulo formado é geralmente maior do que 90° e, assim, a partícula se posiciona, preferencialmente, na fase óleo.⁴² Cabe destacar que, quando as partículas se adsorvem na interface da emulsão formando um ângulo de, aproximadamente, 90° grande quantidade de energia é requerida para a sua remoção tanto da fase água como da fase óleo e, portanto, a adsorção das partículas pode ser considerada irreversível. Sendo assim, a camada formada pelo material particulado se posiciona na interface contornando a gota de água (forma esférica) de modo que o meio contendo a maior área da superfície da partícula com relação à interface torna-se o meio dispersante da emulsão. Com isso, os autores⁴² concluíram que, quando o ângulo de contato formado entre a superfície das partículas e a interface for menor que 90°, a emulsão formada é do tipo O/A. Em contrapartida, emulsões do tipo A/O são formadas com ângulos maiores do que 90°.⁴²

⁴⁰ Binks, B. P., Lumsdon, S. O., *Langmuir* 17 (2001) 4540-4547.

⁴² Aveyard, R. et al., *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102 (2003) 503-546.

⁴³ Abend, S. et. Al., *Colloid & Polymer Science* 276 (1998) 730-737.

⁴⁴ Hannisdal, A. et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 276 (2006) 45-58.

A parte superior da Figura 3 mostra um esquema dos possíveis ângulos formados pela adsorção dos materiais sólidos na interface da emulsão. Já, a parte inferior da Figura 3, mostra uma camada única de sólidos estabilizando as emulsões do tipo O/A (a) e A/O (b), respectivamente, de acordo com o ângulo de contato formado.⁴²

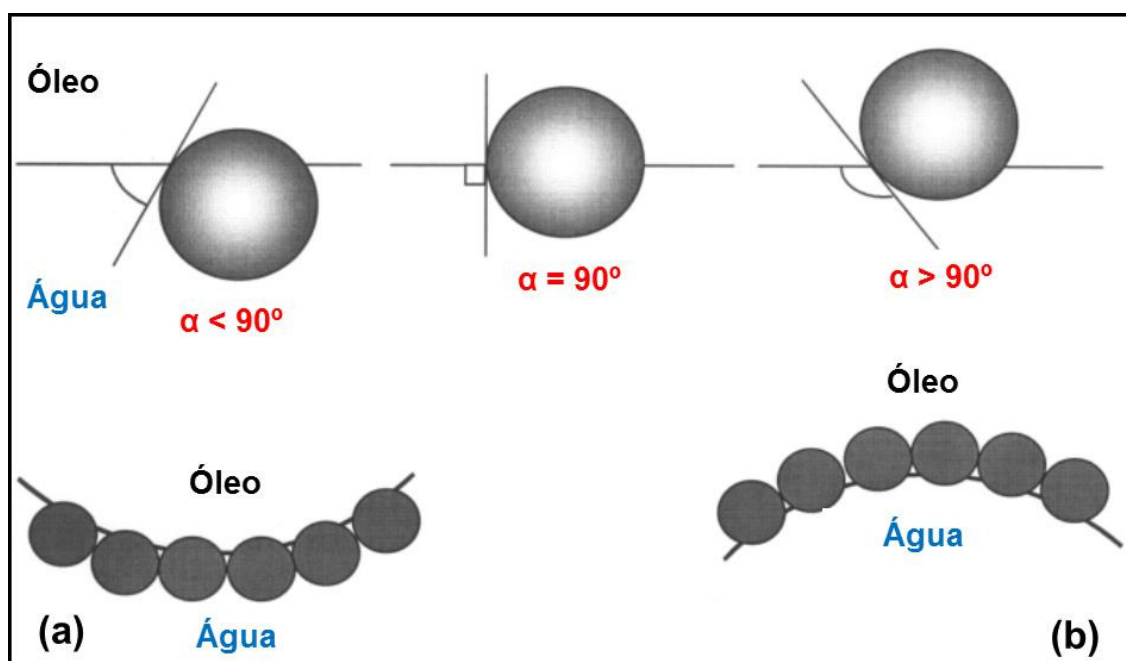


Figura 3. Ângulo de contato entre a superfície da partícula e a interface óleo-água da emulsão (parte superior) e posição das partículas na curva da interface água-óleo (parte inferior). (a) Ângulo de contato menor que 90° formando uma emulsão O/A estabilizada por sólidos. (b) Ângulo de contato maior que 90° formando uma emulsão A/O estabilizada por sólidos. Adaptado de Aveyard *et al.*⁴²

Binks e Lumsdon⁴⁰ também relataram que o tipo de emulsão formada depende do ângulo de contato entre as partículas e a interface da emulsão. No entanto, também foi observada a influência do teor de água no tipo de emulsão formada. Para emulsões preparadas com partículas de caráter hidrofílico e teor de água de 50% (v/v) ou superior, a emulsão formada foi do tipo O/A devido a maior interação dos materiais sólidos com a fase aquosa. Foi observado que inversão de fase da emulsão (inversão do tipo de emulsão devido à alteração na proporção água-óleo) ocorreu apenas quando o teor de água da emulsão foi menor que 40%

⁴⁰ Binks, B. P., Lumsdon, S. O., *Langmuir* 17 (2001) 4540-4547.

⁴² Aveyard, R. *et al.*, *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102 (2003) 503-546.

(v/v). Para menores teores de água, emulsões do tipo A/O foram formadas. Para emulsões preparadas com partículas hidrofóbicas não ocorreu a inversão de fases e, para teores de água de abaixo de 60% (v/v), a emulsão formada foi do tipo A/O.⁴⁰ Este fato é consistente devido à maior afinidade das partículas com a fase óleo. Entretanto, para teores de água maiores que 60%, ocorreu a separação de fases da emulsão água-em-óleo.⁴⁰

Em outro trabalho, Sztukowski e Yarranton³⁹ também confirmaram que a localização da adsorção dos materiais sólidos na emulsão influencia no processo de desemulsificação. Quando sólidos e asfaltenos estão localizados na interface das gotas de água, o enfraquecimento da interface pode ser favorecido pela introdução de um produto químico capaz de substituir estas partículas e promover a coalescência das gotas. Porém, um tratamento baseado na floculação das partículas pode enfraquecer o filme interfacial e aumentar a coalescência se os sólidos não estiverem na interface, mas aumentarem a estabilidade da emulsão através da formação de múltiplas camadas. Quando os sólidos estão floculados e concentrados de forma que não impeçam a agregação das gotas, a interface das gotas da emulsão pode ser suficientemente fraca para que ocorra a coalescência. A Figura 4 mostra um esquema das possíveis localizações das partículas sólidas, com diferentes diâmetros e concentrações, na interface da emulsão.³⁹

³⁹ Sztukowski, D. M., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 821-833.

⁴⁰ Binks, B. P., Lumsdon, S. O *Langmuir* 17 (2001) 4540-4547.

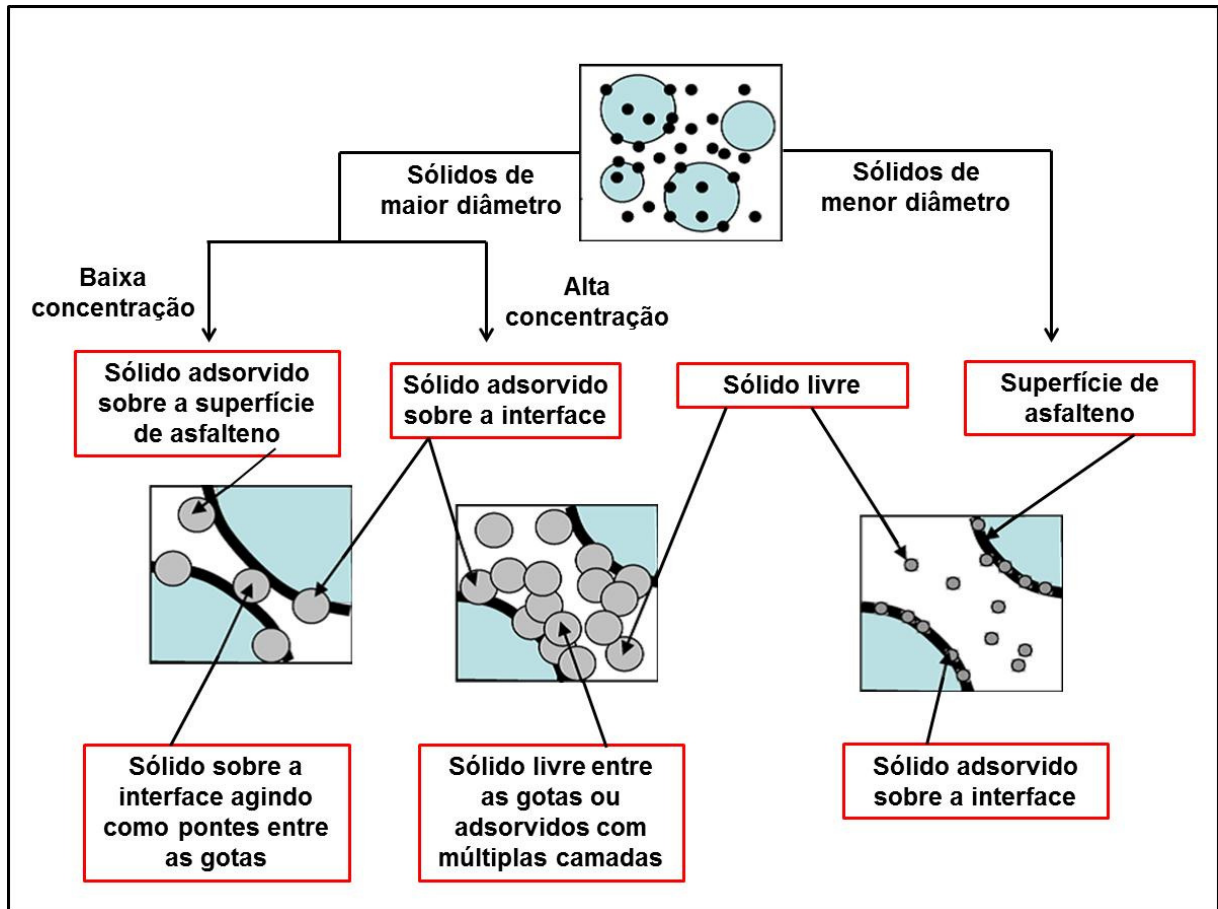


Figura 4. Materiais sólidos na interface da emulsão. Adaptado de Sztukowski e Yarranton³⁹

Em alguns trabalhos, foi feito o isolamento e caracterização dos materiais sólidos removidos de amostras de petróleo. A composição foi analisada através de diferentes métodos.^{2,24,25,36,41,45,46} e os resultados obtidos por alguns autores mostraram que os sólidos responsáveis pela estabilização das emulsões são constituídos, principalmente, de calcitas, ceras, asfaltenos e resinas.^{25,36,41} Lee² relata que, possivelmente, a maior parte das partículas encontradas no petróleo são partículas de argila. Entretanto, outros estudos demonstraram que os sedimentos presentes no petróleo são compostos, principalmente, de cloreto de sódio na forma de esferas de sal.^{45,46} Cloud *et al.*⁴⁵ utilizaram o procedimento recomendado pela norma ASTM D 4807⁴⁷ para a determinação de sedimentos em emulsões de

² Lee, R. F., *Spill Science & Technology Bulletin* 5 (1999) 117-126.

²⁴ Kralova, I. *et al.*, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 106-127.

²⁵ McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Interface Science* 196 (1997) 23-34.

³⁶ McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Interface Science* 189 (1997) 242-253.

³⁹ Sztukowski, D. M., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 821-833.

⁴¹ Khadim, M. A., Sarbar, M. A., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 23 (1999) 213-221.

⁴⁵ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1350-1357.

⁴⁶ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2376-2382.

⁴⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4807-05, (2005).

petróleo a fim de isolar e, posteriormente, caracterizar os materiais sólidos inorgânicos encontrados. A caracterização dos sólidos de emulsões provenientes de diferentes campos petrolíferos foi feita por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva. Os resultados revelaram estruturas inorgânicas as quais foram chamadas de "esferas de sal" e, segundo os autores, estas estruturas, uma vez existentes, pareciam delinear as gotas de água da emulsão.⁴⁵ Além do mais, a caracterização destas partículas sólidas por Cloud *et al.*^{45,46} revelou compostos de cálcio e átomos de enxofre nos materiais finamente divididos, indicando a possível presença de sulfato de cálcio nos sedimentos de petróleo. A Figura 5 mostra as imagens obtidas das esferas de sal encontradas em diferentes emulsões reais de petróleo.

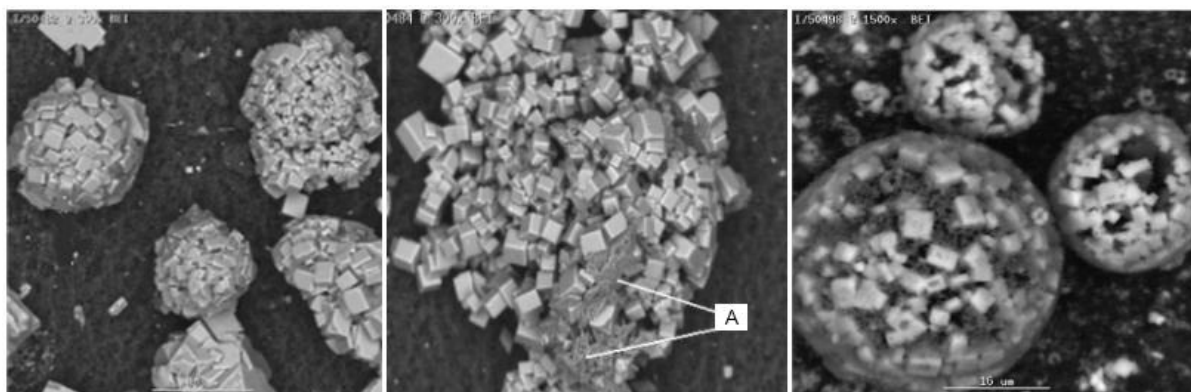


Figura 5. Imagens das “esferas de sal” obtidas de diferentes emulsões reais do tipo A/O. (A) Sólidos finamente divididos. Adaptada de Cloud *et al.*⁴⁵

Outros trabalhos relatam que existem diversos tipos de partículas sólidas encontradas no petróleo, como partículas de sílica, argila, minerais (CaCO_3 , BaCO_3 , SrSO_4 , CaSO_4), produtos de corrosão (FeS , óxidos), entre outros. Quando incorporadas ao petróleo, estas partículas inorgânicas podem se agregar nos asfaltenos e nas resinas modificando sua estrutura.^{24,48,49}

²⁴ Kralova, I. *et al.*, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 106-127.

⁴⁵ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1350-1357.

⁴⁶ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2376-2382.

⁴⁸ Dudášová, D. *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317 (2008) 1-9.

⁴⁹ Kotlyar, L. S. *et al.*, *Energy & Fuels* 13 (1999) 346-350.

2.2.1.2 Efeito dos agentes estabilizadores de emulsões nos parâmetros de caracterização do petróleo

Alguns estudos têm avaliado a influência da presença de água, sal e sedimentos, nas emulsões de petróleo, nos parâmetros de caracterização da amostra.^{4,5}

El Gamal *et al.*⁴ estudaram o efeito do teor de água contendo diferentes tipos de compostos (asfaltenos e carbonatos) sobre as variações das propriedades físico-químicas como, densidade ($^{\circ}$ API), viscosidade cinemática e número de acidez total (TAN) em emulsões do tipo água-em-óleo diesel. Emulsões com diferentes teores de água (10 a 50%) e teor de asfaltenos constante (0,2%) foram utilizadas para avaliar o comportamento do $^{\circ}$ API, da viscosidade e do TAN da emulsão. Os autores verificaram que, com o aumento do teor de água ocorreu uma redução no valor de $^{\circ}$ API da emulsão e, também, que a viscosidade cinemática da emulsão aumenta linearmente com o aumento do teor de água. Este aumento de viscosidade foi atribuído ao aumento na quantidade de ligações de hidrogênio, levando à diminuição das distâncias intermoleculares do sistema, bem como a um aumento da resistência ao fluxo.⁴ Adicionalmente, o efeito do teor de água sobre a acidez de emulsões A/O também foi avaliado. O TAN foi reduzido para emulsões com concentração fixa de asfaltenos e teores de água na faixa de 10 a 20%, e manteve-se inalterado para teores de água maiores. A explicação para este fato, de acordo com os autores⁴, é devido aos íons (H^{+}) disponíveis na estrutura dos asfaltenos. Pode ser visto que, até 20% de água, estes íons foram completamente neutralizados devido às hidroxilas presentes na água adicionada e assim, para teores de água maiores, não houveram prótons para interagir com as hidroxilas e o TAN manteve-se constante.⁴ Para estudar o efeito do carbonato sobre as propriedades físico-químicas da emulsão, foram preparadas emulsões água-óleo diesel com diferentes teores de água (10 a 50%) e de carbonatos (1 a 5%). Foi verificado que o $^{\circ}$ API é inversamente proporcional ao teor de água e ao teor de carbonato. Segundo os autores⁴, possivelmente, esta relação pode ser atribuída ao aumento da densidade específica das emulsões, devido ao aumento de massa após a adição da água e do carbonato. Também foi observado que a viscosidade cinemática da emulsão aumentou ligeiramente com o aumento da quantidade de $CaCO_3$. Possivelmente, este aumento

⁴ El Gamal, M. *et al.*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 46 (2005) 209-224.

⁵ Mohamed, A. M. O. *et al.*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 40 (2003) 177-188

ocorreu devido à presença de cátions Ca^{2+} , que têm elevada capacidade de formação de colóides de partículas o que, conseqüentemente, aumenta a viscosidade do sistema.⁴ As variações do TAN das emulsões água-óleo diesel com diferentes teores de água (10 a 50%) e concentração fixa de carbonatos (2%) também foi avaliada pelos autores. De acordo com os resultados obtidos, ocorreu redução no TAN com o aumento do teor de água devido à solubilidade parcial do carbonato de cálcio em água onde íons bicarbonato, íons cálcio e hidroxilas são formados na reação. Assim, com o aumento do teor de água, a quantidade de hidroxila no meio aumenta e a acidez da emulsão diminui.⁴

O efeito da salinidade da água nos parâmetros de caracterização das emulsões de petróleo A/O foi estudado por Mohamed *et al.*⁵, onde emulsões com diferentes teores de água e concentrações de cloreto de sódio (5000, 25000 e 50000 mg L^{-1}) foram preparadas. Os autores verificaram que a densidade específica da emulsão aumentou em função da concentração de sal adicionado.⁵ Os autores também avaliaram o efeito da concentração de sal na viscosidade cinemática e dinâmica, na temperatura de 40 °C. Foi observado uma redução, tanto na viscosidade cinemática como na viscosidade dinâmica da emulsão com o aumento da concentração de sal.⁵ Este fato pode ser explicado pela diminuição das ligações intermoleculares da água e do óleo (ligações de van der Waals e pontes de hidrogênio) fornecendo uma certa mobilidade para as moléculas e, com isso, a viscosidade é reduzida.⁵ A relação entre a tensão superficial, o teor de água e a salinidade também foi estudada, e foi observado que o aumento da salinidade provocou a redução da tensão superficial em emulsões com diferentes teores de água. Este fato também foi explicado devido ao efeito do sal que enfraquece as ligações de hidrogênio devido à interação do NaCl com a água.⁵

2.3 MÉTODOS EMPREGADOS PARA A DESEMULSIFICAÇÃO DE PETRÓLEO

É possível perceber a necessidade de remoção dos agentes estabilizadores das emulsões de petróleo uma vez que, se não removidos, estes compostos podem interferir na determinação dos parâmetros de caracterização do petróleo. Neste

⁴ El Gamal, M. *et al.*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 46 (2005) 209-224.

⁵ Mohamed, A. M. O. *et al.*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 40 (2003) 177-188.

sentido, o conhecimento das características do óleo é fundamental para a tomada de decisão durante as etapas de exploração, produção e refino do petróleo.¹¹ Vários métodos têm sido desenvolvidos para promover a desestabilização das emulsões de petróleo. Amostras com baixo teor de água, sal e sedimentos são, normalmente, requeridas para a caracterização do óleo a fim de evitar interferências na determinação de certos parâmetros, como número de acidez total, densidade, viscosidade, entre outros.^{4,5} Entretanto, apesar de sua importância, métodos que permitam a caracterização das amostras em nível laboratorial têm apresentado grandes dificuldades, sendo estas, em alguns casos, maiores que a etapa de separação das fases da emulsão propriamente dita.⁴⁵

A combinação de agentes desemulsificantes com o uso de processos físicos de separação tem sido feita a fim de se obter melhores eficiências na separação das fases das emulsões de petróleo. Neste sentido, alguns métodos têm sido propostos para promover a quebra de emulsões, como o tratamento eletrostático,^{22,50,51} o uso de membranas filtrantes,^{52,53} e o uso de hidrociclones.^{54,55}

Recentemente, tecnologias como a radiação micro-ondas^{8-10,56-61} e ultrassom⁶²⁻⁶⁶ também têm sido aplicadas para promover a desemulsificação.

A desestabilização das emulsões através do aquecimento e adição de agentes desemulsificantes é o método convencional mais amplamente utilizado para promover a separação das fases da mistura água-óleo.^{19,67}

⁴ El Gamal, M. et al., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 46 (2005) 209-224.

⁵ Mohamed, A. M. O. et al., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 40 (2003) 177-188.

⁸ Moraes, D. P. et al., *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

⁹ Diehl, L. O. et al., *Separation Science and Technology* 46 (2011) 1358-1364.

¹⁰ Chan, C. C., Chen, Y. C., *Separation Science and Technology* 37 (2002) 3407-3420.

¹¹ Behrenbruch, P., Dedigama, T., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 57 (2007) 166-180.

¹⁹ Ramalho, J. B. V. S. et al., *Química Nova* 33 (2010) 1664-1670.

²² Eow, J. S., Ghadiri, M., *Chemical Engineering Journal* 85 (2002) 357-368.

⁴⁵ Cloud, R. W. et al., *Energy & Fuels* 21 (2007) 1350-1357.

⁵⁰ Sams, G. W., Zaouk, M., *Energy & Fuels* 14 (1999) 31-37.

⁵¹ Less, S. et al., *Fuel* 87 (2008) 2572-2581.

⁵² Sun, D. et al., *Journal of Membrane Science* 146 (1998) 65-72.

⁵³ Fukushima, J. et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 333 (2009) 53-58.

