

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Desenvolvimento de Metodologia de Extração de Cloretos  
em Petróleos por Aplicação Indireta de Ultrassom**

**Cristina Maria dos Santos Sad**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2013**

Cristina Maria dos Santos Sad

## **Desenvolvimento de Metodologia de Extração de Cloretos em Petróleos por Aplicação Indireta de Ultrassom**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química de Petróleo.

Orientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Pereira dos Santos.

**Vitória  
2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

Sad, Cristina Maria dos Santos, 1967-

S124d      Desenvolvimento de metodologia de extração de cloretos em  
petróleos por aplicação indireta de ultrassom / Cristina Maria dos  
Santos Sad. – 2013.

106 f. : il.

Orientador: Maria de Fátima Pereira dos Santos.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal  
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Petróleo. 2. Ultrassom. 3. Irradiação ultrassônica. 4.  
Extração de cloretos. I. Santos, Maria de Fatima Pereira dos. II.  
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências  
Exatas. III. Título.

CDU: 54

---

# **Desenvolvimento de Metodologia de Extração de Cloretos em Petróleos por Aplicação Indireta de Ultrassom**

**Cristina Maria dos Santos Sad**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado (a) em 04/12/2013 por:

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria de Fátima Pereira dos Santos (CEUNES-ES)  
Orientador (a)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro (UFES-ES)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki (UFES-ES)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores (UFESM-RS)

**Universidade Federal do Espírito Santo**  
Vitória, Dezembro de 2013

Dedico este trabalho a todos que  
buscam o conhecimento como forma  
de realização pessoal e profissional

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus ancestrais pela transmissão da essência que compõem o meu ser.

A família pela construção dos valores importantes para minha formação e pelo apoio incondicional.

A Marcos Aurélio Bertuce pelo incentivo, companheirismo, compreensão e toda dedicação dos últimos anos.

A minha orientadora Professora Dra. Maria de Fátima Pereira dos Santos pela orientação e amizade construída nos últimos anos de convívio.

Ao Coordenador do LabPetro Professor Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro pela oportunidade e incentivo diário.

A todos os professores do Curso de Química UFES (Graduação e Pós) que contribuíram para minha formação acadêmica, em especial Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki, Prof. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis, e Prof. Dr Marcos Benedito Geraldo de Freitas e Prof. Dr. Geovane Lopes de Sena.

Ao Coordenador do Programa de Pós Graduação em Química Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior por toda ajuda recebida durante o mestrado.

Ao Chefe do Departamento de Química prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos pelo apoio a minha qualificação.

A equipe do Laboratório de Caracterização: Nathália, Francine, Mayara, Fernanda, João e Fabrício pela amizade e companheirismo, em especial, a Claudia que sempre esteve ao meu lado na confecção deste trabalho.

A toda equipe LabPetro que participaram diretamente e indiretamente na elaboração desse trabalho, em especial a Suzy e também o Carlão, pela amizade e logística.

Ao amigo Paulo Roberto Filgueiras por toda ajuda e pelo incentivo diário.

A Jane Schneider, Edna Faria, Luciana Rodrigues, Maristela Vicente, pela amizade e incentivo diário.

A todos os funcionários, companheiros de jornada, em especial a Dirce Fraga pelo apoio diário na secretária do PPGQUI.