⁵⁴ Bai, Z. S., Wang, H. L., *Chemical Engineering Research and Design* 85 (2007) 1586-1590.

⁵⁵ Bai, Z. S. et al., *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 55-59.

⁵⁶ Fortuny, M. et al., *Química Nova* 31 (2008) 1553-1561.

⁵⁷ Lemos, R. C. B. et al., *Energy & Fuels* 24 (2010) 4439-4444.

⁵⁸ Kovaleva, L. A. et al., *Energy & Fuels* 25 (2011) 3731-3738.

⁵⁹ Fortuny, M. et al., *Energy & Fuels* 21 (2007) 1358-1364.

⁶⁰ Fang, C. S. et al., *Chemical Engineering Communications* 73 (1988) 227-239.

⁶¹ Santos, M. F. P., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, (2009).

⁶² Ye, G., et al., *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 2346-2350.

⁶³ Ye, G., et al., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 70 (2010) 140-144.

⁶⁴ Ye, G., et al., *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (2008) 564-569.

⁶⁵ Diehl, L. O., Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, (2011).

⁶⁶ Antes, F. G., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria/RS, (2011).

⁶⁷ Wu, J. et al., *Energy & Fuels* 17 (2003) 1554-1559.

Os desemulsificantes são compostos que possuem tanto caráter hidrofílico, como hidrofóbico e, desta forma, possuem interação com a fase aquosa e com a fase óleo da emulsão. Entre os desemulsificantes mais utilizados podem ser destacados as resinas alcoxiladas de alquil fenol formaldeído e os copolímeros em bloco, sendo estes últimos compostos por óxido de etileno e de propileno.^{68,69}

Os desemulsificantes atuam na interface das gotas de água promovendo o deslocamento dos agregados de surfactantes (asfaltenos, resinas, entre outros) e ocupando a superfície da gota. Com isso, os tensoativos encontrados naturalmente no petróleo são impedidos de retornarem a interface água-óleo devido à ausência de espaços vazios para a sua adsorção. Quando as moléculas do desemulsificante são absorvidas na interface, diminuindo a tensão interfacial, o gradiente de tensão estabelecido provoca a drenagem do filme formado entre as gotas, causando a floculação e a coalescência.^{19,67}

Porém, o uso deste método de separação requer elevados custos operacionais e agentes químicos adequados para cada tipo de emulsão de acordo com as suas características, sendo que diversos fatores influenciam no processo de separação (concentração de desemulsificante, pH, temperatura). Além disso, o uso de agentes desemulsificantes pode causar danos ao meio ambiente e a contaminação do óleo com produtos químicos.⁷⁰

No tratamento eletrostático, um campo elétrico de corrente alternada é gerado devido ao potencial elétrico aplicado em eletrodos.⁵¹ Como consequência, ocorre a distorção, deformação das gotas e consequente polarização e atração entre as gotas de água da emulsão de petróleo do tipo A/O. A desestabilização da emulsão ocorre devido ao alongamento das gotas de água na direção do campo em uma frequência de oscilação duas vezes maior que a do campo elétrico, onde o filme interfacial é criticamente reduzido possibilitando que o surgimento de uma perturbação cause a sua ruptura. Por outro lado, a atração entre as gotas ocorre devido à interação entre os dipolos induzidos formados em cada gota. Em uma região de grande intensidade de campo elétrico ocorre o contato entre as gotas causando a coalescência entre as gotas de água.⁵¹ O tamanho, o nível de

¹⁹ Ramalho, J. B. V. S. *et al.*, *Química Nova* 33 (2010) 1664-1670.

⁵¹ Less, S. *et al.*, *Fuel* 87 (2008) 2572-2581.

⁶⁷ Wu, J. *et al.*, *Energy & Fuels* 17 (2003) 1554-1559.

⁶⁸ Peña, A. A. *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2004) 1139-1149.

⁶⁹ Xu, X. *et al.*, *Petroleum Science and Technology* 24 (2006) 1307-1321.

⁷⁰ Mohammed, R. A. *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 83 (1994) 261-271.

deformação e a força de atração entre as gotas são fatores que influenciam na desestabilização das emulsões pelo tratamento eletrostático.⁵¹ Cabe destacar que a utilização do tratamento eletrostático para a desemulsificação e dessalgação de emulsões apresenta desvantagens, como o elevado custo de operação, complexidade operacional e, principalmente, a obrigatoriedade da utilização de desemulsificantes para a remoção do filme interfacial e, com isso, permitir que o campo eletrostático promova a coalescência.⁵⁴

A técnica de separação por hidrociclones é utilizada em diversas indústrias para promover a separação de líquidos com diferentes densidades. Basicamente, a separação ocorre devido à força centrífuga criada pelo movimento em espiral da mistura água-óleo. A força motriz da separação é causada pela transformação da energia estática da emulsão em energia dinâmica (velocidade do fluido), onde a entrada da amostra é feita no sentido tangencial. Como resultado, um movimento em espiral é desenvolvido dentro do hidrociclone. Com o movimento do fluido, a água, que é o componente da mistura de maior densidade, é forçada contra as paredes do equipamento e migra para um compartimento inferior. Por outro lado, o óleo, o qual apresenta menor densidade do que a água, é arrastado para uma segunda espiral onde é drenado para um compartimento superior.^{54,55} A necessidade de desemulsificante, a complexidade de construção deste tipo de equipamento em dimensões industriais e a remoção ineficiente de partículas sólidas finamente divididas são as principais desvantagens apresentadas por esta técnica de separação.⁴⁸

A separação das fases de emulsões A/O com o uso de membranas porosas e hidrofílicas também tem sido proposta.^{52,71} Como efeito do mecanismo de separação, as gotas de água tendem a se aderir na superfície da membrana devido ao seu caráter hidrofílico. Uma vez que o tamanho de poros da membrana utilizada deve ser inferior ao diâmetro das gotas de água, as gotículas aderidas na superfície da membrana acabam por se deformar na tendência de entrar nos poros da membrana devido à pressão gerada no local. Como consequência do contato entre a superfície das gotas de água e as paredes do poro da membrana, ocorre a

⁴⁸ Dudášová, D. et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317 (2008) 1-9.

⁵¹ Less, S. et al., *Fuel* 87 (2008) 2572-2581.

⁵² Sun, D. et al., *Journal of Membrane Science* 146 (1998) 65-72.

⁵⁴ Bai, Z. S., Wang, H. L., *Chemical Engineering Research and Design* 85 (2007) 1586-1590.

⁵⁵ Bai, Z. S. et al., *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 55-59.

⁷¹ Kocherginsky, N. M. et al., *Journal of Membrane Science* 220 (2003) 117-128.

remoção dos agentes tensoativos da interface e o contato entre as gotas é favorecido. No momento em que as gotas maiores são formadas, a fase aquosa flui para a parte exterior da membrana promovendo a separação das fases água-óleo da emulsão.^{52,71} A grande desvantagem deste processo é a dependência significativa da pressão gerada na membrana de acordo com o tipo de fluido a ser separado e a escolha do diâmetro de poro a ser utilizado, sendo que este último é um fator crítico. A separação por membranas necessita de períodos de tempo operacionais elevados quando comparados a outros métodos de desemulsificação. Além do mais, sólidos finamente divididos encontrados no petróleo não são eficientemente removidos nestes processos.⁴⁸

A energia de ultrassom (US) também vem sendo investigada para promover a desemulsificação de petróleos. As ondas de ultrassom são ondas mecânicas e, portanto, propagam-se em meios sólidos, líquidos e gasosos em frequências normalmente superiores a 16 kHz. Em meios de propagação com propriedades elásticas, os movimentos gerados pela vibração de um material são transmitidos às moléculas adjacentes e estas, transmitem esse movimento para as moléculas que estão ao redor.⁷² Porém, o mecanismo de desemulsificação das emulsões A/O tem sido atribuído tanto à formação de ondas estacionárias^{63,64} como ao fenômeno da cavitação.⁶⁶

Segundo Ye *et al.*⁶³, o emprego de US no processo de desemulsificação é baseado na formação de ondas estacionárias e na capacidade do campo acústico de direcionar as gotas de um mesmo material para uma mesma região, provocando a floculação e coalescência. Os movimentos das ondas estacionárias de ultrassom empurram as gotículas de água para as regiões de nós ou antinós da onda e, como consequência, ocorre o colapso das gotas o qual resulta na desemulsificação da emulsão. Por outro lado, o mecanismo envolvido na separação de água de emulsões de petróleo, devido ao efeito da cavitação, é atribuído a implosão das gotas e à turbulência provocada pelo US, onde os choques entre as gotículas de água possivelmente causam o rompimento do filme interfacial promovendo a desestabilização da emulsão e a coalescência.

⁴⁸ Dudášová, D. *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317 (2008) 1-9.

⁵² Sun, D. *et al.*, *Journal of Membrane Science* 146 (1998) 65-72.

⁶³ Ye, G. *et al.*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 70 (2010) 140-144.

⁶⁴ Ye, G. *et al.*, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (2008) 564-569.

⁶⁶ Antes, F. G., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, (2011).

⁷¹ Kocherginsky, N. M. *et al.*, *Journal of Membrane Science* 220 (2003) 117-128.

⁷² Thompson, L. H., Doraiswamy, L. K., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 1215-1249.

Embora os métodos de separação descritos anteriormente tenham se mostrado relativamente eficientes para a desemulsificação de petróleos, estes, geralmente, precisam ser adequados ao tipo de emulsão utilizada devido as diferentes características de cada petróleo. Além disso, diversos fatores como a viscosidade do óleo, estabilidade da emulsão (varia de acordo com a concentração e composição dos surfactantes naturais e com a idade da emulsão), teor de água, distribuição do tamanho das gotas e a concentração de sais influenciam na eficiência de desemulsificação dos métodos de separação.⁵⁶

Para emulsões geradas a partir de óleos pesados, o uso destes tratamentos tem sido, em geral, pouco eficiente, sendo necessários tempos de processamento muito elevados e/ou a adição de quantidades elevadas de desemulsificantes.^{56,59}

Cabe destacar, ainda, que não foram encontrados relatos na literatura sobre estudos de novas tecnologias capazes de remover sedimentos juntamente com a água e o sal de emulsões reais de petróleos, em escala laboratorial, que permitam a obtenção do óleo livre de água, sal e sedimentos para a sua posterior caracterização.

Uma tecnologia que vem sendo avaliada e tem apresentado resultados promissores é a utilização de radiação micro-ondas para promover a desemulsificação de petróleos com diferentes características físico-químicas.^{8-10,56-61}

2.4 RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

A radiação micro-ondas situa-se entre as ondas de rádio e a radiação infravermelha no espectro eletromagnético. Mais especificamente, este tipo de radiação é definida como ondas com comprimento de onda entre 0,001 e 1 m, o que corresponde a frequências de 300 MHz a 300 GHz.^{73,74} A banda de micro-ondas é amplamente utilizada em telecomunicações onde determinadas frequências são utilizadas para telefones celulares, radares e comunicações via satélite. Desta

⁸ Moraes, D. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

⁹ Diehl, L. O. *et al.*, *Separation Science and Technology* 46 (2011) 1358-1364.

¹⁰ Chan, C. C., Chen, Y. C., *Separation Science and Technology* 37 (2002) 3407-3420.

⁵⁶ Fortuny, M. *et al.*, *Química Nova* 31 (2008) 1553-1561.

⁵⁷ Lemos, R. C. B. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 4439-4444.

⁵⁸ Kovaleva, L. A. *et al.*, *Energy & Fuels* 25 (2011) 3731-3738.

⁵⁹ Fortuny, M. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1358-1364.

⁶⁰ Fang, C. S. *et al.*, *Chemical Engineering Communications* 73 (1988) 227-239.

⁶¹ Santos, M. F. P., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria/RS, (2009).

⁷³ Thostenson, E. T., Chou, T. W., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 1055-1071.

⁷⁴ Menéndez, J. A. *et al.*, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1-8.

forma, a fim de evitar interferências nestes usos, as frequências mais utilizadas e permitidas a nível nacional e internacional, para aquecimento com micro-ondas são 9,15 e 2,45 GHz. É importante salientar que os fornos de micro-ondas para uso comercial e laboratorial operam na frequência de 2,45 GHz.^{73,74}

A radiação micro-ondas é uma radiação não ionizante, porém é capaz de interagir diretamente no material promovendo um rápido aquecimento. O calor resultante desta interação é devido, principalmente, a dois efeitos diferentes: a rotação molecular e a migração iônica gerada devido aos dipolos permanentes ou induzidos das moléculas e dos íons, respectivamente.^{10,75}

A migração iônica é o movimento dos íons dissolvidos em solução causada pela interação entre as espécies iônicas e o campo elétrico oscilante das micro-ondas, onde um fluxo de corrente é gerado devido ao deslocamento dos íons. A resistência ao movimento, produzida devido a outras espécies com fluxo contrário, é responsável pela perda de calor das espécies para o meio. Como consequência, a temperatura do meio é aumentada devido ao aquecimento e um efeito do tipo “avalanche” é gerado, pois à medida que ocorre o aumento da temperatura, o movimento iônico também aumenta. A oscilação do campo elétrico (positivo e negativo) causa a desordem e agitação das moléculas, na medida em que o campo é removido e a energia absorvida para o seu realinhamento, na presença do campo, é transformada em calor. A Figura 6 mostra um esquema que representa o deslocamento dos íons devido ao campo elétrico das micro-ondas.⁷⁶

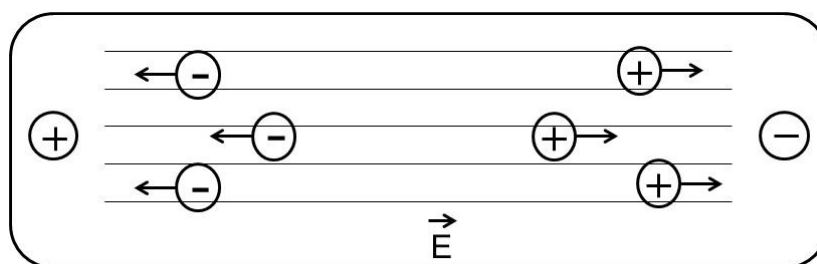


Figura 6. Migração dos íons dissolvidos em solução devido ao campo elétrico das micro-ondas. Adaptado de Krug *et al.*⁷⁶

¹⁰ Chan, C. C., Chen, Y. C., *Separation Science and Technology* 37 (2002) 3407-3420.

⁷³ Thostenson, E. T., Chou, T. W., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 1055-1071.

⁷⁴ Menéndez, J. A. *et al.*, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1-8.

⁷⁵ Fortuny, M. *et al.*, *Fuel* 87 (2008) 1241-1248.

⁷⁶ Nogueira, A. R. A. *et al.*, in: F. J. Krug (Ed.) *Métodos de Preparo de Amostra, Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar*, 1ª ed., (2010) 276-289.

O fenômeno da rotação de dipolos é explicado pela presença de moléculas que possuem momento de dipolo induzido ou permanente. O campo elétrico oscilante das micro-ondas provoca um efeito de alinhamento das moléculas com os polos do campo e a desordem termicamente induzida ocorre quando o campo elétrico é alterado (Figura 7). O aquecimento gerado no processo depende do tempo de relaxação das moléculas (tempo necessário para ordenar totalmente e desordenar 63% das moléculas da substância), sendo que o tempo de relaxação é dependente da temperatura e da viscosidade da substância. No caso da radiação micro-ondas, o aquecimento rápido e eficiente é gerado devido a alta frequência de alinhamento e desordem das moléculas, a qual ocorre a $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo (considerando a frequência de micro-ondas de 2,45 GHz).⁷⁶

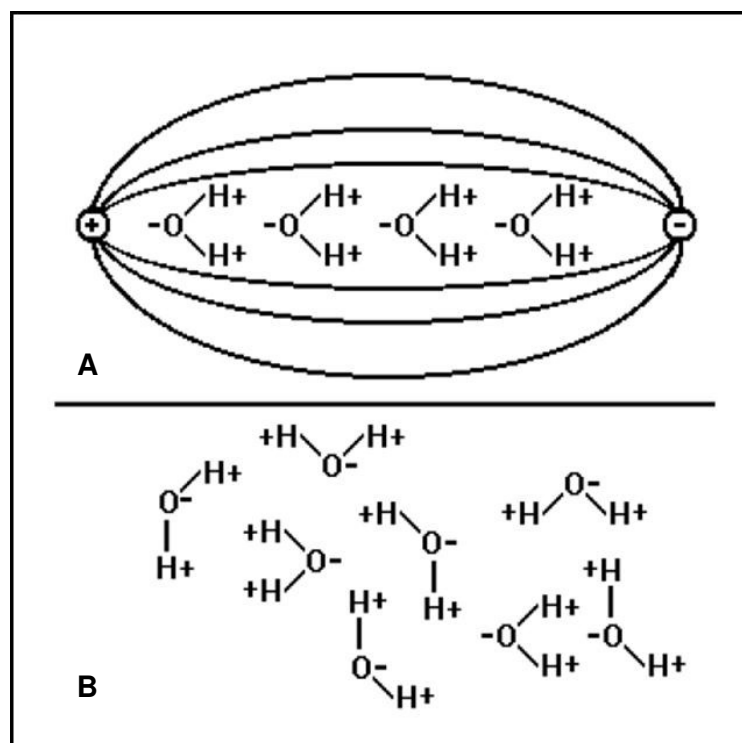


Figura 7. Representação esquemática do efeito da rotação de dipolos nas moléculas polarizadas. (A) moléculas alinhadas com os pólos do campo eletromagnético e (B) desordem molecular devido a alteração no campo eletromagnético. Fonte: Krug *et al.*⁷⁶

⁷⁶ Nogueira, A. R. A. *et al.*, in: F. J. Krug (Ed.) *Métodos de Preparo de Amostra, Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar*, 1ª ed., (2010) 276-289.

Uma importante característica da radiação micro-ondas é o seu caráter seletivo. Cada material apresenta uma determinada eficiência de conversão da energia absorvida, proveniente das micro-ondas, em calor. Esta propriedade dielétrica é medida através do fator de dissipação, que é representado por $\text{tg } \delta$, o qual é determinado pela razão entre a constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda (ϵ'') característico de cada material, conforme a Equação 2. Assim, a constante dielétrica quantifica a capacidade do material em absorver energia da radiação micro-ondas e o fator de perdas, determina a habilidade do material em converter a energia armazenada em calor.⁵⁶ Maiores valores para a $\text{tg } \delta$ representam maior absorção de micro-ondas.

$$\text{tg } \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad \text{Equação (2)}$$

Materiais que possuem alta condutância e baixa capacitância, como por exemplo, materiais metálicos, apresentam elevados fatores de perda dielétrica. À medida que este fator aumenta, a profundidade de penetração se aproxima de zero e os materiais com este comportamento dielétrico são considerados refletores. Entretanto, a profundidade de penetração é elevada em materiais que apresentam baixos fatores de perda dielétrica. Como resultado, muito pouco da energia é absorvida pelo material, sendo este considerado transparente para a energia de radiação micro-ondas. Assim, a transferência de energia das micro-ondas é mais eficaz para os materiais que têm fator de perda dielétrico intermediário, em contraste com o aquecimento convencional, onde o calor é transferido de forma mais eficiente para materiais com alta condutividade. A Figura 8 mostra a absorção da radiação micro-ondas por diferentes tipos de materiais com comportamentos diferentes (transparentes, absorvedores e refletores) de acordo com o fator de perda dielétrica.⁷³

⁵⁶ Fortuny, M. *et al.*, *Química Nova* 31 (2008) 1553-1561.

⁷³ Thostenson, E. T., Chou, T. W., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 1055-1071.

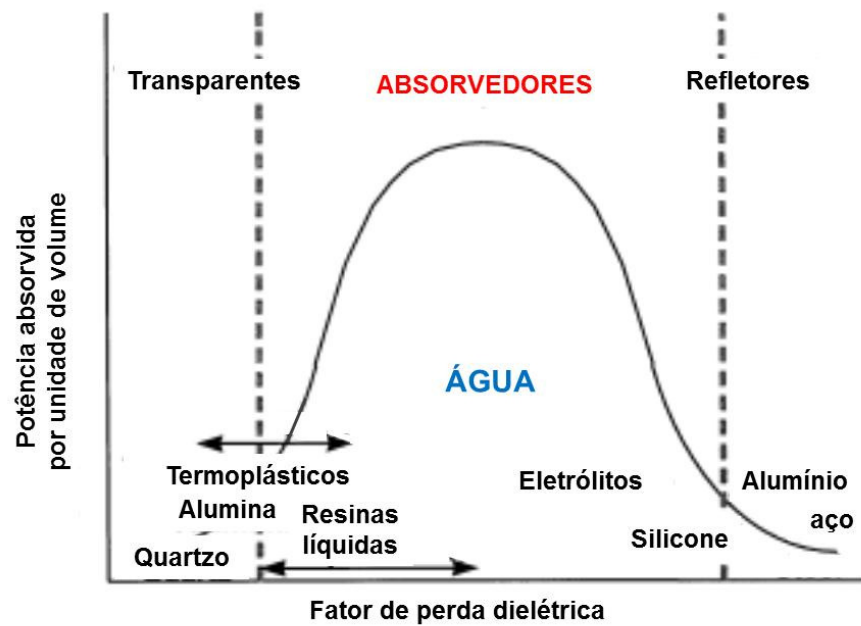


Figura 8. Fator de perda dielétrica e potência absorvida para diferentes tipos de materiais transparentes, absorvedores e refletores. Adaptada de Thostenson e Chou.⁷³

A quantidade de calor produzida pelos materiais depende da constante dielétrica, do tamanho da molécula, da viscosidade e da temperatura do meio, mas principalmente, da frequência de micro-ondas utilizada. Quanto maior a frequência da radiação micro-ondas, maior é a taxa de aquecimento, porém menor é a penetração da radiação eletromagnética no material.⁷⁷ Além do mais, as propriedades dielétricas são dependentes da mobilidade dos dipolos dentro da estrutura dos materiais, e, com isso, são dependentes da frequência e da temperatura. Portanto, a capacidade do material para absorver a energia varia durante o processo.⁷³

No aquecimento convencional, em contraste aos efeitos térmicos provocados pela radiação micro-ondas, a transmissão de energia ocorre devido aos processos de condução e convecção, onde a intensidade do aquecimento não depende de características específicas dos compostos e o aquecimento é introduzido na amostra através da superfície.⁷⁸

⁷³ Thostenson, E. T., Chou, T. W., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 1055-1071.

⁷⁷ Barboza, A. C. R. N. et al., *Química Nova* 24 (2001) 901-904.

⁷⁸ Hoz, A. et al., *Chemical Society Reviews* 34 (2005) 164-178.

2.4.1 Uso da radiação micro-ondas para a desestabilização de emulsões de petróleo

Segundo Chan e Chen¹⁰, as micro-ondas interagem tanto com as moléculas de água e sais dissolvidos, como com os compostos polares existente no óleo bruto, incluindo as resinas e os asfaltenos. Neste sentido, a radiação micro-ondas promove a agitação das moléculas e íons, conseqüentemente causando um aumento instantâneo da temperatura do meio. A elevação da temperatura provocada pela radiação micro-ondas promove a desestabilização das emulsões pelo enfraquecimento do filme interfacial e a coalescência das gotas de água da emulsão.⁵⁷

Recentemente, Nour *et al.*⁷⁹ estudaram o uso da radiação micro-ondas, em comparação ao aquecimento convencional, para a separação de emulsões sintéticas A/O com o uso de desemulsificante. De acordo com os resultados apresentados, foi observado que com a aplicação da radiação micro-ondas, ocorreu uma maior redução na viscosidade das emulsões estudadas (teores de água 50%) em comparação com o aquecimento convencional. Este fato foi atribuído à diferença entre os mecanismos de transferência de energia entre os dois processos, visto que a radiação micro-ondas incide sobre moléculas e átomos, enquanto que o aquecimento convencional promove, primeiramente, o aquecimento da superfície e a transferência de energia ocorre gradualmente.⁷⁹ Porém, quando emulsões com teores de água de 20% foram analisadas, a redução da viscosidade foi menor em comparação com os resultados obtidos para emulsões contendo 50% de água. Este efeito da viscosidade foi atribuído à temperatura. Em relação ao aquecimento convencional, com o uso de emulsões com menores teores de água, a fase contínua (óleo) foi dominante e, assim, a temperatura não se distribuiu facilmente por toda a amostra. No entanto, no caso da radiação micro-ondas, a menor quantidade de água no meio reduziu a eficiência do aquecimento da emulsão devido ao aquecimento seletivo (a água possui maior capacidade de absorção desta radiação).⁷⁹

Xia *et al.*⁸⁰ compararam a eficiência de desemulsificação de emulsões sintéticas do tipo A/O contendo 0,3% de asfaltenos ou 0,1% de resina utilizando a

¹⁰ Chan, C. C., Chen, Y. C., *Separation Science and Technology* 37 (2002) 3407-3420.

⁵⁷ Lemos, R. C. B. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 4439-4444.

⁷⁹ Nour, A. H. *et al.*, *Scientific Research and Essays* (2011) 231-243.

⁸⁰ Xia, L. *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004) 504-506.

radiação micro-ondas e aquecimento convencional (em banho maria). Os resultados obtidos nos experimentos mostraram que, em um curto intervalo de tempo (aproximadamente 2 min), ocorreu a desestabilização completa das emulsões com o uso da radiação micro-ondas. Por outro lado, utilizando banho de aquecimento convencional, na temperatura de 90 °C, a desemulsificação não foi completa, mesmo após 1 h de aquecimento. A explicação para a elevada eficiência de desemulsificação da radiação micro-ondas é devido à constante dielétrica e o fator de perda da fase água serem melhores do que da fase óleo, fazendo com que as gotas de água absorvam mais energia que a fase óleo. Assim, ocorre a expansão das gotas de água devido ao aumento da temperatura e da pressão interna, o que diminui a resistência do filme interfacial e, conseqüentemente, facilita o seu rompimento e proporciona a coalescência.⁸⁰

Em outro trabalho, Bjorndalen e Islam⁸¹ investigaram a influência do uso da radiação micro-ondas nas estruturas de asfaltenos presentes no petróleo bruto. De acordo com os resultados, quanto maior a concentração de asfaltenos no petróleo, maior é o aumento da temperatura causado pela irradiação com micro-ondas e maior é a redução da viscosidade do óleo. Este fato foi explicado devido ao fenômeno de reorientação das moléculas combinado com a ruptura de algumas moléculas de asfaltenos onde maiores concentrações de asfaltenos (moléculas polares) aumentam o efeito da radiação de micro-onda.⁸¹

Fortuny *et al.*⁵⁹ avaliaram o efeito do teor de água, da salinidade, da temperatura e do pH na eficiência de desemulsificação de emulsões sintéticas de petróleo pesado utilizando radiação micro-ondas. Os experimentos foram feitos utilizando um forno de micro-ondas comercial, em diferentes temperaturas de aquecimento por 15 min de irradiação com micro-ondas. Foi observado que maiores eficiências de desemulsificação foram alcançadas para emulsões com elevados teores de água (45%), em pH 7 e na ausência de sal quando a maior temperatura avaliada foi utilizada (130 °C).⁵⁹ Segundo os autores, fatores que aumentam a absorção da energia pela emulsão favorecem o processo de desemulsificação, a menos que contenham componentes que contribuam para a estabilidade. Em emulsões contendo elevados teores de água, o aquecimento dielétrico foi favorecido e maiores eficiências de desemulsificação foram obtidas em todos os testes

⁵⁹ Fortuny, M. et al., *Energy & Fuels* 21 (2007) 1358-1364.

⁸⁰ Xia, L. et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004) 504-506.

⁸¹ Bjorndalen, N., Islam, M. R., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 43 (2004) 139-150.

avaliados, exceto na presença de sal e em pH elevado que, supostamente, aumentam a estabilidade da emulsão. De acordo com os autores, o aumento do teor de sal leva a uma redução na energia de micro-ondas necessária para aquecer a emulsão e, com isso, menores eficiências de desemulsificação foram obtidas.⁵⁹

Recentemente, foi proposta uma metodologia para a extração de sal de petróleos pesados e extrapesados com uso da radiação micro-ondas em sistema fechado.⁸ A extração envolvida neste processo foi feita através da adição de água diretamente sobre uma emulsão de petróleo e a mistura foi submetida à irradiação com micro-ondas. Os parâmetros avaliados foram a potência de irradiação, tempo de aquecimento e número de etapas de extração. Após a otimização do método, a eficiência de remoção de sal de emulsões reais de petróleo foi de, aproximadamente, 95%. Adicionalmente, a metodologia proposta foi comparada com o método oficial recomendado pela norma ASTM D 6470⁸² para a extração de sal, e foi observado que o método proposto pelos autores apresentou vantagens em relação ao método ASTM D 6470⁸², principalmente devido ao menor tempo de análise e a utilização de apenas água como solvente de extração.⁸

Posteriormente, Diehl *et al.*⁹ investigaram o uso da extração assistida por radiação micro-ondas para a separação das fases de emulsões de petróleos pesados para a posterior caracterização do óleo. O procedimento utilizado foi o mesmo aplicado em um trabalho anterior.⁸ Entretanto, neste trabalho foi avaliada a remoção de água e sal no mesmo processo. De acordo com os resultados obtidos, o teor de água e sal das emulsões de petróleo avaliadas foi reduzido para valores abaixo de 1% e 300 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, após o aquecimento por radiação micro-ondas. Segundo os autores, a grande vantagem do método proposto é a maior eficiência obtida para a desemulsificação e remoção de sal de emulsões reais de petróleos pesados, permitindo a caracterização do óleo quanto a propriedades importantes, como viscosidade e densidade, livre das interferências causadas pela presença de água e sal no óleo.⁹ Além do mais, o método proposto foi eficiente mesmo na ausência de desemulsificantes e outros solventes comumente utilizados em outros métodos de desemulsificação ou extração de sal de petróleos. Entretanto,

⁸ Moraes, D. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

⁹ Diehl, L. O. *et al.*, *Separation Science and Technology* 46 (2011) 1358-1364.

⁵⁹ Fortuny, M. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1358-1364.

⁸² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470-99, (2004).

apesar da eficiência do método para a extração de sal e desemulsificação de petróleo, a viabilidade deste método não foi avaliada para a remoção de sedimentos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos, os reagentes, os materiais e as amostras de petróleo utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, são descritos os procedimentos empregados para a caracterização das amostras, assim como as otimizações do método proposto para a remoção de água, sal e sedimentos de emulsões de petróleo através da extração assistida por radiação micro-ondas.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para o aquecimento e homogeneização das amostras, foi utilizada uma estufa convencional com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil). A estufa foi modificada (Figura 9) através da inserção de um agitador mecânico (modelo RZR 1, Heidolph, Alemanha), para que as amostras fossem aquecidas e homogeneizadas simultaneamente.



Figura 9. Estufa equipada com agitador mecânico para homogeneização e aquecimento simultâneo das amostras.

O procedimento de remoção de água, sal e sedimentos de emulsões de petróleo foi feito em um forno de micro-ondas (Multiwave 3000[®], Anton Paar, Áustria), o qual é equipado com um rotor que permite a utilização de 8 frascos de quartzo, simultaneamente, com volume interno de 80 mL, conforme mostrado na Figura 10. As condições máximas de operação de temperatura, pressão e potência, recomendadas pelo fabricante, são de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. Este sistema também permite o controle, em tempo real, de temperatura e pressão, bem como o acompanhamento da potência irradiada durante o programa de aquecimento.



Figura 10. Forno de micro-ondas e rotor utilizados para o procedimento de remoção de água, sal e sedimentos de emulsões de petróleo.

O mesmo forno de micro-ondas utilizado para o procedimento de remoção de água, sal e sedimentos foi, também, empregado para a decomposição das amostras de petróleo por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) para a posterior determinação de cloreto na fase óleo de acordo com o procedimento descrito por Pereira⁸³. Neste método de decomposição, foi utilizado um suporte de quartzo (Figura 11), o qual apresenta algumas modificações com relação ao suporte disponível comercialmente. Este suporte, utilizado para a sustentação da amostra de petróleo e do papel filtro, é inserido diretamente no interior do frasco de quartzo, juntamente com um disco de papel filtro umedecido com uma solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} .

⁸³ Pereira, J. S. F., Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria/RS, (2007).



Figura 11. Suporte de quartzo, contendo a amostra de petróleo sobre o papel filtro, utilizado para a decomposição por MIC.

A determinação de cloreto, expresso na forma de NaCl, foi feita na fase óleo por cromatografia de íons (IC) utilizando um cromatógrafo de íons (modelo MagIC, Metrohm, Suíça) equipado com um detector de condutividade (modelo 819 IC detector, Metrohm), amostrador automático com capacidade para 36 amostras (modelo 813 Compact Autosampler, Metrohm), módulo de supressão química (modelo 833 supressor Unit, Metrohm) e sistema de diálise composto por uma membrana de triacetato de celulose (diâmetro de 9 cm e poros de 0,2 μm). Foi utilizada uma coluna de troca aniônica preenchida com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico) com 150 x 4 mm de d.i. e 5 μm de diâmetro de partícula (modelo Metrosep A Supp 5, Metrohm) e, também, foi utilizada uma coluna guarda preenchida com o mesmo material (Metrosep A Supp Guard 4/5, Metrohm).

Para a determinação dos sedimentos nas amostras de petróleo foi utilizado um sistema de filtração a vácuo composto por um kitassato de vidro equipado com funil de vidro sinterizado para a colocação das membranas de filtração. As membranas utilizadas para a retenção dos sedimentos da amostra possuem porosidade de 0,45 μm e diâmetro de 47 mm (Sartorius, Alemanha). Uma bomba de vácuo (modelo MA-058, Marconi, Brasil) foi utilizada para o procedimento de filtração

dos sedimentos do petróleo. A Figura 12 mostra o sistema utilizado para a determinação dos sedimentos das amostras de petróleo.



Figura 12. Sistema utilizado para a filtração dos sedimentos das amostras de petróleo.

A determinação do teor de água foi feita em um titulador automático (modelo Titrand 836, Metrohm) equipado com agitação magnética e com um eletrodo indicador de platina (modelo 8.109.1306, Metrohm).

A determinação da densidade do óleo foi feita utilizando um densímetro (modelo Density Meter DMA 4500M, Anton Paar) e a viscosidade foi determinada através de um reômetro (modelo DV-III Ultra Programable, Brookfield, EUA) equipado com um pêndulo de inox (modelo SC4-21, Brookfield) e sistema de aquecimento (Thermosel Accessory, Brookfield).

A determinação de nitrogênio e enxofre nas amostras foi feita empregando um analisador de enxofre e nitrogênio total (modelo 9000 NS, Antek Instruments, EUA).

Para a determinação de acidez nas amostras, o titulador automático (modelo Titrand 836, Metrohm) foi equipado com um eletrodo de vidro combinado para meio não aquoso (modelo 6.0262.100, Metrohm).

A determinação da distribuição do tamanho de partícula dos sedimentos foi feita empregando o analisador de partícula (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Reino Unido). A introdução das amostras foi feita com o acessório (Hydro 2000S, Malvern Instruments) o qual promove a agitação e a introdução da amostra no

compartimento de leitura. Este acessório dispõe, também, de um sistema de ultrassom que foi usado para evitar a possível formação de aglomerados devido à interação entre os materiais sólidos e o meio dispersante.

Para fins de caracterização, foi feita a identificação de carbonato nos sedimentos por espectroscopia de infravermelho utilizando o espectrômetro (modelo Spectrum One® FTIR, PerkinElmer, EUA) equipado com acessório de reflexão total atenuada com cristal de seleneto de zinco. Argônio (white Martins, Brasil) foi utilizado como gás de purga para os dois acessórios.

A decomposição dos sedimentos removidos das amostras (retidos nos filtros após o procedimento de filtração) foi feita em um forno de micro-ondas em sistema fechado (Ethos 1, Milestone, Itália). O forno permite a utilização de 10 frascos por ciclo de decomposição, onde a pressão e a temperatura são monitorados por sensores inseridos em um dos frascos.

A Figura 13 mostra o forno de micro-ondas utilizado para a decomposição dos sedimentos de petróleo.

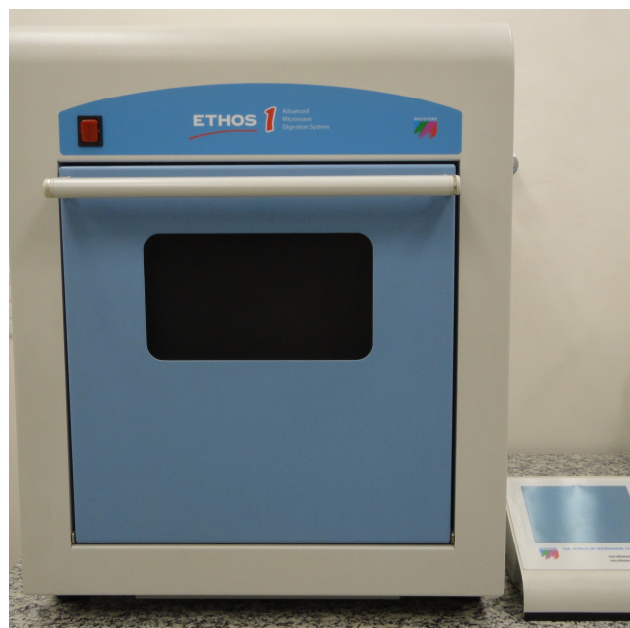


Figura 13. Forno de micro-ondas utilizado para a decomposição dos sedimentos de petróleo.

A determinação dos metais nos sedimentos foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para isto, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica (Optima 4300 DV, PerkinElmer)

equipado com um nebulizador do tipo Cross Flow e uma câmara de nebulização do tipo Scott, confeccionada em ryton.

Para a análise da morfologia dos sedimentos isolados foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (modelo JSM – 6360, Jeol, Japão).

Para a extração de Cl dos sedimentos retidos nas membranas de filtração foi utilizado um banho de ultrassom (modelo Elmasonic X-tra 50 H, Elma, Alemanha) que opera na frequência de 35 kHz e na potência de 640 W. Este mesmo banho de US (Elma) foi utilizado para a limpeza de diversos materiais.

Neste trabalho, outros equipamentos também foram utilizados: balança analítica (modelo AY 220, Shimadzu, Japão) com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g, balança semi-analítica (modelo AL 500, Marte, Brasil) com resolução de 0,001 g e capacidade máxima de 500 g. Uma centrífuga (modelo 3K30, Sigma, Alemanha) equipada com rotor (modelo 12156) com capacidade para 4 frascos com volume de 50 mL foi utilizada para a centrifugação das amostras de petróleo.

3.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais necessários para o procedimento de decomposição por MIC foram: papel de filtro (nº 5891, 90 mm de diâmetro, Schleicher & Schull, Alemanha) utilizado para inicializar a combustão; polietileno comercial, utilizado como invólucro da amostra; seringa (Braun, Alemanha) para a dispersão do óleo; e uma placa perfurada de polietileno, a qual foi utilizada como molde para a formação dos invólucros da amostra, e estes, foram selados sob aquecimento com uma resistência elétrica.

A água utilizada foi destilada e deionizada em uma coluna de troca iônica e, posteriormente, foi purificada em um sistema Milli-Q® (Millipore, EUA) com resistividade final de 18,2 MΩ cm. Para a descontaminação dos materiais foi utilizado ácido nítrico concentrado P.A. (Merck, Alemanha) e álcool etílico absoluto P.A. (Vetec, Brasil).

Oxigênio, com pureza de 99,9991% (White Martins) e ar comprimido foram utilizados para a pressurização dos frascos do sistema de combustão e secagem dos materiais envolvidos no processo, respectivamente. Argônio (White Martins) com

pureza de 99,996% foi utilizado para a determinação dos metais presentes nos sedimentos por ICP OES.

Hidróxido de amônio (Merck) 50 mmol L^{-1} , utilizado como solução absorvedora no procedimento de combustão, e nitrato de amônio (Merck) 6 mol L^{-1} utilizado como iniciador da combustão, foram preparados através da dissolução dos respectivos sais em água.

Foi utilizado cloreto de sódio P.A. (Merck) para a preparação da solução estoque de Cl (1000 mg L^{-1}), utilizada para o preparo das soluções de referência de cloreto. O sal foi previamente seco em estufa a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e foi dissolvido em água purificada. As soluções de referência foram preparadas através da diluição da solução estoque em água.

A fase móvel utilizada para a determinação de cloreto por IC foi preparada a partir da dissolução de carbonato de sódio (Merck) e bicarbonato de sódio (Merck) em água na concentração de $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ e 1 mmol L^{-1} , respectivamente. A solução de ácido sulfúrico, utilizada para regeneração da coluna de supressão química do cromatógrafo, foi preparada a partir da diluição do ácido sulfúrico P.A. (Merck) em água na concentração de 50 mmol L^{-1} .

Tolueno P.A. (Vetec) foi utilizado para a dissolução das amostras de petróleo e para o preparo dos padrões de referência utilizados na determinação de enxofre e nitrogênio. As soluções de referência utilizadas nas curvas de calibração foram preparadas através da dissolução de dibenzotiofeno (Merck) e piridina (Merck) em tolueno, respectivamente. Adicionalmente, tolueno também foi utilizado para a remoção dos resíduos de óleo remanescentes nos frascos de quartzo após o programa de aquecimento por radiação micro-ondas.

Para determinação do teor de água nas amostras de petróleo, foi utilizado o reagente Hydranal[®] composite 5 (Sygma-Aldrich, EUA) como titulante do método Karl Fisher. Para a dissolução da amostra de petróleo foi utilizada uma mistura de tolueno (Vetec) e metanol (Vetec) na proporção de 3:1, respectivamente.

Para a determinação do número de acidez total foi utilizada uma solução alcoólica de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, preparada através da dissolução de KOH (Vetec) em álcool isopropílico (Vetec) como titulante. A padronização da solução foi feita através da dissolução de biftalato de potássio (Merck) em água, previamente seco em estufa a temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h.

Óleo mineral branco (Alpha Química, Brasil) foi utilizado como meio dispersante para a determinação da distribuição do tamanho de partícula dos sedimentos de petróleo.

Para o procedimento de decomposição dos sedimentos para a posterior determinação de metais foram utilizados ácido nítrico P.A. (Merck) destilado e ácido fluorídrico P.A. (Merk).

Álcool isopropílico, tolueno e acetona (Vetec) foram utilizados para o procedimento de extração de Cl pela norma oficial.

3.3 AMOSTRAS

O procedimento de remoção de água, sal e sedimentos de petróleo assistido por radiação micro-ondas em sistema fechado foi aplicado para 3 emulsões naturais de petróleo pesado provenientes de diferentes campos petrolíferos. Todas as amostras utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho foram fornecidas pela Gerência de Tecnologia de Processamento Primário (TPAP) do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES).

A amostra utilizada para a otimização do procedimento proposto neste trabalho foi uma emulsão de petróleo proveniente da Bacia do Espírito Santo (amostra de petróleo A) e suas características estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Características físico-químicas da amostra de petróleo A.

Parâmetros	Resultados fornecidos pelo CENPES
Teor de sedimentos, % (m/m)	> 0,15 (a) (c)
Teor de água, % (m/m)	> 2 (b) (c)
TAN, mg KOH g ⁻¹	0,30 (c)
Nitrogênio, % (m/m)	0,24 (d)
Enxofre, % (m/m)	0,45 (c)
°API	20,2 (d)

(a) Apesar do resultado encontrado estar fora da faixa de aplicação do método, o teor de sedimentos obtido foi de $4,60 \pm 0,40$.

(b) Apesar do resultado encontrado estar fora da faixa de aplicação do método, o teor de água obtido foi de 21,55% (m/m).

(c) Ensaios realizados na amostra original.

(d) Ensaios realizados na amostra desidratada.

Após a otimização do método de remoção de água, sal e sedimentos utilizando a radiação micro-ondas, este foi aplicado para outras duas amostras de petróleo (amostra B e C).

Na Figura 14 estão mostrados os procedimentos que foram utilizados para a remoção de sedimentos das amostras de petróleo utilizando radiação micro-ondas, bem como a caracterização das amostras.



Figura 14. Etapas envolvidas para a remoção de água, sais e sedimentos de amostras de petróleo utilizando radiação micro-ondas e caracterização das amostras.

3.4 PROCEDIMENTO DE REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Inicialmente, a emulsão foi aquecida e homogeneizada em estufa a 60 °C durante, aproximadamente, 30 min com o uso de um agitador mecânico a 240 rpm. Em seguida, aproximadamente 20 g de amostra foram pesados diretamente no interior dos frascos de quartzo e 20 mL de água foram adicionados sobre o óleo, juntamente com cinco esferas de vidro (diâmetro de 5 mm) para evitar a projeção da amostra durante o programa de aquecimento com radiação micro-ondas. A Figura 15 mostra as etapas envolvidas no procedimento de preparo da amostra previamente a introdução dos frascos no forno de micro-ondas.