Não menos importante, agradeço aos meus *Cats* (gatos) pelo carinho e companheirismo nas longas noites de estudo.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Diferentes tipos de emulsões.....	5
<b>Figura 2.</b>	Principais características físicas das ondas sonoras.....	33
<b>Figura 3.</b>	Diagrama simplificado do banho de ultrassom.....	37
<b>Figura 4.</b>	Sonda ultrassônica sendo aplicada em um meio reacional.....	37
<b>Figura 5.</b>	Sistema de US empregado para extração de sais em petróleos.....	43
<b>Figura 6.</b>	Teste da intensidade ultrassônica com papel alumínio.....	44
<b>Figura 7.</b>	Desenho e foto do dispositivo de extração de cloretos.....	46
<b>Figura 8.</b>	Sistema de extração de cloretos norma ASTM D6470 modificada.....	52
<b>Figura 9.</b>	Foto de separação gravitacional água – óleo em tubo de BSW após teste de solubilidade do petróleo xileno e água.....	56
<b>Figura 10.</b>	Fluxograma do processo de extração de cloretos pelo método US/SV e US/CS.....	58
<b>Figura 11.</b>	Teste da intensidade ultrassônica com papel alumínio.....	65
<b>Figura 12.</b>	Gráfico de distribuição normal dos brancos avaliados.....	67
<b>Figura 13.</b>	Gráfico de superfície de resposta.....	70
<b>Figura 14.</b>	ANOVA para o ajuste do modelo quadrático de extração de cloretos por US...71	71
<b>Figura 15.</b>	Eficiência de interação desemulsificante em diferentes temperaturas para extração de água em emulsão de petróleo <b>B</b> .....	72
<b>Figura 16.</b>	Eficiência de interação desemulsificante em diferentes temperaturas para extração de água em emulsão de petróleo <b>C</b> .....	73
<b>Figura 17.</b>	Eficiência de interação desemulsificante em diferentes temperaturas para extração de água em emulsão de petróleo <b>D</b> .....	73
<b>Figura 18.</b>	Desempenho de extração de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 e US.....	77
<b>Figura 19.</b>	Desempenho de extração de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 e US.....	78
<b>Figura 20.</b>	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 e US/SV analisado por potenciometria.....	79
<b>Figura 21.</b>	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/SV.....	80

<b>Figura 22.</b>	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/CS.....	81
<b>Figura 23.</b>	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/CS.....	82
<b>Figura 24</b>	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (baixos teores) pelo método US/SV e US/CS.....	83
<b>Figura 25</b>	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (altos teores) pelo método US/SV e US/CS.....	84
<b>Figura 26.</b>	Comparação de métodos de extração de cloretos para amostras da etapa final Interlaboratorial.....	85
<b>Figura 27.</b>	Comparação de métodos de extração de cloretos para amostras da etapa final e intermediária Interlaboratorial.....	86
<b>Figura 28.</b>	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos das amostras analisadas no Programa Interlaboratorial – CENPES –UFSM e UFES.....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Composição elementar média do petróleo.....	21
<b>Tabela 2.</b>	Classificação do Petróleo de acordo com °API.....	23
<b>Tabela 3.</b>	Solventes utilizados na extração líquido– líquido.....	39
<b>Tabela 4.</b>	Caracterização do petróleo <b>A</b> .....	48
<b>Tabela 5.</b>	Caracterização dos petróleos <b>B, C e D</b> .....	48
<b>Tabela 6.</b>	Caracterização do petróleo <b>E</b> .....	49
<b>Tabela 7.</b>	Caracterização dos petróleo <b>F e G</b> .....	49
<b>Tabela 8.</b>	Distribuição do diâmetro de gota média D(4,3) nas amostras por difração a laser.....	50
<b>Tabela 9.</b>	Resultados obtidos para determinações de metais por ICP OES na amostra de água de formação.....	51
<b>Tabela 10.</b>	Variáveis e níveis utilizados para planejamento experimental e as respostas obtidas para a extração de cloretos em petróleos.....	54
<b>Tabela 11.</b>	Resultados da avaliação dos brancos após processo de descontaminação das vidrarias e papel de filtro.....	66
<b>Tabela 12.</b>	Distribuição do diâmetro de gota média D (4,3) nas amostras.....	67
<b>Tabela 13.</b>	Resultados das variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental e as respostas obtidas para a extração de cloretos em petróleos.....	68
<b>Tabela 14.</b>	Estimativas do coeficiente de regressão com seus erros padrões.....	69
<b>Tabela 15.</b>	ANOVA para o ajuste do modelo quadrático de extração de cloretos por US.....	71
<b>Tabela 16.</b>	Eficiência de interação desemulsificante em diferentes temperaturas para extração de água em emulsão de petróleo (amostra <b>E</b> ).....	75
<b>Tabela 17.</b>	Teste de recuperação de cloretos por extração US/CS e ASTM D6470 modificado (amostra <b>G</b> ).....	76
<b>Tabela 18.</b>	Teste de recuperação de cloretos por extração US/CS e ASTM D6470 modificado (amostra <b>F</b> ).....	76
<b>Tabela 19.</b>	Resultados obtidos de extração de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 modificado U/CS e U/SV em amostras de monitoramento.....	77
<b>Tabela 20.</b>	Resultados obtidos de extração de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/CS e US/SV em amostras de monitoramento.....	78
<b>Tabela 21.</b>	Avaliação dos volumes dos brancos (mL) da titulação potenciométrica método ASTM D6470 (TAP/CENPES) e ASTM D6470 modificado (UFES).....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1. ASTM, *American Society of Testing Materials*
2. ANOVA, Análise de Variância, do inglês *analysis of variance*
3. ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
4. A/O, emulsão do tipo água em óleo
5. API, grau API, do inglês *American Petroleum Institute*
6. BSW, água e sedimentos, do inglês *basic sediments and water*
7. DTG, Distribuição do Tamanho de Gotas
8. DQUI, Departamento de Química
9. IC, Cromatografia de Ions, do inglês *ion chromatography*
10. ICP OES, Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
11. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
12. Análise de Petróleo
13. LD, limite de detecção
14. LQ, limite de quantificação
15. P.A, para Análise
16. RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*
17. XRF, Fluorescência de Raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