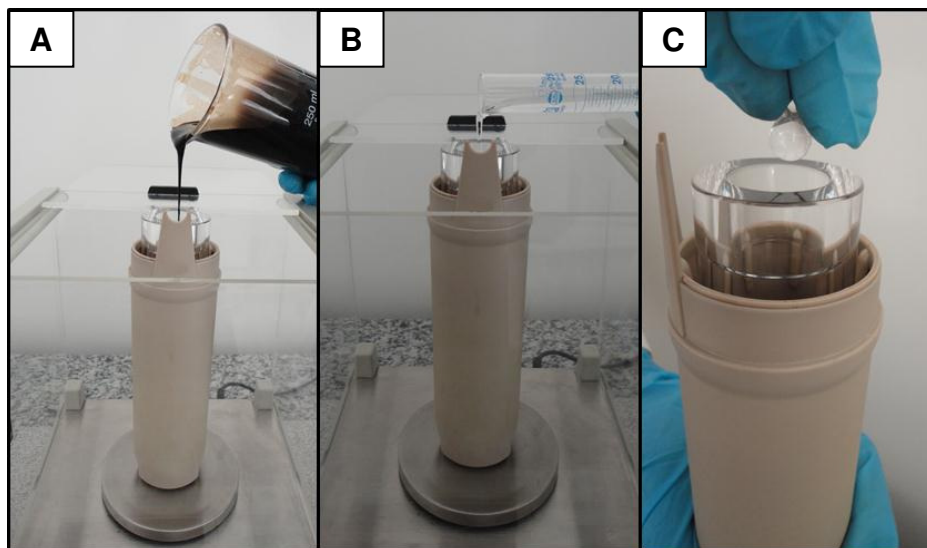


Figura 15. Etapas do preparo da amostra para o procedimento de remoção de água, sal e sedimentos por radiação micro-ondas: (A) pesagem da amostra, (B) adição de água, (C) adição de esferas de vidro.

Terminado o procedimento de preparo da amostra, os frascos contendo a mistura de petróleo e água foram fechados, fixados no rotor e submetidos ao programa de aquecimento. Na Tabela 2 está descrito o programa de aquecimento e as condições operacionais utilizadas no forno de micro-ondas.

Tabela 2. Programa de aquecimento e condições operacionais do forno de micro-ondas utilizado para a remoção de água, sal e sedimentos de emulsões de petróleo.

Parâmetro	
Potência, W	1400
Tempo de rampa, min	5
Tempo de aquecimento, min	5
Tempo de resfriamento, min	20
Temperatura máxima = 260 °C, pressão máxima = 70 bar, taxa de pressão = 0,8 bar s ⁻¹	

Após o final do programa de aquecimento e resfriamento dos frascos, a fase óleo foi recolhida com o auxílio de um pipetador automático e transferida para outro frasco de quartzo onde foram adicionados, novamente, 20 mL de água e cinco esferas de vidro. Este procedimento foi efetuado até completar 5 etapas de extração sucessivas e, após estas etapas, a fase óleo foi recolhida em frascos de polipropileno.

Após o término de cada etapa de extração, o óleo recolhido foi submetido a 6 etapas de centrifugação a 7000 rpm durante 15 min apenas para promover a separação da água livre presente na amostra. Anteriormente a cada etapa de centrifugação, a amostra foi aquecida por 15 min a 60 °C para reduzir a viscosidade da fase óleo e facilitar a separação da água livre. Após a separação das fases, foi feita a caracterização do óleo através da determinação do teor de água, sal e sedimentos, S e N, acidez, densidade e viscosidade.

A eficiência de remoção dos contaminantes (água, sal e sedimentos) da amostra de petróleo após o programa de aquecimento com radiação MW foi calculada de acordo com a equação 5.

$$E_f = \frac{(T_o - T_f) \times 100\%}{T_o} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

E_f , % = Eficiência de remoção do contaminante da amostra.

T_f , % = Teor final do contaminante obtido na amostra após a aplicação da radiação micro-ondas.

T_o , % = Teor inicial do contaminante encontrado na amostra.

Após cada programa de aquecimento do forno de micro-ondas, os frascos e as esferas de vidro foram limpos com tolueno para remover os resíduos de petróleo e, em seguida, foram lavados com água. O sistema também foi submetido a uma etapa de descontaminação com ácido nítrico concentrado no forno de micro-ondas por 10 min a uma potência de 1000 W e posteriormente, foram lavados com água.

3.5 PROCEDIMENTOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

3.5.1 Parâmetros determinados antes e após a aplicação do procedimento de remoção de água, sal e sedimentos por radiação micro-ondas

3.5.1.1 Determinação do teor de sedimentos

A determinação do teor de sedimentos nas amostras de petróleo pesado foi feita de acordo com a norma da ASTM D 4807⁴⁷. Este procedimento consistiu na solubilização de uma massa conhecida de petróleo em tolueno aquecido a 90 °C, e posterior filtração a vácuo, através de uma membrana com porosidade de 0,45 µm, previamente seca em estufa a 105 °C por 1 h e pesada. Adicionalmente, foi feita a lavagem da membrana com tolueno para a remoção dos resíduos de óleo remanescentes. Após a filtração do óleo com tolueno aquecido, a membrana foi submetida, novamente, ao processo de secagem e de pesagem descrito anteriormente. A quantificação dos sedimentos foi feita através da diferença de peso da membrana antes e após a filtração do óleo, levando em consideração a massa inicial de amostra utilizada antes da solubilização em tolueno.

3.5.1.2 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 a norma ASTM D 4377.⁸⁴ Para a análise, uma massa conhecida de amostra foi introduzida, através de

⁴⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4807-05, (2005).

⁸⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-06 (2006).

uma seringa, no interior do copo de titulação, sendo dissolvida em uma mistura de tolueno e metanol na proporção de 3:1, respectivamente. Em seguida, a mistura foi titulada com o reagente comercial Hydranal Composite 5[®].

3.5.1.3 Determinação de sal por MIC

Considerando-se que o Cl presente na amostra encontra-se majoritariamente na forma de cloreto de sódio, os resultados obtidos (na forma de Cl) foram expressos em NaCl. Para a caracterização da amostra quanto ao teor de NaCl, fez-se o uso de uma etapa prévia de preparo da amostra para adequá-la à sua posterior determinação por cromatografia de íons.

A decomposição da amostra foi feita por MIC em sistema fechado. Primeiramente, as amostras foram aquecidas em estufa a 60 °C por 15 min. Para a formação dos invólucros contendo a amostra, uma alíquota do óleo de massa conhecida foi adicionada sobre uma cavidade, revestida com um filme de polietileno, formada com o auxílio de uma placa de PTFE. Após, o polietileno contendo a amostra foi selado sob aquecimento de uma resistência elétrica. A Figura 16 mostra as etapas envolvidas no processo de formação do polietileno contendo a amostra.

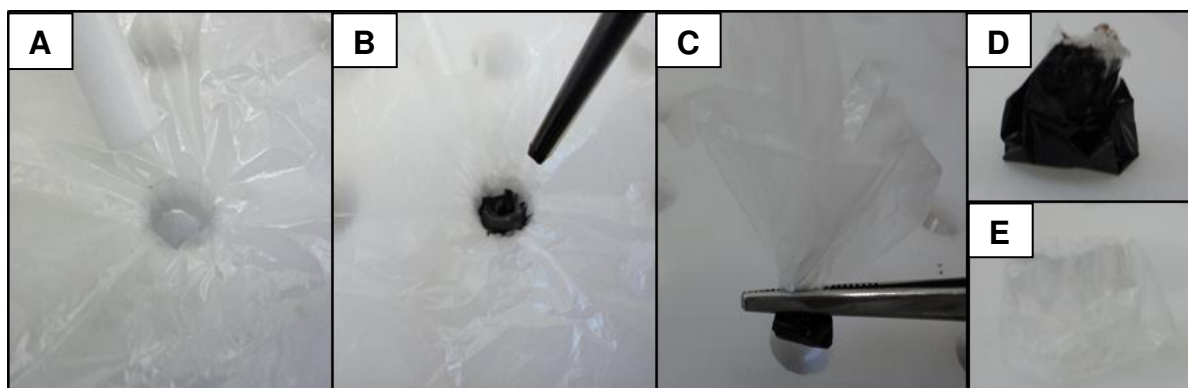


Figura 16. Etapas da formação do invólucro da amostra de petróleo utilizada no procedimento de MIC. (A) Formação da cavidade de polietileno sobre a placa, (B) adição da alíquota de petróleo sobre o polietileno, (C) fechamento do invólucro, (D) Invólucro contendo a amostra, (E) Invólucro de polietileno na ausência da amostra.

Para a decomposição por MIC foram utilizados 6 mL de hidróxido de amônio 50 mmol L⁻¹ como solução absorvedora e para a etapa de ignição, foi utilizado 50 µL

de uma solução de nitrato de amônio 6 mol L^{-1} , sobre um disco de papel filtro contendo a amostra. A pressurização dos frascos foi feita com 20 bar de oxigênio e, em seguida, o sistema foi encaminhado ao interior da cavidade do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado foi 5 min a 1400 W.

Previamente ao início do procedimento de decomposição das amostras por MIC, os frascos de quartzo foram descontaminados, no mesmo forno de micro-ondas, em duas etapas de aquecimento. Primeiramente foi utilizado uma solução de ácido nítrico concentrado e irradiação com micro-ondas por 10 min a 1400 W; já na segunda etapa, foi utilizado água para a descontaminação e o programa de aquecimento utilizado foi de 10 min a 1000 W. Em ambos os programas de descontaminação, o tempo de resfriamento utilizado foi de 20 min.

Tanto o papel filtro utilizado na ignição da combustão, como o polietileno usado como invólucro para a amostra, foram descontaminados com álcool etílico concentrado e posteriormente, com água, em um banho de ultrassom por tempo de 10 minutos.

Após a decomposição das amostras de petróleo, a solução obtida foi coletada em frascos de polipropileno e diluída em água e, assim, foi feita a determinação por cromatografia de íons, sendo o volume da alça de amostragem de $100 \mu\text{L}$ e a vazão da fase móvel de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$.

3.5.2 Parâmetros determinados após a aplicação do procedimento de remoção de água, sal e sedimentos por radiação micro-ondas

3.5.2.1 Determinação da densidade

A determinação da densidade das amostras de petróleo foi feita de acordo com a norma ASTM D 5002.⁸⁵ Para tanto, uma alíquota da amostra de petróleo foi injetada, com auxílio de uma seringa, diretamente no equipamento, com a temperatura deste controlada em $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O equipamento efetua o cálculo do °API das amostras a partir dos resultados obtidos para densidade.

⁸⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5002-06, (2006).

3.5.2.2 Determinação da viscosidade

A viscosidade do óleo foi determinada de acordo com algumas normas utilizadas para óleos lubrificantes^{86,87} e diesel.⁸⁸ A amostra foi introduzida com o emprego de uma seringa em uma câmara de aço do equipamento, onde um pêndulo foi submerso na amostra. A temperatura do óleo foi mantida em 40 °C com auxílio de um sistema de aquecimento. A viscosidade foi determinada através da velocidade de rotação do pêndulo no meio contido na câmara do equipamento.

3.5.2.3 Determinação de enxofre e nitrogênio total

A determinação de enxofre e nitrogênio total foram feitas de acordo com as normas ASTM D 5453⁸⁹ e ASTM D 4629⁹⁰, utilizando as técnicas de fluorescência no ultravioleta e quimiluminescência, respectivamente. As condições operacionais do equipamento empregado estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições operacionais para a determinação de enxofre e nitrogênio total nas amostras de petróleo.

Parâmetro	
Vazão de argônio carreador, mL min ⁻¹	140
Vazão de oxigênio carreador, mL min ⁻¹	20
Vazão de oxigênio, mL min ⁻¹ (tubo de combustão)	450
Vazão de oxigênio, mL min ⁻¹ (gerador de ozônio)	25
Temperatura do tubo, °C	1050
Volume de amostra, µL	10

3.5.2.4 Determinação do número de acidez total

A determinação do número de acidez foi feita por titulação de acordo com a norma ASTM D 664⁹¹. As amostras foram inicialmente pesadas e, posteriormente, diluídas em uma mistura de água (5% v/v), álcool isopropílico (45% v/v) e tolueno

⁸⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2983-81, (1993).

⁸⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5133-01, (2001).

⁸⁸ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6895-03, (2003).

⁸⁹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5453-03, (2003).

⁹⁰ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4629, (1996).

⁹¹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-06, (2006).

(50% v/v) conforme descrição na norma oficial. O TAN foi determinado através da titulação com KOH⁹¹.

3.5.3 Determinação de sal pela norma ASTM D 6470⁸²

Com o objetivo de verificar a concordância do método de preparo de amostra utilizado (MIC) para a posterior determinação de sal, a amostra A foi preparada através da adaptação da norma oficial ASTM D 6470⁸². Para tanto, 40 g de amostra sofreram um processo extrativo através de uma mistura de solventes (tolueno, etanol, acetona e água) em ebulição, onde após o aquecimento a fase aquosa separada (com sal extraído) foi coletada e a concentração de sal foi analisada por IC.

3.6 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS POR CENTRIFUGAÇÃO

A fim de verificar a quantidade de água, sal e sedimentos removida da amostra de petróleo A devido à aplicação das sucessivas etapas de centrifugação para promover a separação da água livre (conforme descrito no item 3.4) após à aplicação da radiação micro-ondas, as amostras de petróleo foram submetidas a etapas de centrifugação na ausência da radiação micro-ondas. Posteriormente, foi feita a determinação do teor de água, sal e sedimentos na alíquota da amostra removida do topo do frasco.

Para o procedimento de centrifugação, a amostra A foi previamente aquecida em estufa por 30 min a 60 °C e após, foi homogeneizada através de agitação mecânica a 240 rpm por 30 min. Com auxílio de uma seringa e com o aquecimento e a agitação da amostra mantidos durante a etapa de coleta, aproximadamente 5 mL da amostra A foram coletados em 7 frascos de polipropileno diferentes. O volume de amostra coletado se justifica a fim de reproduzir a quantidade de amostra recolhida

⁸² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470-99, (2004).

⁹¹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-06, (2006).

após a aplicação do procedimento de remoção de água, sal e sedimentos assistido por radiação micro-ondas.

Em apenas um dos frascos de polipropileno a determinação de água, sal e sedimentos na alíquota da amostra foi feita na ausência de centrifugação. Os outros 6 frascos foram submetidos a sucessivas etapas de centrifugação, sendo cada frasco, centrifugado uma etapa a mais do que o seu anterior até o último frasco ser submetido a 6 etapas de centrifugação. Este procedimento foi feito a fim de garantir que a alíquota da amostra fosse retirada, aproximadamente, da mesma profundidade de cada frasco.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DA AMOSTRA DE PETRÓLEO “A”

Inicialmente, a caracterização dos sedimentos presentes na amostra de petróleo A foi feita quanto a distribuição do tamanho de partícula, a determinação de metais e não-metais e a identificação de carbonatos. Posteriormente, os sedimentos foram caracterizados quanto à determinação do teor de sal e a identificação da sua composição.

A Figura 17 mostra as etapas envolvidas, bem como os procedimentos utilizados, para a caracterização dos sedimentos da amostra de petróleo A.

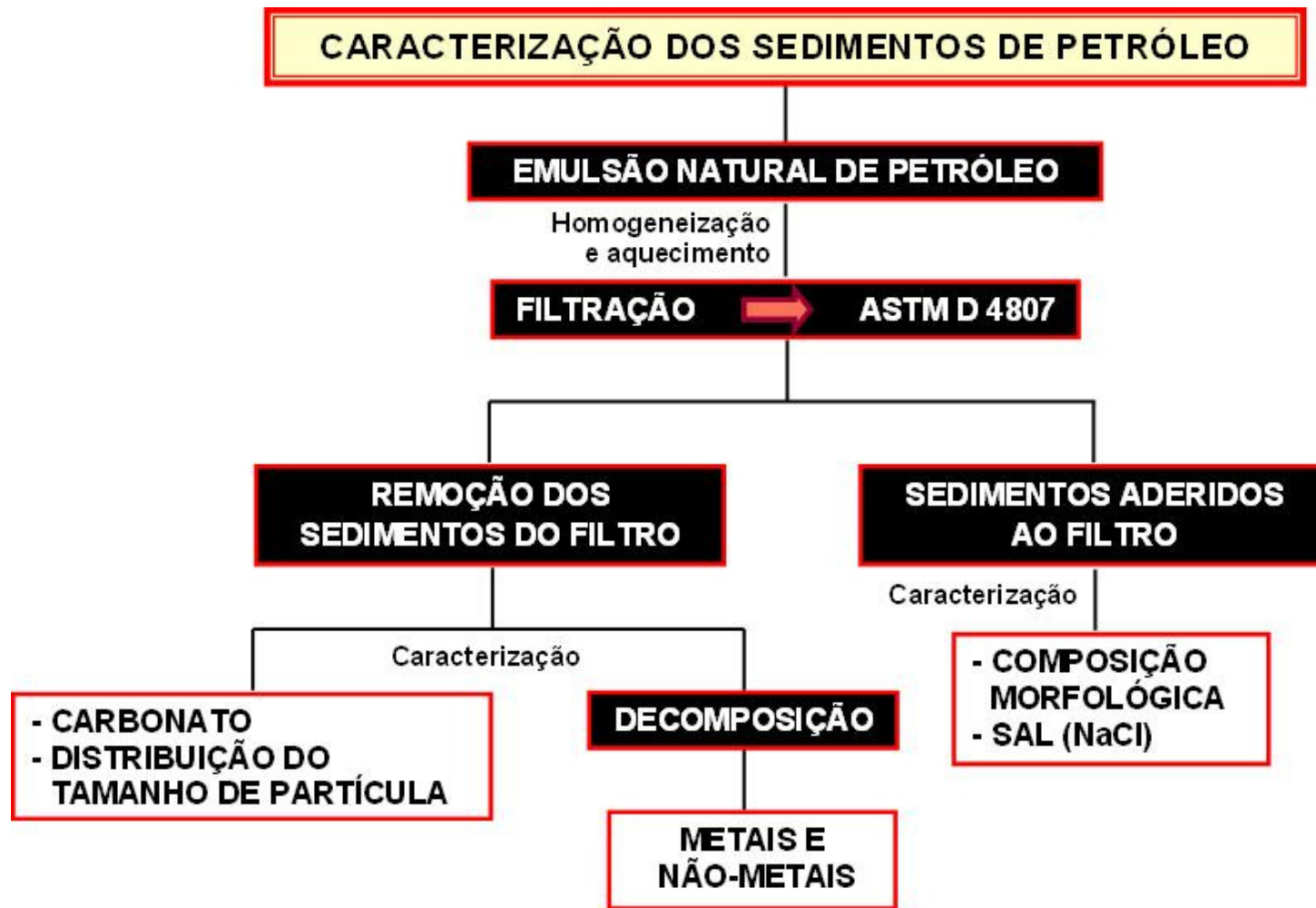


Figura 17. Etapas envolvidas para a caracterização dos sedimentos de petróleo da amostra A.

3.7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DA AMOSTRA DE PETRÓLEO “A” QUANTO A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA, A DETERMINAÇÃO DE METAIS E NÃO-METAIS E A IDENTIFICAÇÃO DE CARBONATOS

Após a quantificação dos sedimentos na amostra de petróleo A, de acordo com o procedimento de filtração indicado pela norma ASTM D 4807⁴⁷, os filtros utilizados no processo, contendo os sedimentos, foram raspados com o auxílio de uma espátula como mostra a Figura 18. Depois desta etapa, foi feita a determinação da distribuição do tamanho de partícula e a identificação de carbonato nos materiais sólidos coletados. Adicionalmente, os sedimentos foram submetidos a decomposição por digestão por via úmida com radiação micro-ondas para a posterior caracterização através da determinação de metais e não-metais.

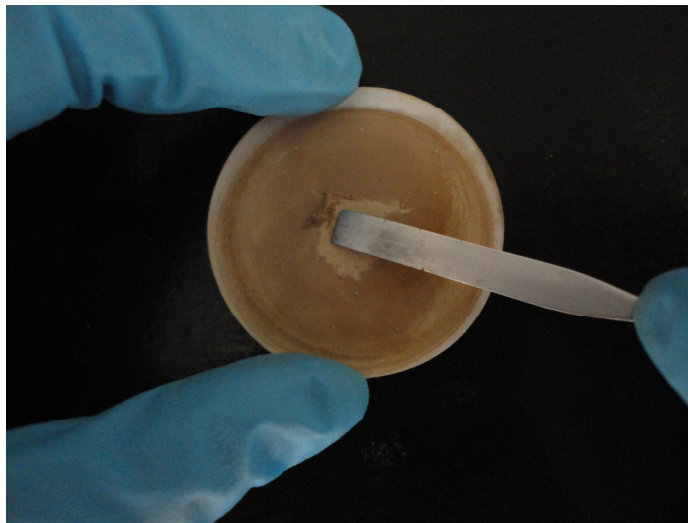


Figura 18. Raspagem dos sedimentos da amostra de petróleo A dos filtros de papel para posterior caracterização.

3.7.1.1 Determinação da distribuição do tamanho de partícula

Para a determinação do tamanho de partícula dos sedimentos, aproximadamente 100 mg do material sólido foi misturado com o óleo mineral branco utilizado como meio dispersante. A velocidade de agitação empregada para

⁴⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4807-05, (2005).

a introdução da amostra foi de 1500 rpm, sendo reduzida para 500 rpm durante a leitura do equipamento. O sistema de ultrassom foi utilizado em 50% da sua capacidade durante a introdução e a leitura da amostra. Previamente à determinação da distribuição do tamanho de partícula, foi feito um teste em branco com o óleo mineral para que fosse feito o ajuste e alinhamento do equipamento.

3.7.1.2 Identificação de carbonato

A identificação de carbonato nos sedimentos da amostra de petróleo A foi feita por FTIR/ATR. Primeiramente, adquiriu-se um espectro de referência (*background*), na ausência da amostra na superfície do cristal de seleneto de zinco e, após a aquisição do espectro de referência, a amostra foi disposta no compartimento do acessório sobre o cristal e submetida à análise. O equipamento foi purgado continuamente com argônio para eliminar qualquer contribuição da umidade do ar e do CO₂ na obtenção dos espectros. Os parâmetros e as condições utilizados na análise estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros empregados na aquisição dos espectros por FTIR/ATR.

Parâmetro	
Região espectral, cm ⁻¹	650 a 4000
Detector	Sulfato de triglicina deuterada (TGS)
Divisor de feixes	KBr
Varreduras	16
Resolução, cm ⁻¹	4
Aplicativo	Spectrum v 5.0.1 [®]
Pressão aplicada, N/m ²	100

3.7.1.3 Decomposição dos sedimentos por via úmida assistida por radiação micro-ondas

O procedimento de decomposição dos sedimentos por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) aplicado neste trabalho foi feito seguindo as condições fornecidas pelo fabricante do forno de micro-ondas utilizado. Desta forma, não foram otimizadas os parâmetros necessários ao processo como o

programa de aquecimento com micro-ondas, a escolha da mistura de ácidos, bem como suas proporções e concentrações e o volume de ácido a ser utilizado.

Primeiramente, os frascos utilizados para a decomposição foram descontaminados no próprio forno de micro-ondas com ácido nítrico concentrado, com irradiação de micro-ondas por 10 min a 1000 W. Em seguida, para o procedimento de digestão, aproximadamente 200 mg de amostra foram pesados e inseridos no interior dos frascos de digestão juntamente com 5 mL ácido nítrico 1,5 mL de ácido fluorídrico. O programa de aquecimento foi aplicado em duas etapas onde a potência irradiada foi controlada pela temperatura interna dos frascos contendo as amostras. Na Tabela 5 estão mostrados o programa de aquecimento utilizado e os parâmetros do procedimento para a decomposição dos sedimentos.

Tabela 5. Programa de aquecimento e condições do forno de micro-ondas utilizados para a digestão por via úmida dos sedimentos extraídos da amostra A.

Etapas	Parâmetro	
Etapa 1	Tempo de rampa, min	10
	Temperatura, °C	150
	Tempo de aquecimento, min	5
	Potência, W	1000
Etapa 2	Tempo de rampa, min	5
	Temperatura, °C	200
	Tempo de aquecimento, min	20
	Potência, W	1000
Etapa 3	Tempo de resfriamento, min	20

Após o término do programa de aquecimento, os digeridos foram transferidos para um frasco de polipropileno e avolumados a 30 mL para posterior análise por ICP OES.

3.7.1.3.1 Determinação de metais e não-metais por ICP OES

Para a determinação dos metais e não-metais presentes nos sedimentos removidos da amostra de petróleo A, a potência do plasma utilizada foi de 1400 W e

as vazões do gás principal, auxiliar e nebulizador foram de 15, 0,2 e 0,7 L min⁻¹, respectivamente. A vazão da solução da amostra foi de 1,2 mL min⁻¹. A escolha da vista do plasma a ser utilizada (axial ou radial) foi feita de acordo com a concentração dos elementos na amostra.

Os comprimentos de onda selecionados de cada elemento estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Comprimentos de onda escolhidos para a determinação dos elementos presentes nos sedimentos da amostra de petróleo A.

Elemento	Comprimento de onda (nm)
Al	396,153
Ba	455,403
Ca	317,933
Cr	267,716
Cu	324,752
Fe	238,204
Mg	285,213
Mn	257,610
Na	588,995
Pb	220,353
S	180,669
Si	251,611
Zn	213,857

3.7.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS QUANTO A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SAL

Durante a avaliação do procedimento de centrifugação da amostra A para remoção de água, sal e sedimentos na ausência da aplicação da radiação micro-ondas, os filtros utilizados para a quantificação de sedimentos, após cada etapa de centrifugação, foram coletados e foi feita a determinação do teor de cloreto contido no material sólido retido no filtro. Para tanto, foi adicionado 20 mL de água nos frascos contendo os filtros e estes, foram submetidos à extração em banho de US

com frequência 25 kHz por 10 min a temperatura ambiente. Posteriormente, a determinação de cloreto foi feita por IC.

3.7.3 IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS SEDIMENTOS

A identificação da composição dos sedimentos presentes na amostra A foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para tanto, os sedimentos presentes no petróleo A foram isolados de acordo com o procedimento de filtração descrito na norma ASTM D 4807.⁴⁷ Após esta etapa, os sedimentos retidos nas membranas de filtração foram submetidos ao microscópio para obtenção das imagens. Para proporcionar condutividade à amostra, um revestimento fino de ouro foi adicionado à cada membrana contendo a amostra. Todas as amostras foram examinadas sob condições normais de alto vácuo e tensão de excitação de 20 keV.

⁴⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4807-05, (2005).

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados relacionados à otimização dos parâmetros do procedimento proposto para a remoção de água, sal e sedimentos de petróleo e, em seguida, os resultados referentes à caracterização da fase óleo e dos sedimentos presentes na amostra bem como a avaliação da eficiência da extração assistida por radiação micro-ondas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

Para a caracterização das amostras, anteriormente à aplicação da extração assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado, foi feita a determinação do teor de água, sal e sedimentos nas amostras identificadas como “A”, “B” e “C” para posterior avaliação da eficiência do procedimento proposto. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos para a caracterização das amostras de petróleo A, B e C *in natura*, $n \geq 3$.

Parâmetro	Amostra		
	A	B	C
Sedimentos, % (m/m)	5,15 ± 0,20	1,33 ± 0,15	3,49 ± 0,15
Água, % (m/m)	22,0 ± 0,6	3,20 ± 0,05	30,8 ± 0,5
Sal, % (m/m)	4,47 ± 0,33	1,21 ± 0,01	1,93 ± 0,07

Na Tabela 7 podem ser observados que os resultados obtidos para o teor de sedimentos das amostras A, B e C foram superiores a 0,15%, que é o limite máximo de concentração de sedimentos adequado para a aplicação da norma ASTM D 4807⁴⁷ (até 0,15% m/m). De acordo com esta norma, sedimentos de petróleo são considerados como qualquer fração insolúvel em tolueno a qual fique retida na membrana de filtração. Assim, neste trabalho, foi considerada esta definição para sedimentos. Cabe destacar que, a norma que seria a mais indicada para concentrações mais elevadas de sedimentos (ASTM D 473⁹²) e que possui faixa mais ampla de concentração (0,01 a 0,4%, permitindo teores ainda maiores) não foi utilizada devido ao material empregado para o procedimento de filtração das amostras apresentar maior diâmetro de poro (20 a 30 μm). Assim, a fim de evitar possíveis perdas de materiais sólidos de menor granulometria, a norma ASTM D 4807⁴⁷ foi utilizada em todos os procedimentos de quantificação de sedimentos feitos neste trabalho, uma vez que, as membranas de filtração utilizadas apresentam menor diâmetro de poro (0,45 μm). Adicionalmente, para garantir maior

⁴⁷ Annual Book of ASTM, ASTM D 4807-05, (2005).

⁹² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 473-07, (2007).

reprodutibilidade entre os resultados, a massa de alíquota de óleo a ser utilizada foi calculada (equação 4) para obter uma quantidade equivalente de sedimentos (retidos no filtro) ao limite máximo permitido pela norma (equação 3).

$$M_{\text{sed (ASTM)}} = \frac{0,15 \text{ g} \times 10 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0,015 \text{ g de sedimentos} \quad \text{Equação (3)}$$

$$M_{\text{amostra}} = \frac{0,015 \text{ g} \times 100 \text{ g}}{X} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

$M_{\text{sed(ASTM)}}$, g = Massa permitida de sedimentos retidos no filtro de acordo com a norma ASTM D4807⁴⁷.

M_{amostra} , g = Massa de amostra a ser utilizada.

X, % (m/m) = Concentração inicial de sedimentos na amostra.

Após a determinação de água, sal e sedimentos nas amostras A, B e C, foi feita a determinação da densidade, viscosidade e TAN na amostra A (*in natura*), para posterior comparação dos resultados obtidos com os valores encontrados após a remoção de água, sal e sedimentos da emulsão e, com isso, verificar a ocorrência de interferência nas análises. Os resultados obtidos para a densidade (°API), viscosidade (mPa s) e TAN (mg KOH g⁻¹) da amostra de petróleo A, sem aplicação da radiação MW, foram 11,9, 148,086 ± 0,530 e 0,29 ± 0,05, respectivamente. Estes resultados foram discutidos, posteriormente, no item 4.4.

Devido à presença de sedimentos encontrados nas amostras, a determinação de enxofre e nitrogênio, anteriormente ao procedimento de remoção de água, sal e sedimentos de petróleo, não pôde ser feita uma vez que, para esta determinação, as amostras são injetadas através de uma microseringa. Assim, a presença de partículas sólidas poderia causar o entupimento da seringa e, com isso, causar danos ao equipamento.

⁴⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4807-05, (2005).

4.2 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS DE PETRÓLEO ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Para a otimização do procedimento de extração de água, sal e sedimentos assistido por radiação micro-ondas, foi utilizada somente a amostra de petróleo A. As principais características desta amostra estão mostradas na Tabela 1 (*item 3.3, Materiais e Métodos*). Após a otimização dos parâmetros de processo, o procedimento proposto foi aplicado para as outras amostras de petróleo B e C.

4.2.1 Avaliação do programa de aquecimento

Inicialmente, foi utilizado um programa de aquecimento assistido por radiação micro-ondas baseado em outro trabalho desenvolvido para promover somente a extração de sal de petróleos pesados.⁸ Os parâmetros e as condições operacionais utilizados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Programa de aquecimento assistido por radiação micro-ondas e condições operacionais inicialmente utilizados.

Parâmetro	
Potência, W	800
Tempo de rampa, min	30
Tempo de aquecimento, min	30
Tempo de resfriamento, min	20

Temperatura máxima = 260 °C, pressão máxima = 70 bar, taxa de pressão = 0,8 bar s⁻¹.

Após o final do programa de aquecimento e separação das fases água e óleo, foi observado, na fase água, a presença de elevada quantidade de partículas sólidas no interior dos frascos de quartzo, mostrando que, provavelmente, o uso da radiação micro-ondas em sistema fechado poderia ser uma alternativa promissora para a remoção de sedimentos de emulsões de petróleo pesado.

⁸ Moraes, D. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

A Figura 19 mostra o aspecto da fase aquosa antes da aplicação da radiação micro-ondas e o aspecto da fase aquosa e a presença de materiais sólidos após a primeira etapa de extração com radiação micro-ondas.

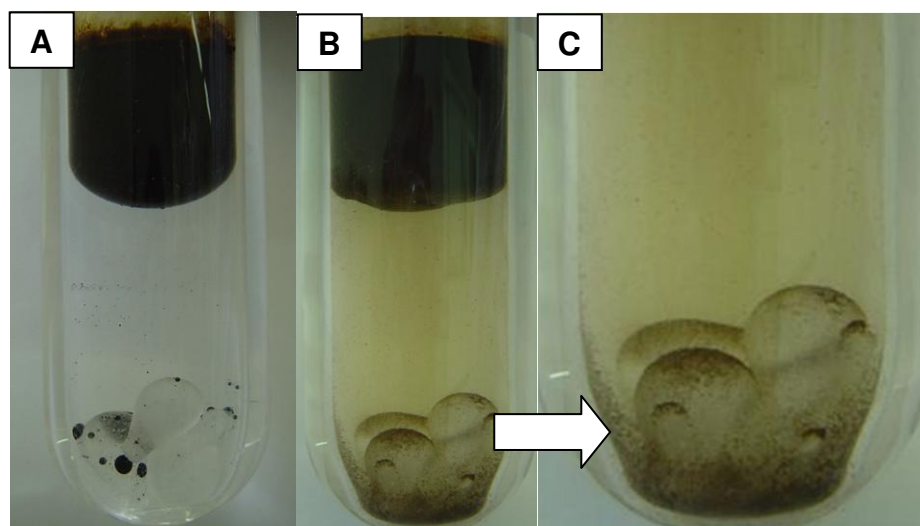


Figura 19. (A) Fase aquosa antes da aplicação da radiação micro-ondas; (B) Fase aquosa, contendo material sólido no fundo do frasco de quartzo, após a primeira extração com radiação micro-ondas; (C) visão ampliada da figura (B).

Em seguida, para a otimização do programa de extração assistida por radiação micro-ondas optou-se, arbitrariamente, pela utilização de 5 g do petróleo A e 20 mL de água foram adicionados conforme procedimento feito em trabalho anterior para extração de sal de petróleo.⁸ Cabe destacar que os trabalhos já desenvolvidos para a remoção de água e extração de sal com radiação micro-ondas^{8,9} utilizaram parâmetros como o teor de água e/ou teor de sal para a otimização do procedimento. Apesar deste trabalho também propor a remoção de água e sal de petróleo com radiação micro-ondas, a inovação proposta é no sentido de tentar promover a remoção dos sedimentos presentes nas emulsões reais de petróleo. Assim, a otimização dos parâmetros de processo estudados foi feita com relação ao teor de sedimentos presentes nas amostras.

Para avaliar o efeito da potência irradiada e do tempo de aquecimento, foi elaborado um planejamento fatorial com duas variáveis de três níveis onde foram escolhidos os tempos de aquecimento de 5, 15 e 30 min e potência de 300, 800 e 1400 W. A escolha da potência de radiação micro-ondas a ser avaliada foi feita a fim

⁸ Moraes, D. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

⁹ Diehl, L. O., *et al.*, *Separation Science and Technology* 46 (2011) 1358-1364.

de se estudar a influência da potência na eficiência de processo de extração. Para tanto, foram escolhidas potências baixas (300 W), intermediárias (800 W) e altas (1400 W). A avaliação do tempo de aquecimento a ser utilizado foi iniciada em 5 min, para verificar a eficiência do procedimento em tempos reduzidos e utilizando tempos maiores (30 min). Não foram avaliados tempos de aquecimento superiores a 30 min por serem considerados longos para este tipo de processo. Tempo intermediário (15 min) também foi estudado. Os resultados obtidos foram analisados através da análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%, de acordo com os experimentos previstos no planejamento fatorial. A matriz de experimentos utilizada está mostrada na

Tabela 9.

Tabela 9. Matriz do planejamento dos experimentos utilizada para a otimização do programa de aquecimento com uso de radiação micro-ondas para a remoção de água, sal e sedimentos.

Experimento	Potência irradiada, W	Tempo de aquecimento, min
1	300	5
2	300	15
3	300	30
4	800	5
5	800	15
6	800	30
7	1400	5
8	1400	15
9	1400	30

Após a realização do primeiro experimento de extração com radiação micro-ondas, de acordo com o planejamento fatorial, a alíquota de óleo foi removida dos frascos de quartzo e foi feita, inicialmente, a tentativa de determinação do teor de água no óleo obtido. Porém, foi observada a presença de água livre remanescente no óleo coletado, como mostrado na Figura 20.

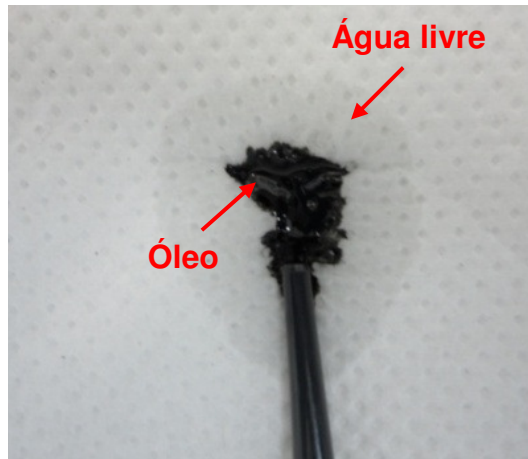


Figura 20. Água livre no óleo obtido da amostra A após a primeira etapa de extração com radiação micro-ondas.

Assim, devido à presença de água livre na amostra, a determinação do teor de água no óleo recolhido dos frascos logo após a aplicação do primeiro programa de aquecimento com micro-ondas não pôde ser feita. A presença de água livre na alíquota de óleo pode ser explicada em vista das dificuldades encontradas na etapa de coleta do óleo separadamente da fase aquosa onde, inevitavelmente, devido a menor viscosidade, a água é succionada juntamente com o óleo através da pipeta utilizada para este procedimento.

Juntamente com a tentativa de determinação do teor de água no óleo após a primeira etapa de extração, foi feita a tentativa de quantificação dos sedimentos presente na mesma alíquota do óleo A. Todavia, os resultados obtidos para o teor de sedimentos não foram considerados devido à presença de água livre nas amostras, o que acarreta possíveis erros durante o procedimento de pesagem, visto que, parte da massa total da alíquota de óleo pesada se deve à água livre. Além do mais, após o procedimento de filtração, foi possível observar grandes quantidades de sal retido nas membranas filtrantes. Possivelmente, a presença deste sal em excesso se deve à alta quantidade de água livre contida na amostra, o que pode gerar resultados não reprodutíveis devido a heterogeneidade da amostra em análise.

Em vista de ter sido observada água livre na alíquota da amostra, o preparo da amostra através da MIC para a posterior determinação de cloreto não foi feito a fim de evitar a obtenção de resultados errôneos. A presença de grande quantidade de água livre poderia acarretar erros no procedimento de pesagem da alíquota da amostra que, conseqüentemente, influenciaria nos resultados obtidos para a

concentração de cloreto. Além disso, estes erros poderiam ser ainda maiores devido a heterogeneidade da amostra pela presença de água salina, sendo que a concentração de cloreto presente na água ainda poderia ser atribuída à concentração de sal remanescente no óleo.

Devido a estes fatores, foi feita a centrifugação no óleo após a aplicação da radiação micro-ondas para a remoção da água livre da amostra e, com isso, tornar possível a determinação do teor de água, sal e sedimentos na alíquota de óleo após uma única etapa de extração. Assim, o número necessário de etapas de centrifugações foi avaliado. Previamente a cada etapa de centrifugação, as amostras foram aquecidas por 15 min em estufa a temperatura de 60 °C para reduzir a viscosidade da fase óleo, e com isso, facilitar a separação das fases. Após a etapa de aquecimento, a amostra foi centrifugada por 15 min a 7000 rpm. Os resultados obtidos para o teor de água no óleo após a primeira etapa de extração e sucessivas etapas de centrifugação estão mostrados na Figura 21.

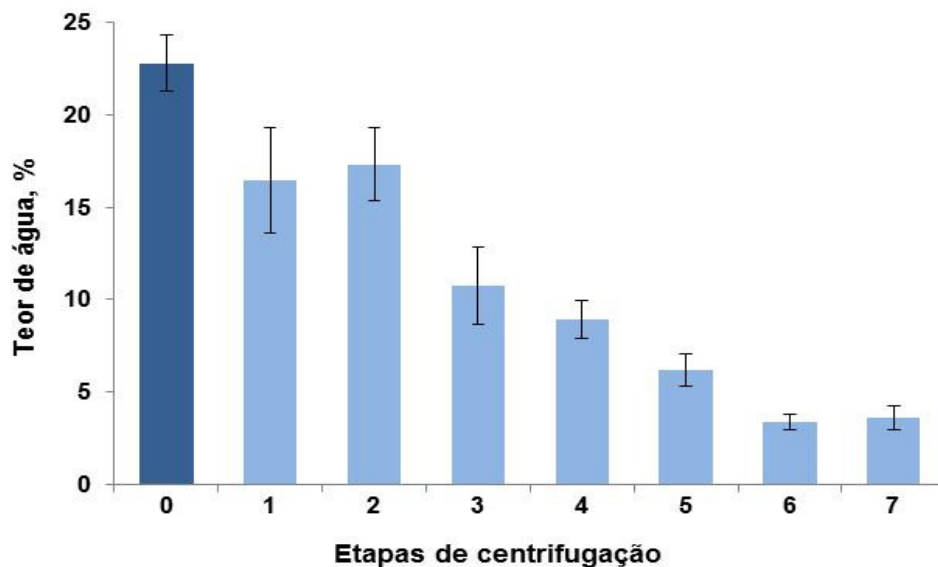


Figura 21. Resultados obtidos para o teor de água remanescente na amostra de petróleo A após a primeira etapa de extração com radiação micro-ondas e sucessivas etapas de centrifugação, $n \geq 3$.

Pode-se verificar que o teor de água contido no óleo foi reduzido após a aplicação de sucessivas etapas de centrifugação (Figura 21). Na ausência do procedimento de centrifugação, o teor de água remanescente na alíquota da amostra era de, aproximadamente, 23%. Após 6 etapas de centrifugação, o

resultado obtido para o teor de água foi inferior a 5%, o que permitiu a quantificação dos sedimentos nas amostras. Sendo assim, como não foi observada diferença significativa (ANOVA) entre os resultados obtidos para a aplicação de 6 ou 7 etapas de centrifugação, optou-se por aplicar 6 etapas de centrifugação no óleo recolhido após cada procedimento de extração com radiação micro-ondas para a continuidade dos experimentos.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para o estudo do tempo de aquecimento e da potência de radiação micro-ondas utilizados, bem como o teor de sedimentos encontrado nas amostras. Estes experimentos foram feitos após a aplicação de uma única etapa de extração e 6 etapas sucessivas de centrifugação.

Tabela 10. Teor de sedimentos na amostra de petróleo A após a primeira etapa de extração com radiação micro-ondas, $n \geq 3$.

Potência de micro-ondas, W	Tempo de aquecimento, min	Teor de sedimentos, %	Eficiência de remoção, %
300	5	4,77 ± 0,91	7,4 ± 1,4
	15	4,46 ± 0,86	13,4 ± 2,6
	30	4,05 ± 0,59	21,4 ± 3,1
800	5	4,18 ± 0,63	18,8 ± 2,8
	15	3,85 ± 0,53	25,2 ± 3,5
	30	3,18 ± 0,25	38,3 ± 3,0
1400	5	2,90 ± 0,24	43,7 ± 3,6
	15	2,81 ± 0,20	45,4 ± 3,2
	30	2,86 ± 0,27	44,5 ± 4,2

Como pode ser observado, a eficiência de remoção de sedimentos foi maior com o uso de 1400 W de potência de radiação micro-ondas quando comparada às outras potências avaliadas, onde o teor de sedimentos no óleo foi reduzido de $5,15 \pm 0,20\%$ para $2,81 \pm 0,20\%$ em apenas uma etapa de extração. Este resultado corresponde a 45,4% de eficiência no processo. A maior eficiência de remoção de sedimentos (na maior potência de radiação micro-ondas avaliada) se deve, possivelmente, a maior quantidade de energia aplicada para o sistema e absorvida pela fase aquosa livre. Conseqüentemente, ocorre uma elevação na temperatura da

água e do óleo maior do que em potências mais baixas. Este rápido aumento de temperatura, possivelmente, promove a redução da viscosidade do óleo e um aumento no refluxo da água no interior do frasco de quartzo, o que faz com que a percolação da água na fase óleo seja mais eficiente. Assim, a quantidade de materiais sólidos do óleo transferidos para a fase aquosa é maior. Com isso, foi escolhida a utilização da potência de 1400 W para os experimentos seguintes.