## RESUMO

Neste trabalho é proposta uma metodologia de extração de cloretos em petróleos °API de 13 a 36 e teor de cloretos na faixa de 2 a 1070 mg kg<sup>-1</sup> expresso em NaCl, utilizando a tecnologia de ultrassom (US) com uso de solventes orgânicos. Adicionalmente, após a otimização da metodologia de extração com solvente, foi avaliada a eficiência de extração sem adição de solventes. Fatores relevantes à homogeneização da amostra, solubilidade dos solventes, desempenho dos desemulsificantes, teste de recuperação em amostra fortificada com água de formação e determinação da concentração de cloretos nas amostras de petróleos foram investigados com o objetivo de desenvolver um procedimento robusto. Os resultados obtidos nos testes de recuperação por US para óleos intermediários e pesados apresentaram eficiência acima de 97% de extração de cloretos, sendo mais eficiente comparado ao método ASTM D6470 modificado que apresentou eficiência de extração de 90%. A primeira etapa deste trabalho consistiu em determinar as condições de máxima extração de cloretos na amostra de petróleo pesado com °API 16. Para isto, foi elaborado um planejamento fatorial evidenciando os fatores que influenciam na extração de cloretos das amostras, como tempo e temperatura de aquecimento. Depois de estabelecidas estas condições, duas metodologias foram avaliadas: extração de sais com uso de solventes (água deionizada, xileno, acetona e álcool isopropílico) e sem uso de solventes (água deionizada e desemulsificante comercial). O tempo de máximo de extração sem provocar formação de emulsão estável foi de 1 min na temperatura de 80 (± 5) °C em uma única etapa de extração. Amostras com elevados teores de cloretos e diferentes °API foi necessário proceder três etapas de extração com intervalos de 1 min cada. Para validação da metodologia, foram selecionadas 23 amostras (programa interlaboratorial CENPES) de petróleos dessalgados no refino, com °API em torno de 29 e com teor de água menor que 0,5% (v/v), onde foram avaliados diferentes métodos de extração de cloretos: ASTM D6470 otimizado (UFES), US (UFES), ASTM D6470 (CENPES) e Micro-ondas (UFSM). As técnicas de quantificação utilizadas foram à titulação potenciométrica e cromatografia de íons. A técnica potenciométrica mostrou-se mais eficiente quando aplicadas a amostras com limite de detecção maior que 5 mg kg<sup>-1</sup> NaCl (em relação a amostra). Os resultados do interlaboratorial demonstraram que, o método de extração de cloretos por US (com e sem uso de solvente) apresentou maior eficiência comparando-se aos métodos ASTM D6470 (CENPES) e ASTM D6470 modificado UFES.

**Palavras-chave:** Ultrassom; Extração de Cloretos; Petróleo; Preparação de Amostras.

## ABSTRACT

This paper proposes a methodology for extraction of chlorides in oils of 13-36 °API and chloride content of NaCl in the range from 2 to 1070 mg kg<sup>-1</sup> expressed in NaCl, using the technology of ultrasound (US) with the use of organic solvents. Additionally, after optimization of solvent extraction methodology, it was evaluated the extraction efficiency without adding solvents. Relevant factors to the homogenization of the samples, solubility of solvents, performance of demulsifiers, recovery test in a sample fortified with formation water and determination of the concentration of chlorides in crude oil samples were investigated with the goal of developing a robust procedure. The results in recovery tests by US for intermediate and heavy oils showed efficiency above 97% for extraction of chlorides, being more efficient if compared to ASTM D6470 method that was modified with an extraction efficiency of around 90%. The first stage of this work was to determine the conditions for maximum extraction of chlorides in the sample of heavy oil with 16 °API. For this, it was designed a factorial design highlighting the factors that influence the extraction of chlorides of the samples, such as time and temperature of heating.