Com relação à avaliação do tempo de aquecimento com radiação micro-ondas, não foi encontrada diferença significativa entre os resultados obtidos. Ou seja, em apenas 5 min de refluxo a quantidade removida de sedimentos do óleo foi equivalente a quantidade removida no maior tempo de aquecimento avaliado (30 min). Este fato sugere que o tempo de 5 min é suficiente para que grande parte do material sólido seja transferido do óleo para a fase aquosa. Assim, o tempo de 5 min foi escolhido para os testes subsequentes a fim de tornar o procedimento menos moroso.

4.2.1.1 Avaliação da massa de amostra a ser utilizada

Após a otimização do programa de aquecimento, foi avaliada a quantidade máxima de amostra a ser submetida ao forno de micro-ondas, uma vez que o óleo obtido após o procedimento de extração será caracterizado quanto à determinação de diversos parâmetros tais como teor de água, sal e sedimentos, densidade, viscosidade, TAN, S e N. Para isto, a otimização da massa de amostra foi feita a fim de se obter a quantidade máxima de óleo possível para efetuar todas as análises propostas. Para estes experimentos, foi utilizado o programa de aquecimento já otimizado anteriormente (5 min de rampa e 5 min de aquecimento a 1400 W) e 6 etapas de centrifugação. A massa avaliada foi de 5, 10, 15, 20 e 30 g, sendo que massas maiores não foram investigadas pelo limite da capacidade dos frascos de quartzo utilizados e, por recomendação de segurança do fabricante do forno de micro-ondas. Os resultados obtidos para a eficiência de remoção de sedimentos quanto à massa de amostra utilizada, após uma única etapa de extração com micro-ondas, estão mostrados na Figura 22.

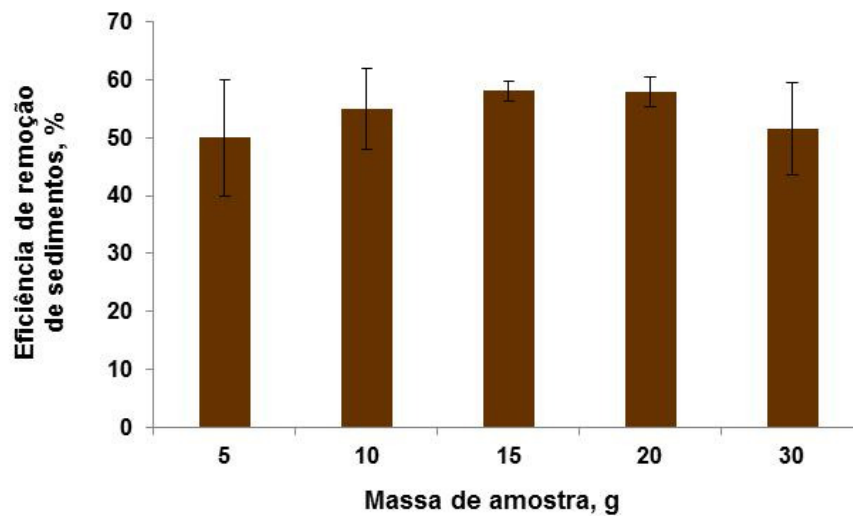


Figura 22. Relação entre a quantidade de amostra utilizada e a eficiência de remoção de sedimentos da amostra de petróleo A após a aplicação de uma etapa de extração com radiação micro-ondas, $n \geq 3$.

De acordo com os resultados apresentados, a melhor eficiência para a remoção de sedimentos da emulsão de petróleo foi de, aproximadamente, 60% com o uso de 15 e 20 g de amostra após uma única etapa de extração e 6 etapas de centrifugação sucessivas. Porém, quando 5 e 10 g de massa de amostra foram utilizadas, foi obtido um elevado desvio padrão nas determinações do teor de sedimentos da alíquota de óleo obtida após a aplicação da radiação micro-ondas. Este fato pode ser atribuído às dificuldades observadas durante a remoção da amostra do frasco de quartzo, onde parte da amostra ficou aderida ao frasco, dificultando a sua remoção e, como consequência, a não homogeneidade da amostra. Adicionalmente, eficiência de aproximadamente 50% foi obtida quando 30 g de óleo bruto foram submetidas a radiação micro-ondas. Este fato provavelmente se deve, ao aumento da massa de amostra para um volume fixo de água (30 g de emulsão + 20 mL de água), onde o óleo pode não ter sido eficientemente aquecido ou o volume de água utilizado pode não ter sido suficiente para extrair uma quantidade maior de sedimentos presentes na amostra devido à elevada quantidade de massa utilizada.

Assim, devido a maior eficiência de remoção de sedimentos e também, à necessidade de uma quantidade de óleo suficiente para a caracterização das

amostras, a massa de 20 g de petróleo foi escolhida para as otimizações subsequentes.

4.2.1.2 Avaliação do número de etapas de extração

Após o final do programa de aquecimento da primeira etapa de extração com radiação micro-ondas e o procedimento de centrifugação da amostra, a eficiência de remoção de sedimentos foi de $57,4 \pm 2,6\%$. Este resultado não foi considerado adequado para a posterior caracterização do óleo, devido a quantidade considerável de sedimentos ainda remanescente (aproximadamente 40%) na amostra. Portanto, etapas adicionais de extração foram avaliadas na tentativa de melhorar a eficiência de remoção de sedimentos das amostras, uma vez que este procedimento já foi avaliado em trabalho anterior para a remoção de sal de petróleo.⁸

Ao final de cada etapa de extração com micro-ondas, todo o óleo foi transferido para outro frasco de quartzo onde foram adicionados mais 20 mL de água e, após, o sistema foi submetido novamente ao aquecimento por radiação micro-ondas. A fim de evitar que os materiais sólidos ficassem retidos no óleo após a extração, optou-se pela transferência do óleo para outro recipiente ao invés da remoção da água dos frascos de quartzo. Este procedimento foi repetido até completar 5 etapas de extração subsequentes com radiação micro-ondas. A Figura 23 mostra o aspecto da fase aquosa e os sedimentos encontrados, no fundo dos frascos de quartzo, após cada etapa de extração com micro-ondas e, a Figura 24 apresenta os resultados obtidos para a eficiência de remoção dos sedimentos da amostra variando o número de etapas de extração.

⁸ Moraes, D. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

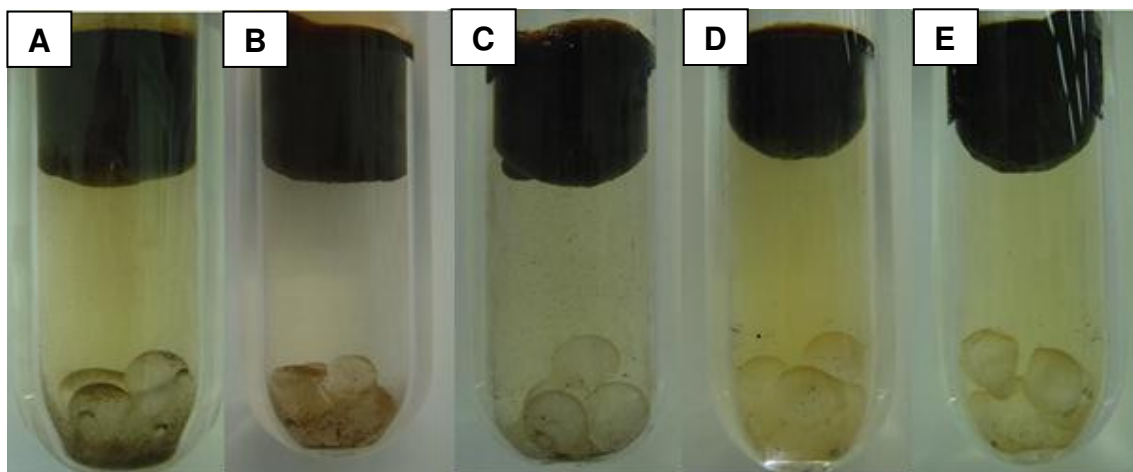


Figura 23. Fase aquosa, contendo sedimentos, obtida após a (A) primeira, (B) segunda, (C) terceira, (D) quarta e (E) quinta etapa de extração da amostra de petróleo A em forno de micro-ondas com sistema fechado.

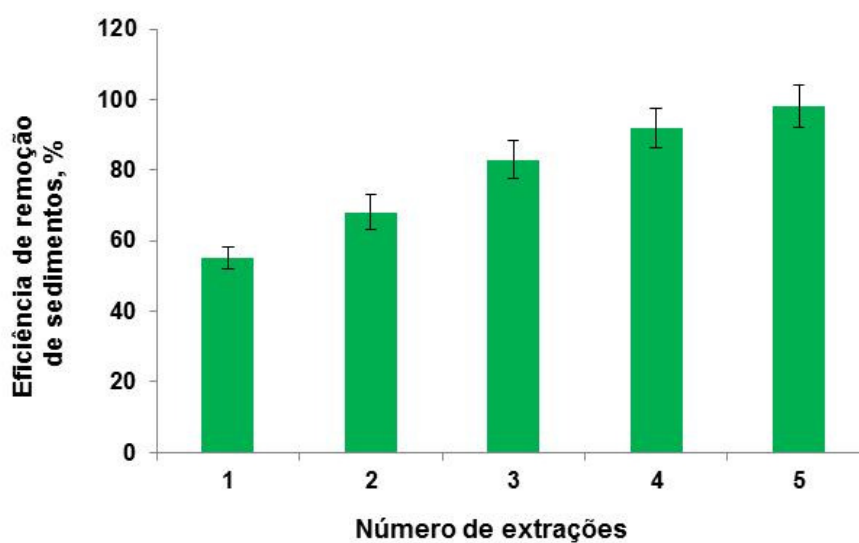


Figura 24. Resultados obtidos para a avaliação do número de etapas de extração com relação à eficiência de remoção de sedimentos da amostra de petróleo A, $n \geq 3$.

De acordo com a Figura 24, pode ser observado que a eficiência de remoção de sedimentos na amostra foi maior com o aumento sucessivo do número de etapas de extração. Também é possível observar que, após 5 etapas de extração, a eficiência de remoção de sedimentos na amostra de petróleo foi superior a 95%, não sendo necessário aplicar etapas adicionais de extração uma vez que, praticamente, todo o sedimento da amostra foi removido com o uso de 5 etapas de extração.

Uma possível explicação para o aumento da eficiência de remoção dos sedimentos com o uso de sucessivas etapas de extração está relacionada à saturação da água utilizada. Possivelmente, em uma única etapa de extração com radiação micro-ondas, onde são adicionados apenas 20 mL de água, a quantidade de água é insuficiente para reter a quantidade de sedimentos presentes na amostra. Conseqüentemente, ocorre a saturação da fase aquosa com os materiais sólidos removidos do óleo. Por outro lado, quando sucessivas etapas de extração com radiação micro-ondas são aplicadas, a água contendo os sedimentos é removida após cada etapa e 20 mL de água são novamente adicionados, permitindo que os sedimentos remanescentes no óleo sejam removidos nas sucessivas etapas de extração.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE PETRÓLEO “A” APÓS A APLICAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Após a aplicação do procedimento proposto para a remoção de água, sal e sedimentos utilizando radiação micro-ondas em sistema fechado, o óleo obtido foi caracterizado através da determinação dos parâmetros já determinados na amostra, *in natura* (teor de água, sal e sedimentos) para a comparação dos resultados e avaliação da eficiência do método proposto. Adicionalmente, foi feita a caracterização da amostra através da determinação do TAN e dos parâmetros como densidade, viscosidade, teor de S e N, que não puderam ser determinados anteriormente ao procedimento de extração assistida por radiação micro-ondas devido às interferências causadas nas análises pela presença de água, sal e sedimentos na amostra. A comparação entre os resultados obtidos para a caracterização da amostra A antes e após a aplicação da radiação micro-ondas estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Comparação dos resultados obtidos para a caracterização da amostra A antes e após o uso de radiação micro-ondas ($n \geq 3$).

Parâmetros	Resultados	
	Antes da aplicação da radiação MW	Após a aplicação da radiação MW
Teor de sedimentos, % (m/m)	5,15 ± 0,20	0,08 ± 0,01
Teor de água, % (m/m)	22,0 ± 0,6	0,20 ± 0,01
Sal, % (m/m)	4,47 ± 0,33	0,0006 ± 0,0001
TAN, mg KOH g ⁻¹	0,34 ± 0,04	0,33 ± 0,08
Nitrogênio, % (m/m)	nd	0,22 ± 0,01
Enxofre, % (m/m)	nd	0,42 ± 0,06
°API	11,9	19,5
Viscosidade, mm ² s ⁻¹ (80 °C)	150,264 ± 0,487	74,825 ± 0,269
Viscosidade, mPa s (80 °C)	148,086 ± 0,530	67,559 ± 0,412

nd: não determinado.

Como pode ser observado, de acordo com os resultados mostrados na Tabela 11, após a aplicação do procedimento de extração com radiação micro-ondas, o teor de sedimentos remanescente na amostra foi de apenas 0,08 ± 0,01%, indicando uma eficiência de remoção dos materiais sólidos superior a 98%. Adicionalmente, o resultado obtido para o teor de água no óleo, após o programa de aquecimento com micro-ondas, foi de 0,20 ± 0,01%. Assim, na comparação dos resultados obtidos com relação ao teor de água final e o teor de água inicial da amostra, a eficiência de remoção de água foi superior a 99% com uso de radiação micro-ondas.

Com relação à concentração de NaCl na emulsão de petróleo, pôde-se concluir que a radiação micro-ondas foi eficiente também para a remoção de sal, uma vez que a concentração de NaCl obtida após a aplicação de radiação micro-ondas foi de 6 µg g⁻¹ (eficiência de remoção de NaCl superior a 99%). Para verificar um possível erro durante o preparo da amostra por MIC (e posterior determinação de Cl expresso por NaCl) este procedimento foi repetido, e, adicionalmente, fez-se a aplicação da ASTM D 6470⁸² na amostra A. Os resultados obtidos para a determinação de NaCl por IC (após a decomposição da amostra por MIC) e pela

⁸² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470-99, (2004).

aplicação da norma oficial⁸² foram de $4,47 \pm 0,31$ e $4,64 \pm 0,05\%$ de NaCl, respectivamente, sendo que não foram observadas diferenças significativas entre os resultados ($n = 3$).

Na comparação dos resultados obtidos pelo uso do procedimento proposto com aplicação da radiação micro-ondas e os resultados fornecidos pelo CENPES (o qual fez o uso de diferentes procedimentos de análise) não foram observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos para o teor de água e sedimentos. Assim, foi possível concluir que a radiação micro-ondas pode ser uma alternativa para, em um mesmo procedimento, remover água e sedimentos de petróleo e possibilitar a caracterização da amostra.

Quanto à determinação do TAN, os resultados obtidos para a amostra de petróleo A, sem a aplicação da radiação MW e após as etapas de extração para remoção dos sedimentos não apresentaram diferença significativa. Estes resultados obtidos não foram concordantes com o que já foi descrito na literatura, onde foi relatado que a presença de água e sedimentos interfere na determinação de parâmetros como TAN.⁴ A explicação para este fato, deve-se, possivelmente, à composição dos sedimentos da amostra A, onde os constituintes destes materiais sólidos não interferem na determinação do TAN por titulação com KOH.

Com relação aos valores de densidade ($^{\circ}$ API) e viscosidade (mPa s) determinados na amostra de petróleo A (*in natura*), e após o procedimento de extração assistido por radiação micro-ondas foi observado uma alteração significativa entre os resultados avaliados. É possível observar que o $^{\circ}$ API da emulsão foi menor na emulsão *in natura* (11,9) em comparação com o $^{\circ}$ API do óleo após a aplicação da radiação micro-ondas (19,5). Adicionalmente, a viscosidade do óleo, na presença de água, sal e sedimentos, foi maior ($148,086 \pm 0,730$ mPa s) em comparação com a viscosidade obtida após a extração com micro-ondas ($67,6 \pm 0,4$ mPa s). Estes resultados encontrados, tanto para a densidade quanto para a viscosidade, foram concordantes com os resultados já publicados na literatura. Com o aumento do teor de água, sal e sedimentos (carbonato) na emulsão, ocorre o aumento da densidade específica da emulsão o que, conseqüentemente, causa uma redução no $^{\circ}$ API do óleo. Também foi observado por El Gamal *et al.*⁴ que o

⁴ El Gamal, M. *et al.*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 46 (2005) 209-224.

⁸² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470-99, (2004).

aumento do teor de água e carbonato na emulsão promove um aumento na viscosidade do óleo.^{4,5}

Com relação aos outros parâmetros de caracterização da amostra como teor de S e N, comparando-se os resultados obtidos após o procedimento utilizando radiação micro-ondas com os resultados fornecidos pelo CENPES foi possível observar que não houve diferença significativa entre os resultados. Este fato mostra que a aplicação da radiação micro-ondas em sistema fechado permite a caracterização das amostras de petróleo estudadas sem interferências nas análises devido à remoção eficiente dos possíveis interferentes como água, sal e sedimentos do óleo.

4.4 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS POR CENTRIFUGAÇÃO

Para investigar a influência da centrifugação na remoção de água, sal e sedimentos da alíquota de óleo da amostra de petróleo A, obtida após cada etapa de extração com radiação micro-ondas (conforme descrito no item 3.6), foram feitos alguns experimentos sem o uso da radiação micro-ondas. Para tanto, a amostra foi aquecida por 15 min a temperatura de 60 °C previamente a cada etapa de centrifugação. Após, a alíquota foi submetida a sucessivas etapas de centrifugação por 15 min a 7000 rpm até completar 6 etapas sucessivas (mesmo número de etapas aplicado para a remoção da água livre após a aplicação da radiação micro-ondas, conforme descrito no item 3.6). Posteriormente, foi feita a determinação do teor de água, sal e sedimentos no topo da alíquota de óleo.

Os resultados obtidos para o teor de água remanescente na amostra A após 6 etapas de centrifugação, sem a aplicação de radiação micro-ondas, podem ser observados na Figura 25.

⁴ El Gamal, M. et al., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 46 (2005) 209-224.

⁵ Mohamed, A. M. O. et al., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 40 (2003) 177-188.

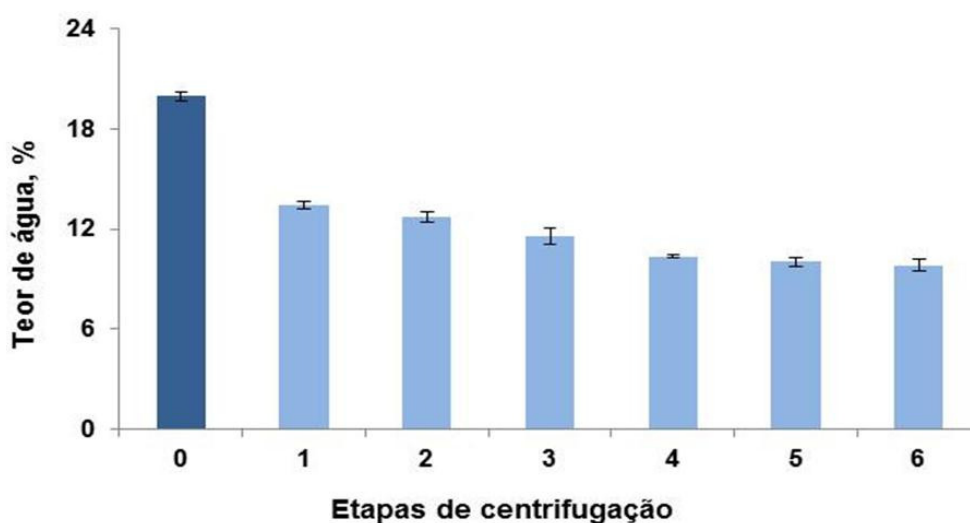


Figura 25. Teor de água remanescente na amostra de petróleo A após sucessivas etapas de centrifugação, $n = 2$.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 25, ocorreu um pequeno decréscimo no teor de água da alíquota de óleo após a aplicação das sucessivas etapas de centrifugação. A eficiência de remoção de água foi de, aproximadamente, 50%, onde o teor de água inicial ($19,93 \pm 0,23\%$) foi reduzido a $9,82 \pm 0,36\%$. Apesar desta redução ser significativa, o teor de água remanescente ainda é considerado elevado para a caracterização da amostra (que deve ser abaixo de 1%) virtualmente livre de interferências. Além do mais, o uso da radiação micro-ondas com as condições de processo otimizadas, juntamente com a aplicação das 5 etapas de centrifugação, apresentou eficiência de remoção de água de, aproximadamente, 99%.

Após a avaliação da remoção de água da amostra pelo procedimento de centrifugação, foi feito o mesmo estudo para verificar a influência da centrifugação no teor de sal e sedimentos remanescentes na amostra A após a aplicação das sucessivas etapas de centrifugação. Os resultados obtidos para a remoção de sedimentos e de sal da amostra estão mostrados na Figura 26 e Figura 27, respectivamente.

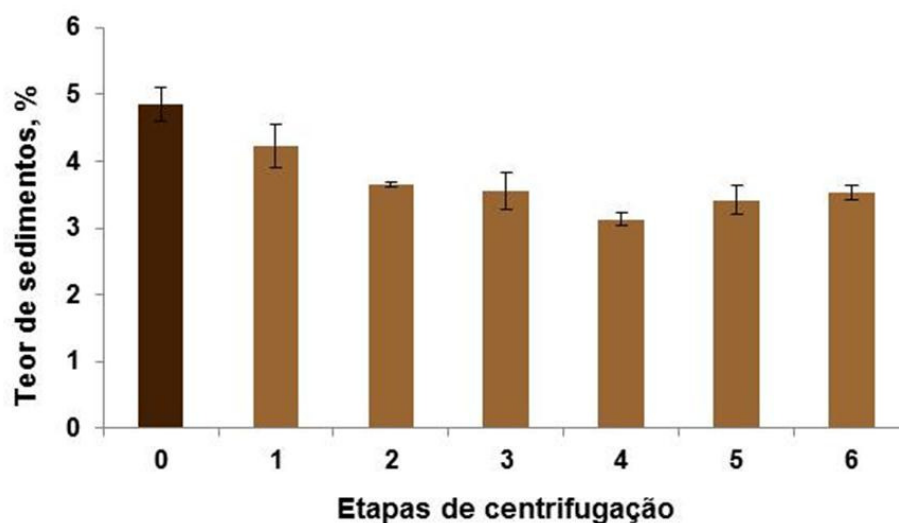


Figura 26. Teor de sedimentos remanescentes na alíquota de óleo da amostra A após sucessivas etapas de centrifugação, $n = 2$.

Conforme pode ser observado na Figura 26, ocorreu a remoção de sedimentos do topo da alíquota de óleo apenas por centrifugação, e esta redução pode ser considerada significativa uma vez que o teor de sedimentos foi reduzido de $4,85 \pm 0,25\%$ para $3,53 \pm 0,10\%$. Porém, apesar da eficiência de remoção de aproximadamente 30%, a concentração de sedimentos restante na amostra (maior que 1%) ainda é suficiente para causar interferências nas análises de caracterização do óleo.

É importante ressaltar que, com o uso do procedimento de extração assistido por radiação micro-ondas e as etapas de centrifugação, a eficiência de remoção dos materiais particulados foi superior a 98%, o que sugere que, possivelmente, somente com o uso da radiação micro-ondas é possível remover uma quantidade significativa dos sedimentos do petróleo avaliado.

Na Figura 27 pode ser observado que o teor de NaCl também foi reduzido somente pelo procedimento de centrifugação. A eficiência de remoção de sal da amostra foi de, aproximadamente, 30% onde o teor inicial de NaCl na fase óleo ($4,93 \pm 0,20\%$) foi reduzido para $3,53 \pm 0,08\%$.

Entretanto, apesar da eficiência obtida, o teor de sal remanescente no óleo apresentou teores elevados, o que impossibilita a caracterização da amostra sem interferências (teor de sal menor que $300 \text{ mg NaCl L}^{-1}$), sendo que, a extração assistida por radiação micro-ondas reduziu o teor de sal da emulsão à $6 \mu\text{g g}^{-1}$.

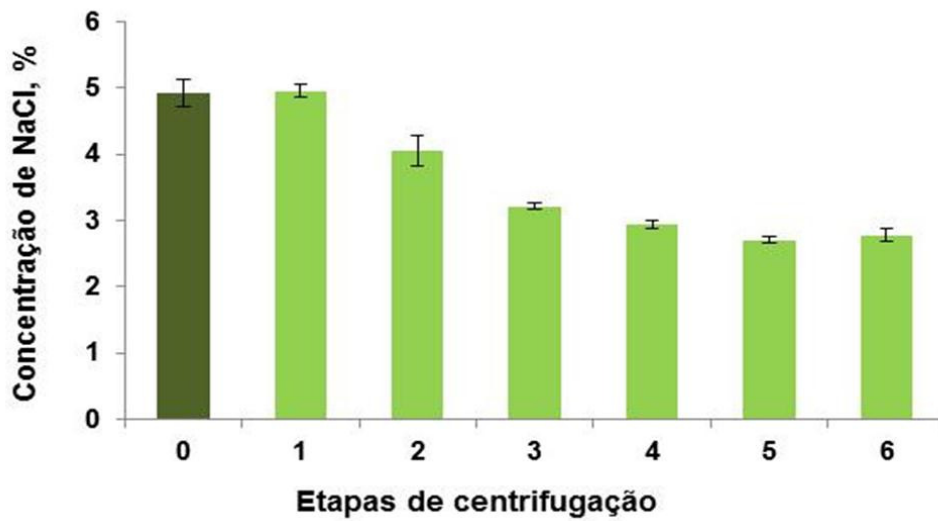


Figura 27. Teor de sal (NaCl) presente na alíquota de óleo da amostra A após sucessivas centrifugações, $n = 2$.

Foi possível observar que ocorreu a remoção de água, sal e sedimentos da alíquota de óleo utilizando somente o procedimento de centrifugação. Uma vez que, previamente à etapa de centrifugação, a amostra é submetida ao aquecimento, ocorre uma redução na viscosidade do óleo e altas velocidades de rotação são suficientes para promover a separação das fases. Considerando que parte do sal e dos sedimentos esteja dissolvida na fase aquosa, estas substâncias são centrifugadas juntamente com a água para o fundo do frasco. Outra possibilidade é que a velocidade de rotação, juntamente com a redução da viscosidade, promova a centrifugação do sal e dos sedimentos presentes na fase óleo.

Cabe destacar que o procedimento de centrifugação aplicado não promoveu a remoção completa da água, do sal e dos sedimentos da amostra, ao contrário do que foi observado com o uso da radiação micro-ondas. Neste caso, ocorreu apenas uma redução dos teores de água, sal e sedimentos na alíquota localizada no topo da amostra.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DA AMOSTRA DE PETRÓLEO “A”

4.5.1 Distribuição do tamanho de partícula

Após sucessivas etapas de filtrações dos sedimentos presentes na amostra de petróleo A foi feita a determinação da distribuição volumétrica do tamanho de partícula. A Tabela 12 apresenta os resultados encontrados para esta distribuição e, a Figura 28 mostra o perfil do gráfico obtido.

Tabela 12. Resultados obtidos para a distribuição volumétrica do tamanho de partícula dos sedimentos provenientes da amostra de petróleo A, n = 3.

Volume, %	Tamanho de partícula, μm		
	1ª determinação	2ª determinação	3ª determinação
D(0,1)	5,24	5,76	5,44
D(0,5)	23,35	22,76	21,46
D(0,9)	65,76	72,35	63,17

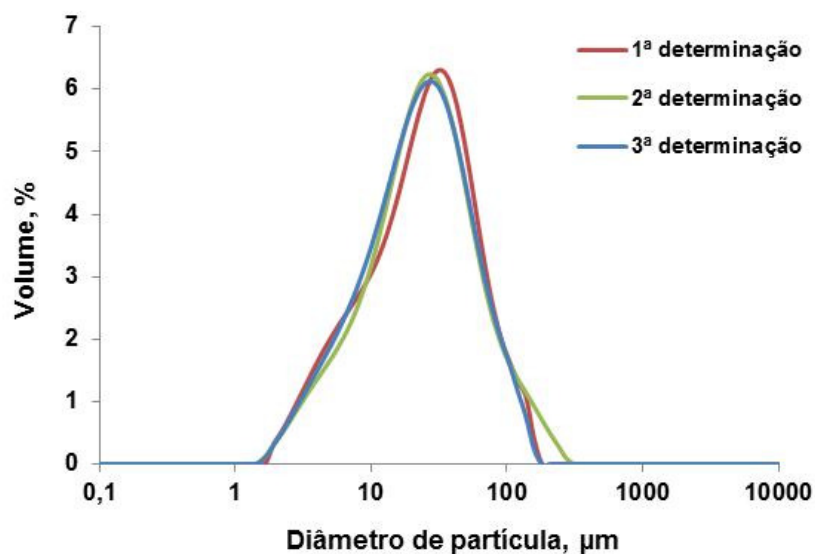


Figura 28. Distribuição volumétrica do tamanho de partícula dos sedimentos da amostra A.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 12, que apresenta a distribuição do tamanho de partícula, pode ser observado que 50% dos materiais sólidos presentes na alíquota dos sedimentos removidos da amostra A apresentam diâmetro médio de partícula de até $22,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$. Adicionalmente, também pode ser visto que 10% dos materiais sólidos apresentam diâmetro médio de partícula de até $5,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e 90% dos sedimentos são partículas com diâmetro médio de até $67,1 \pm 3,9 \mu\text{m}$, sendo que não foram encontradas diferenças significativas entre os resultados obtidos com as 3 determinações para os 3 diâmetros de partículas avaliados.

Cabe destacar, que o diâmetro médio dos sedimentos de petróleo obtido reforça a justificativa para a utilização da norma ASTM D 4807⁴⁷ ao invés da norma ASTM D 473⁹² para a quantificação dos sedimentos, a qual foi relatada no item 4.1.1. De acordo com os resultados obtidos é possível observar que, aproximadamente, metade dos sedimentos presentes na alíquota removida das membranas de filtração passaria diretamente pelos poros do material filtrante utilizado para a aplicação da norma ASTM D 437.⁹²

Como pode ser observado na Figura 28, o gráfico obtido para a distribuição do tamanho de partícula dos sedimentos removidos da amostra A apresentou um perfil gaussiano sendo que não foi observada a presença de populações com diâmetros de partículas superiores. Este fato pode evidenciar que o uso do US durante as determinações foi suficiente para evitar a aglomeração dos materiais sólidos apesar do meio dispersante utilizado não ser o recomendado pelo fabricante.

Além disso, um trabalho encontrado na literatura estudou o equipamento Malvern e diferentes parâmetros os quais poderiam influenciar nas respostas e distribuições obtidas para emulsões do tipo A/O.⁹³ Alguns dos parâmetros avaliados foram: formato de partícula, sensibilidade, modelo de cálculo, índices refrativos, entre outros. Foi verificado pelo autor que, quando o modelo de cálculo utilizado pelo equipamento para a determinação do diâmetro de gotas em emulsões é o “modelo de partículas esféricas” (opção ideal para emulsões), a variação nos índices refrativos (o qual varia para cada dispersante) não altera significativamente as respostas neste equipamento. Neste caso, o equipamento é insensível a mudanças de parâmetros, dependendo somente do ângulo difratado do laser e da obscuração,

⁴⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4807-05, (2005).

⁹² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 473-07, (2007).

⁹³ Oliveira, A. G., Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Itajubá, (2010).

ou seja, qualquer variação nos índices refrativos não apresenta alteração significativa nas respostas neste equipamento. Cabe destacar que a determinação da distribuição do diâmetro de partícula dos sedimentos feita no presente trabalho foi feita com o mesmo modelo de cálculo utilizado pelo autor.⁹³ Assim, apesar do uso da vaselina não ser considerado adequado devido a constituição dos materiais sólidos, com o uso do modelo de cálculo para partículas esféricas, supostos erros com relação ao índice de refração do meio dispersante escolhido podem ser desconsiderados.

4.5.2 Determinação do teor de sal

Após o procedimento de centrifugação da amostra de petróleo A e a quantificação dos sedimentos, as membranas de filtração contendo os materiais sólidos retidos foram submetidas a uma etapa de extração com água em banho de US conforme descrito no item 3.8 (*Materiais e Métodos*).

Posteriormente, foi feita a determinação do teor de Cl nos sedimentos para verificar o teor de NaCl presente. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 29.

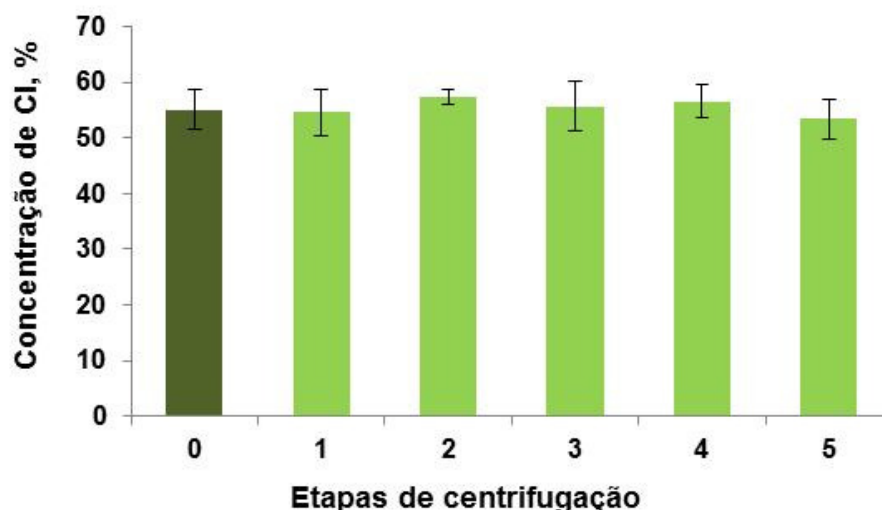


Figura 29. Teor de Cl contido nos sedimentos da amostra de petróleo A, n = 2.

⁹³ Oliveira, A. G., Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Itajubá, (2010).

Como pode ser observado na Figura 29, a concentração de Cl presente nos sedimentos retidos nos filtros manteve-se constante tanto após a aplicação das sucessivas etapas de centrifugação como quando foi feita a comparação entre o teor de Cl na alíquota de óleo não centrifugada e na alíquota submetida a 5 centrifugações. De acordo com os resultados apresentados pode ser concluído que, apesar dos sedimentos terem sido removidos da alíquota de óleo por centrifugação (conforme mostrado na Figura 26), o teor de Cl presente nos sedimentos praticamente não foi alterado.

Adicionalmente, os resultados encontrados para a concentração de cloreto mostraram que $55,4 \pm 1,4\%$ do sedimento da amostra A é composto por Cl. Considerando que, possivelmente, este elemento esteja associado ao Na formando sal de NaCl, como já relatado por alguns autores^{45,46}, a estequiometria da relação entre Cl e NaCl (fator de 1,648) permite concluir que aproximadamente, 90% dos sedimentos presentes nas amostra são constituídos de sal (NaCl).

4.5.3 Determinação de metais e não-metais

Após a remoção dos materiais sólidos da amostra de petróleo A e a sua decomposição por MAWD, foi feita a determinação de metais e não-metais presentes nos sedimentos da amostra por ICP OES. Os elementos encontrados nos sedimentos removidos da amostra A e os resultados estão mostrados na Tabela 13.

⁴⁵ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1350-1357.

⁴⁶ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2376-2382.

Tabela 13. Resultados obtidos para os elementos encontrados nos sedimentos removidos da amostra A, $n \geq 3$.

Elemento	Resultados
Ca	$1,46 \pm 0,12$ (% (m/m))
Fe	$2,08 \pm 0,26$ (% (m/m))
Na	$35,5 \pm 0,8$ (% (m/m))
S	$2,74 \pm 0,14$ (mg g ⁻¹)
Si	$5,82 \pm 0,08$ (mg g ⁻¹)
Al	736 ± 68 (μg g ⁻¹)
Ba	$30,5 \pm 0,9$ (μg g ⁻¹)
Cu	$65,2 \pm 0,3$ (μg g ⁻¹)
Cr	$35,6 \pm 2,2$ (μg g ⁻¹)
Mg	678 ± 6 (μg g ⁻¹)
Mn	268 ± 2 (μg g ⁻¹)
Pb	255 ± 27 (μg g ⁻¹)
Zn	304 ± 80 (μg g ⁻¹)

De acordo com os resultados obtidos e apresentados na Tabela 13, é possível verificar que os sedimentos presentes na amostra A são constituídos por Ca, Fe, Na, S, Si, Al, Ba, Cu, Cr, Mg, Mn, Pb, Zn em diferentes concentrações.

Como pode ser observado, os elementos encontrados em maiores concentrações foram Ca, Fe e Na sendo que a concentração de Ca e Fe apresentou valores muito próximos ($1,46 \pm 0,12\%$ e $2,08 \pm 0,26\%$, respectivamente).

Possivelmente, os metais encontrados estão majoritariamente na forma de carbonatos, sulfatos e óxidos como relatam alguns autores.^{24,45,46} É importante ressaltar que a maior concentração encontrada foi para o elemento Na ($35,52 \pm 0,79\%$), o que confere com o resultado obtido para o teor de Cl presente nos sedimentos de aproximadamente, 55% formando 90% de NaCl. Este resultado, possivelmente, justifica a ausência de interferências na determinação do TAN da amostra A na presença de sedimentos, uma vez que 90% dos sedimentos da amostra são constituídos de NaCl. Assim, possivelmente, a presença de sal não interfere na determinação do TAN por titulação com KOH.

²⁴ Kralova, I., *et al.*, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 106-127.

⁴⁵ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1350-1357.

⁴⁶ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2376-2382.

Como mostra a Tabela 13, a concentração de S e Si encontrada nos sedimentos da emulsão de petróleo A foi de $2,74 \pm 0,14 \text{ mg g}^{-1}$ e $5,82 \pm 0,08 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, na mesma tabela, estão mostrados os elementos encontrados em concentrações relativamente baixas nos sedimentos da amostra onde os valores para Ba e Cr foram inferiores a $40 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e para Cu foram encontrados concentrações de $65,19 \pm 0,33 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Já para os elementos Mn, Pb, Zn foram obtidos resultados de 250 a $300 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e a concentração de Al e Mg foi de aproximadamente $700 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$.

Considerando-se os resultados obtidos para a concentração de cada elemento encontrado nos sedimentos da amostra A, foi feito um balanço de massa para verificar se a maior parte dos elementos presentes nos sedimentos foi quantificada. Assim, foi feito o somatório das concentrações de todos os elementos encontrados e o resultado obtido mostrou que aproximadamente, 95% dos elementos presentes nos sedimentos da amostra A foram quantificados.

Assim, o sedimento presente na amostra A pode ser formado por, aproximadamente, 90% de sal (NaCl) e 10% de outros compostos, contendo principalmente, os elementos Ca e Fe.

4.5.4 Identificação de carbonato

Após a filtração da amostra de petróleo A e remoção dos sedimentos retidos nos filtros, foi feita a identificação de carbonato nos sedimentos por FTIR/ATR. De acordo com o espectro obtido (Figura 30) para a amostra de sedimentos do petróleo A, foi possível observar a presença de bandas de absorção nas regiões de $1454,63$ e $875,96 \text{ cm}^{-1}$ que confirmam, possivelmente, a presença de carbonato. Além disso, é possível observar a ausência de compostos orgânicos na amostra de sedimentos de petróleo A devido a inexistência de bandas de absorção significativa na região em torno de 3000 cm^{-1} .

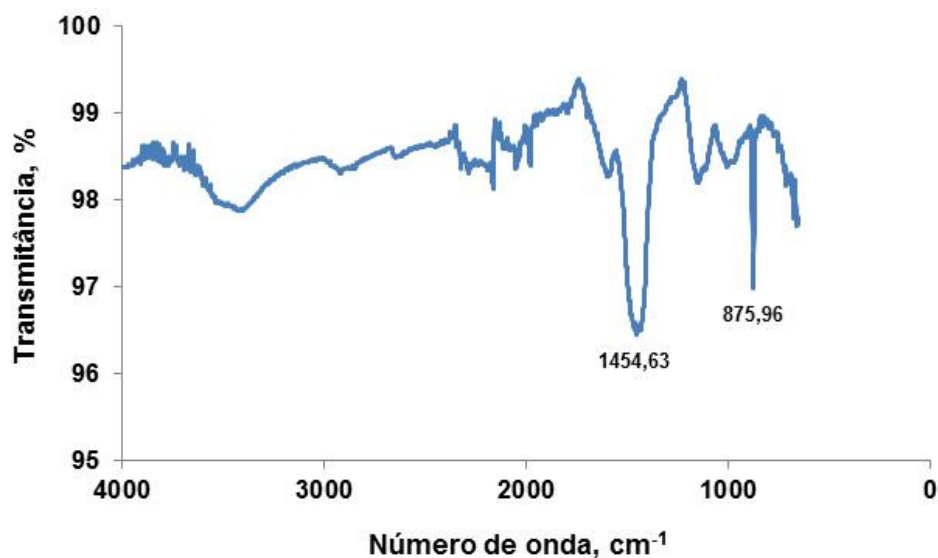


Figura 30. Espectro obtido dos sedimentos presentes na amostra de petróleo A.

Essas bandas que, possivelmente, indicam a presença de carbonatos nos sedimentos estão de acordo com alguns estudos reportados na literatura.^{24,48,94} Conforme os autores^{24,48,94}, os carbonatos são compostos majoritariamente presentes em sedimentos de petróleo.

4.5.5 Análise morfológica dos sedimentos

Os sedimentos da amostra de petróleo A foram isolados (de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D 4807) e foi feita a análise da sua morfologia por MEV. As análises foram feitas com o objetivo de verificar se os sedimentos presentes na amostra A formavam estruturas específicas denominadas por alguns autores como “esferas de sal”.^{45,46} Na Figura 31 estão mostradas as imagens obtidas dos sedimentos isolados da amostra de petróleo A.

²⁴ Kralova, I. *et al.*, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 106-127.

⁴⁵ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1350-1357.

⁴⁶ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2376-2382.

⁴⁸ Dudášová, D. *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317 (2008) 1-9.

⁹⁴ Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, (2006) 955p.

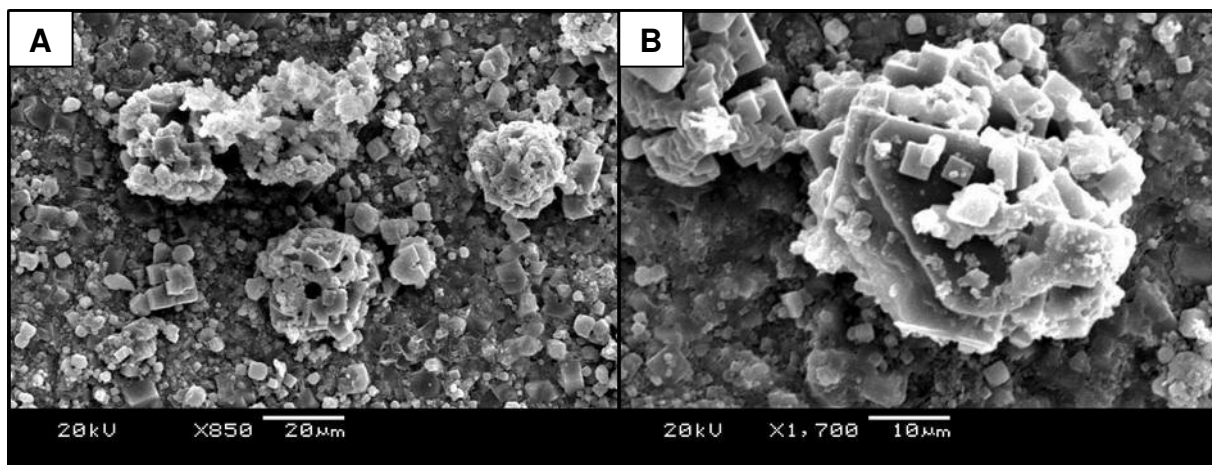


Figura 31. Imagem dos sedimentos isolados da amostra de petróleo A. (A) imagem ampliada 850 vezes, (B) imagem ampliada 1700 vezes.

As imagens obtidas revelaram que os materiais sólidos apresentam estrutura esférica (aglomerados), formados por pequenos cristais. As estruturas obtidas são muito semelhantes às aquelas encontradas na literatura quando emulsões contendo sedimentos constituídos, principalmente por Na e Cl, e uma pequena quantidade de Ca e S foram avaliadas.⁴⁵ Segundo os autores⁴⁵, a ocorrência de estruturas esféricas devem-se, possivelmente, à interação de sais, tais como cloreto de sódio e sulfato de cálcio.⁴⁵ Cabe ressaltar que, neste trabalho, os sedimentos removidos da amostra de petróleo A apresentaram estrutura esférica, sendo encontradas altas concentrações de Na e Cl e concentrações menores para Ca e S.

Cloud *et al.*⁴⁵ também relataram que a presença de aglomerados inorgânicos (“esferas de sal”), possivelmente aumentam a estabilidade das emulsões de petróleo. Estes aglomerados podem formar uma película interfacial, que se sobrepõe ao filme formado pelos emulsificantes naturais do petróleo (asfaltenos) dificultando, com isso, a desemulsificação do petróleo. Adicionalmente, também é relatado que estas estruturas esféricas apresentam alta estabilidade na emulsão e, conseqüentemente, a remoção de sal do petróleo, dependendo do procedimento utilizado, pode ser ineficiente.⁴⁵

Assim, é importante destacar a eficiência do procedimento proposto neste trabalho. O procedimento de extração assistida por radiação MW apresentou elevada eficiência para a remoção de água, sal e sedimentos do petróleo A, (>98%), apesar da composição dos sedimentos na forma de aglomerados.

⁴⁵ Cloud, R. W. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1350-1357.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO “B” E “C” APÓS A APLICAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE REMOÇÃO DE ÁGUA, SAL E SEDIMENTOS ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Posteriormente a otimização de todos os parâmetros avaliados para a remoção de água, sal e sedimentos de petróleo assistida por radiação micro-ondas, o procedimento proposto foi aplicado para os petróleos B e C para a sua posterior caracterização. Os resultados obtidos antes e após a extração por micro-ondas estão mostrados na Tabela 14 e Tabela 15.

Tabela 14. Resultados obtidos para os parâmetros de caracterização da amostra de petróleo B antes e após a aplicação da extração por micro-ondas, $n \geq 3$.

Parâmetros	Resultados	
	Antes da aplicação da radiação MW	Após a aplicação da radiação MW
Teor de sedimentos, % (m/m)	$1,33 \pm 0,15$	$0,06 \pm 0,01$
Teor de água, % (m/m)	$3,20 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,01$
Sal (NaCl), % (m/m)	$1,21 \pm 0,11$	$0,0022 \pm 0,0002$
TAN, mg KOH g ⁻¹	nd	$0,45 \pm 0,01$
Nitrogênio, % (m/m)	nd	$0,35 \pm 0,01$
Enxofre, % (m/m)	nd	$0,50 \pm 0,01$
°API	nd	21,0
Viscosidade, mm ² s ⁻¹ (80 °C)	nd	$46,211 \pm 0,401$
Viscosidade, mPa s (80 °C)	nd	$36,475 \pm 0,390$

nd: não determinado

Tabela 15. Resultados obtidos para os parâmetros de caracterização da amostra C antes e após a aplicação da extração por micro-ondas, $n \geq 3$.

Parâmetros	Resultados	
	Antes da aplicação da radiação MW	Após a aplicação da radiação MW
Teor de sedimentos, % (m/m)	$3,49 \pm 0,15$	$0,10 \pm 0,02$
Teor de água, % (m/m)	$30,8 \pm 0,5$	$0,45 \pm 0,02$
Sal (NaCl), % (m/m)	$1,93 \pm 0,07$	$0,00095 \pm 0,00007$
TAN, mg KOH g ⁻¹	nd	$0,84 \pm 0,06$
Nitrogênio, % (m/m)	nd	$0,17 \pm 0,01$
Enxofre, % (m/m)	nd	$0,32 \pm 0,01$
°API	nd	19,6
Viscosidade, mm ² s ⁻¹ (80 °C)	nd	$87,401 \pm 0,380$
Viscosidade, mPa s (80 °C)	nd	$78,072 \pm 0,338$

nd: não determinado

Como pode ser observado de acordo com os resultados apresentados na Tabela 14, o teor de sedimentos da amostra de petróleo B foi reduzido de $1,33 \pm 0,15\%$ a $0,06 \pm 0,01\%$ o que representa uma eficiência de remoção de sedimentos de aproximadamente, 95%. Adicionalmente, o teor de água foi reduzido de $3,20 \pm 0,05\%$ a $0,12 \pm 0,01$ e o teor de sal, reduzido a $22 \mu\text{g g}^{-1}$.

Com relação aos resultados encontrados para teor de água, sal e sedimentos na amostra C e apresentados na Tabela 15, é possível observar que a eficiência de remoção dos materiais sólidos contidos na amostra foi superior a 97%. Sendo que o teor de água foi reduzido a $0,45 \pm 0,02\%$ e a concentração de sal após a aplicação da radiação micro-ondas foi inferior a $10 \mu\text{g g}^{-1}$.

Além da elevada eficiência de remoção de água, sal e sedimentos de emulsões de petróleo, o uso do aquecimento por radiação micro-ondas também permitiu a caracterização das amostras B e C quanto ao teor de N e S, °API e viscosidade do óleo após a aplicação do procedimento proposto, evitando interferências.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto um procedimento laboratorial de extração assistida por radiação micro-ondas para a remoção de água, sal e sedimentos de emulsões reais de petróleo e posterior caracterização da amostra. O procedimento, basicamente, consistiu na pesagem das amostras de petróleo, na adição de água e esferas de vidro aos frascos do forno de micro-ondas. Posteriormente, o sistema foi submetido ao aquecimento por radiação micro-ondas onde diversos experimentos foram feitos a fim de verificar a influência de alguns parâmetros de processo na eficiência de remoção de água, sal e sedimentos das amostras. Foi avaliada a potência de radiação micro-ondas aplicada, a quantidade de massa a ser utilizada, o número de etapas de extração a serem aplicadas bem como a necessidade de centrifugação das amostras após o programa de aquecimento por radiação micro-ondas.

Foi verificado que melhores eficiências para remoção de água, sal e sedimentos e posterior caracterização das amostras foram obtidas com o uso de 20 g de emulsão e com a aplicação da maior potência de micro-ondas no menor tempo de aquecimento avaliado. Adicionalmente, resultados mais satisfatórios foram obtidos quando 5 etapas de extração com radiação micro-ondas foram aplicadas e, posteriormente, 6 etapas de centrifugação das amostras foram utilizadas para permitir a caracterização da amostra na ausência de água livre.

Na avaliação do tempo de processo, apesar da necessidade de aplicar 5 etapas de extração com radiação micro-ondas para a remoção eficiente da água, do sal e dos sedimentos presentes na amostra, o tempo gasto em cada etapa foi de apenas 30 min (5 min de rampa, 5 min de aquecimento e 20 min de resfriamento), sendo que o sistema ainda permite uma elevada frequência analítica, pois 8 amostras podem ser processadas simultaneamente e a remoção de água, sal e sedimentos pode ser feita no mesmo procedimento.

O estudo feito para avaliar a aplicabilidade do procedimento de remoção de água, sal e sedimentos de petróleo assistido por radiação micro-ondas mostrou que este pode ser considerado adequado para a remoção de água, sal e sedimentos, a

nível laboratorial, de amostras que apresentem diferentes teores de água, sais e sedimentos. Cabe destacar que para as três emulsões reais de petróleo avaliadas neste trabalho, a eficiência de remoção de sedimentos foi superior a 95%, o teor de água foi inferior a 1% e o teor de sal foi reduzido a valores inferiores a $22 \mu\text{g g}^{-1}$.

Além de o procedimento proposto possibilitar a remoção de água, sal e sedimentos das amostras de petróleo com alta eficiência, este ainda permite a posterior caracterização do óleo quanto a viscosidade, densidade, o teor de S e N sem que ocorram interferências nas análises causadas pela presença de água, sal e sedimentos na amostra.

Quanto a caracterização dos sedimentos removidos da amostra de petróleo A, os resultados encontrados mostraram que estes materiais sólidos são constituídos, principalmente, de sal (NaCl) mas apresentaram em sua constituição elementos como Ca, Fe, Na, S, Si, Al, Ba, Cu, Cr, Mg, Mn, Pb, Zn em diferentes concentrações. A presença de carbonato também foi observada nos sedimentos desta mesma amostra. Os sedimentos também foram caracterizados quanto à distribuição do tamanho de partícula, onde os resultados obtidos mostram que 50% destes materiais sólidos apresentam diâmetro médio de partícula de até $22,5 \mu\text{m}$.

Além disso, foi observado que os sedimentos presentes na amostra de petróleo A estão dispostos na forma de aglomerados, aumentando a estabilidade da emulsão e dificultando a remoção de sal. Este fato ressalta a eficiência do procedimento proposto neste trabalho. Apesar da morfologia dos sedimentos da amostra A (aglomerados), a extração assistida por radiação MW promoveu a desemulsificação desta emulsão natural de petróleo e a remoção eficiente de água, sal e sedimentos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gafonova, O. V., Yarranton, H. W., The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins, *Journal of Colloid and Interface Science* 241 (2001) 469-478.
2. Lee, R. F., Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, *Spill Science & Technology Bulletin* 5 (1999) 117-126.
3. Sullivan, A. P., Kilpatrick, P. K., The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 3389-3404.
4. El Gamal, M., Mohamed, A.-M. O., Zekri, A. Y., Effect of asphaltene, carbonate, and clay mineral contents on water cut determination in water–oil emulsions, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 46 (2005) 209-224.
5. Mohamed, A. M. O., El Gamal, M., Zekri, A. Y., Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 40 (2003) 177-188.
6. Al-Otaibi, M., Elkamel, A., Al-Sahhaf, T., Ahmed, A. S., Experimental investigation of crude oil desalting and dehydration, *Chemical Engineering Communications* 190 (2003) 65-82.
7. Behin, J., Aghajari, M., Influence of water level on oil–water separation by residence time distribution curves investigations, *Separation and Purification Technology* 64 (2008) 48-55.
8. Moraes, D. P., Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Barin, J. S., Mesko, M. F., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Microwave-assisted procedure for salinity evaluation of heavy crude oil emulsions, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.
9. Diehl, L. O., Moraes, D. P., Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Santos, M. d. F. P., Guimarães, R. C. L., Paniz, J. N. G., Flores, É. M. M., Separation of heavy crude oil emulsions using microwave radiation for further crude oil analysis, *Separation Science and Technology* 46 (2011) 1358-1364.
10. Chan, C. C., Chen, Y. C., Demulsification of w/o emulsions by microwave radiation, *Separation Science and Technology* 37 (2002) 3407-3420.

11. Behrenbruch, P., Dedigama, T., Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 57 (2007) 166-180.
12. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, ASTM D 4175-96, (1996).
13. Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, John Wiley & Sons, New York, (2002) 454p.
14. Farah, M. A., Oliveira, R. C., Caldas, J. N., Rajagopal, K., Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 48 (2005) 169-184.
15. Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I. J., Sjöblom, J., Pelizzetti, E., Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions, *Colloid & Polymer Science* 279 (2001) 232-239.
16. 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* 22 (1996) 29-120.
17. Sjöblom, J., Hemmingsen, P. V., Kallevik, H., The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions asphaltenes, heavy oils, and petroleomics, *Springer New York* (2007) 549-587.
18. Maia Filho, D. C., Ramalho, J. B. V. S., Spinelli, L. S., Lucas, E. F., Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 396 (2012) 208-212.
19. Ramalho, J. B. V. S., Lechuga, F. C., Lucas, E. F., Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism, *Quimica Nova* 33 (2010) 1664-1670.
20. Kumar, K., Nikolov, A. D., Wasan, D. T., Mechanisms of stabilization of water-in-crude oil emulsions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 3009-3014.
21. Balinov, B., Urdahl, O., Söderman, O., Sjöblom, J., Characterization of water-in-crude oil emulsions by the NMR self-diffusion technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 82 (1994) 173-181.
22. Eow, J. S., Ghadiri, M., Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology, *Chemical Engineering Journal* 85 (2002) 357-368.

23. Angle, C. W., Effects of Sand Fraction on Toluene-diluted Heavy Oil in Water Emulsions in Turbulent Flow, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 82 (2004) 722-734.
24. Kralova, I., Sjöblom, J., Oye, G., Simon, S., Grimes, B. A., Paso, K., Heavy crude oils/particle stabilized emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 106-127.
25. McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., Effects of asphaltene aggregation in model heptane–toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 196 (1997) 23-34.
26. Yang, X., Verruto, V. J., Kilpatrick, P. K., Dynamic asphaltene–resin exchange at the oil/water interface: Time-dependent w/o emulsion stability for asphaltene/resin model oils, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1343-1349.
27. Yang, X., Tan, W., Bu, Y., Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the Freeze/Thaw method, *Energy & Fuels* 23 (2008) 481-486.
28. Sjöblom, J., Aske, N., Harald Aulfem, I., Brandal, O., Erik Havre, T., Sæther, O., Westvik, A., Eng Johnsen, E., Kallevik, H., Our current understanding of water-in-crude oil emulsions: Recent characterization techniques and high pressure performance, *Advances in Colloid and Interface Science* 100–102 (2003) 399-473.
29. Goual, L., Firoozabadi, A., Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids, *AIChE Journal* 48 (2002) 2646-2663.
30. Khvostichenko, D. S., Andersen, S. I., Electrodeposition of asphaltenes. 1. Preliminary studies on electrodeposition from oil–heptane mixtures, *Energy & Fuels* 23 (2009) 811-819.
31. Andersen, S. I., Speight, J. G., Petroleum resins: Separation, character and role in petroleum, *Petroleum Science and Technology* 19 (2001) 1-34.
32. Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., Trail, C. B., Kilpatrick, P. K., Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 220 (2003) 9-27.
33. Ghannam, M. T., Water-in-crude oil emulsion stability investigation, *Petroleum Science and Technology* 23 (2005) 649-667.
34. Kang, W., Xu, B., Wang, Y., Li, Y., Shan, X., An, F., Liu, J., Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 384 (2011) 555-560.
35. Daaou, M., Bendedouch, D., Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion, *Journal of Saudi Chemical Society* 16 (2012) 333-337.

36. McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 189 (1997) 242-253.
37. Poindexter, M. K., Marsh, S. C., Inorganic solid content governs water-in-crude oil emulsion stability predictions, *Energy & Fuels* 23 (2009) 1258-1268.
38. Poindexter, M. K., Chuai, S., Marble, R. A., Marsh, S. C., Solid content dominates emulsion stability predictions, *Energy & Fuels* 19 (2005) 1346-1352.
39. Sztukowski, D. M., Yarranton, H. W., Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability, *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 821-833.
40. Binks, B. P., Lumsdon, S. O., Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size, *Langmuir* 17 (2001) 4540-4547.
41. Khadim, M. A., Sarbar, M. A., Role of asphaltene and resin in oil field emulsions, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 23 (1999) 213-221.
42. Aveyard, R., Binks, B. P., Clint, J. H., Emulsions stabilised solely by colloidal particles, *Advances in Colloid and Interface Science* 100–102 (2003) 503-546.
43. Abend, S., Bonnke, N., Gutschner, U., Lagaly, G., Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides, *Colloid & Polymer Science* 276 (1998) 730-737.
44. Hannisdal, A., Ese, M.-H., Hemmingsen, P. V., Sjöblom, J., Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 276 (2006) 45-58.
45. Cloud, R. W., Marsh, S. C., Ramsey, B. L., Pultz, R. A., Poindexter, M. K., Salt spheres inorganic structures isolated from petroleum-based emulsions, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1350-1357.
46. Cloud, R. W., Marsh, S. C., Linares-Samaniego, S., Poindexter, M. K., Further investigations into the nature of salt spheres and inorganic structures at the crude oil–water interface, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2376-2382.
47. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard test Method for sediment in crude oil by membrane filtration, ASTM D 4807-05, (2005).
48. Dudášová, D., Simon, S., Hemmingsen, P. V., Sjöblom, J., Study of asphaltene adsorption onto different minerals and clays: Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317 (2008) 1-9.
49. Kotlyar, L. S., Sparks, B. D., Woods, J. R., Chung, K. H., Solids Associated with the Asphaltene Fraction of Oil Sands Bitumen, *Energy & Fuels* 13 (1999) 346-350.

50. Sams, G. W., Zaouk, M., Emulsion resolution in electrostatic processes, *Energy & Fuels* 14 (1999) 31-37.
51. Less, S., Hannisdal, A., Bjorklund, E., Sjöblom, J., Electrostatic destabilization of water-in-crude oil emulsions: Application to a real case and evaluation of the Aibel VIEC technology, *Fuel* 87 (2008) 2572-2581.
52. Sun, D., Duan, X., Li, W., Zhou, D., Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane, *Journal of Membrane Science* 146 (1998) 65-72.
53. Fukushima, J., Tatsuta, H., Ishii, N., Chen, J., Nishiumi, T., Aoki, K., Possibility of coalescence of water droplets in w/o emulsions by means of surface processes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 333 (2009) 53-58.
54. Bai, Z.-S., Wang, H.-L., Crude oil desalting using hydrocyclones, *Chemical Engineering Research and Design* 85 (2007) 1586-1590.
55. Bai, Z.-S., Wang, H.-L., Tu, S.-T., Oil-water separation using hydrocyclones enhanced by air bubbles, *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 55-59.
56. Fortuny, M., Ramos, A. L. D., Dariva, C., Egues, S. M. d. S., Santos, A. F., Nele, M., Coutinho, R. C. C., Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo, *Quimica Nova* 31 (2008) 1553-1561.
57. Lemos, R. C. B., Silva, E. B., Santos, A. I., Guimaraes, R. C. L., Ferreira, B. M. S., Guarnieri, R. A., Dariva, C., Franceschi, E., Santos, A. F., Fortuny, M., Demulsification of water-in-crude oil emulsions using ionic liquids and microwave irradiation, *Energy & Fuels* 24 (2010) 4439-4444.
58. Kovaleva, L. A., Minnigalimov, R. Z., Zinnatullin, R. R., Destruction of water-in-oil emulsions in radio-frequency and microwave electromagnetic fields, *Energy & Fuels* 25 (2011) 3731-3738.
59. Fortuny, M., Oliveira, C. B. Z., Melo, R. L. F. V., Nele, M., Coutinho, R. C. C., Santos, A. F., Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1358-1364.
60. Fang, C. S., Chang, B. K. L., Lai, P. M. C., Klaila, W. J., Microwave demulsification, *Chemical Engineering Communications* 73 (1988) 227-239.
61. Santos, M. F. P., Desenvolvimento de um processo de separação de emulsão com o uso de radiação micro-ondas para a caracterização de petróleo extrapesado, tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, (2009).

62. Ye, G., Lu, X., Han, P., Peng, F., Wang, Y., Shen, X., Application of ultrasound on crude oil pretreatment, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 2346-2350.
63. Ye, G., Lu, X., Han, P., Shen, X., Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing wave field, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 70 (2010) 140-144.
64. Ye, G., Lü, X., Peng, F., Han, P., Shen, X., Pretreatment of crude oil by ultrasonic-electric united desalting and dewatering, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (2008) 564-569.
65. Diehl, L. O., Emprego de ultrassom com sistema em fluxo para a desemulsificação de petróleo, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, (2011).
66. Antes, F. G., Desemulsificação de petróleos assistida por ultrassom e posterior caracterização das fases água e óleo, tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, (2011).
67. Wu, J., Xu, Y., Dabros, T., Hamza, H., Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion, *Energy & Fuels* 17 (2003) 1554-1559.
68. Peña, A. A., Hirasaki, G. J., Miller, C. A., Chemically Induced Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2004) 1139-1149.
69. Xu, X., Yang, J., Jiang, Y., Gao, J., Effects of process conditions on desalting and demetalization of crude oil, *Petroleum Science and Technology* 24 (2006) 1307-1321.
70. Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., Taylor, S. E., Dewatering of crude oil emulsions 3. Emulsion resolution by chemical means, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 83 (1994) 261-271.
71. Kocherginsky, N. M., Tan, C. L., Lu, W. F., Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane, *Journal of Membrane Science* 220 (2003) 117-128.
72. Thompson, L. H., Doraiswamy, L. K., Sonochemistry: Science and Engineering, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 1215-1249.
73. Thostenson, E. T., Chou, T. W., Microwave processing: fundamentals and applications, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 1055-1071.
74. Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., Bermúdez, J. M., Microwave heating processes involving carbon materials, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1-8.

75. Fortuny, M., Silva, E. B., Filho, A. C., Melo, R. L. F. V., Nele, M., Coutinho, R. C. C., Santos, A. F., Measuring salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure, *Fuel* 87 (2008) 1241-1248.
76. Nogueira, A. R. A., Moraes, D. P., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Knapp, G., Nóbrega, J. A., Barin, J. S., Mesko, M. F., Decomposições assistidas por radiação micro-ondas in: F. J. Krug (Ed.) *Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, 1ª ed., Piracicaba, 2010, pp. 276-289.
77. Barboza, A. C. R. N., Cruz, C. V. M. S., Graziani, M. B., Lorenzetti, M. C. F., Sabadini, E., Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais, *Química Nova* 24 (2001) 901-904.
78. Hoz, A., Diaz-Ortiz, A., Moreno, A., Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects, *Chemical Society Reviews* 34 (2005) 164-178.
79. Nour, A. H., Anisa, A. N. I., Nour, A. H., Demulsification of water-in-oil (w/o) emulsion via microwave irradiation: An optimization, *Scientific Research and Essays* (2011) 231-243.
80. Xia, L., Lu, S., Cao, G., Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins, *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004) 504-506.
81. Bjorndalen, N., Islam, M. R., The effect of microwave and ultrasonic irradiation on crude oil during production with a horizontal well, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 43 (2004) 139-150.
82. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard test method for salt in crude oils (Potentiometric method), ASTM D 6470-99, (2004).
83. Pereira, J. S. F., Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, (2007).
84. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard test method for water in crude oil by potenciometric Karl Fischer titration, ASTM D 4377-06 (2006).
85. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard test method for density and relative density of crude oils by digital density analyzer, ASTM D 5002-06, (2006).
86. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard test method for low-temperature viscosity of automotive fluid lubricants measured by Brookfield viscometer, ASTM D 2983-87, (1993).

87. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard test method for low temperature, low shear rate, viscosity/temperature dependence of lubricating oils using a temperature-scanning technique, ASTM D 5133-01, (2001).
88. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard test method for rotational viscosity of heavy duty diesel drain oils at 100 °C, ASTM D 6895-03, (2003).
89. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Motor Oils by Ultraviolet Fluorescence, ASTM D 5453-03, (2003).
90. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection, ASTM D 4629, (1996).
91. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration, ASTM D 664-06, (2006).
92. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard test method for sediment in crude oils and fuel oils by the extraction method, ASTM D 473-07, (2007).
93. Oliveira, A. G., Caracterização da distribuição do tamanho de gotas em emulsões água e óleo utilizando diferentes técnicas de medição, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Itajubá/MG, (2010).
94. Speight, J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum, CRC Press, Boca Raton, (2006) 955p.