Once established the conditions, two methodologies were evaluated: extracting salt with the use of solvents (deionized, water, xylene, acetone and isopropyl alcohol) and without the use of solvents (deionized water and commercial demulsifier). The maximum time of extraction without causing formation of stable emulsion with and without solvent was 1 min of ultrasound exposure at a temperature of 80 (± 5) °C in a single extraction step. However, it was found that for some samples with different degrees API and high contents of chloride, subjected to US extraction system (with and without solvent), it was necessary to make three extraction stages (at intervals of 1 min each). To validate the methodology, it was selected 23 samples (interlaboratory program CENPES) of desalted petroleum refining, with °API around 29 and water content less than 0.5%(v/v), where it was evaluated in different extraction methods of chlorides: ASTM D6470 optimized (UFES), US (UFES), ASTM D6470 (CENPES) and Microwave (UFES). The quantification techniques used were potentiometric titration and ion chromatography. The potentiometric technique was more effective when applied to samples with a detection limit greater than 5 mg kg<sup>-1</sup> NaCl (about the sample). The results of the interlaboratory program evaluated by CENPES showed that the US method (with and without solvent) showed higher extraction efficiency of chlorides if compared to methods ASTM D6470 (CENPES) and ASTM D6470 optimized (UFES). According to CENPES assessment, techniques for extracting salt assisted by US are indicated for oil refining loads.

**Keyword:** Ultrasound; Extraction of Chlorides; Oils; Preparing Samples.

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	20
2.1	Objetivos específicos.....	21
3	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	21
3.1	Petróleo.....	23
3.2	Água de formação.....	24
3.2.1	Problemas associados à presença de água no petróleo.....	27
3.3	Métodos empregados para extração e quantificação de sais em petróleos e derivados.....	26
3.4	Fundamentos e aplicações da extração ultrassônica.....	32
3.4.1	Fatores que influenciam cavitação.....	35
3.5	Equipamentos de ultrassom.....	36
3.5.1	Banho de ultrassom.....	36
3.5.2	Sonda de ultrassom.....	37
3.6	Emprego do US no processo de extração.....	38
4	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	41
4.1	Equipamentos.....	41
4.1.1	Banho de ultrassom.....	42
4.1.2	Teste da intensidade ultrassônica dentro da cuba do banho de US com papel alumínio.....	43
4.2	Reagentes.....	44
4.3	Vidrarias e acessórios.....	45
4.3.1	Teste de descontaminação das vidrarias através do controle do branco.....	47
4.4	Amostras.....	47
4.4.1	Caracterização das amostras.....	47
4.4.1.1	Amostra utilizada no planejamento fatorial.....	47
4.4.1.2	Amostras de petróleos utilizadas no teste de desempenho do desmulsificante na extração de água em petróleos.....	48
4.4.1.3	Amostra utilizada no teste de solubilidade de petróleos com solventes orgânicos.....	48
4.4.1.4	Amostras utilizadas no teste de recuperação de cloretos.....	49

4.4.1.5	Amostras utilizadas na avaliação dos métodos de extração de cloretos.....	50
4.4.1.6	Amostras utilizadas para avaliação da precisão dos métodos de extração de cloretos no programa interlaboratorial (CENPES).....	50
4.4.2	Teste de homogeneidade das amostras A, B, C, D e E.....	50
4.5	Preparação das amostras fortificadas com cloretos com água de formação.....	51
4.6	Procedimento de extração de cloretos segundo o método ASTM D6470 modificada UFES.....	52
4.7	Planejamento fatorial para determinação das condições de máxima extração de cloretos por US.....	53
4.8	Avaliação do desempenho dos desemulsificantes comerciais.....	55
4.9	Avaliação do desempenho de extração dos solventes.....	55
4.10	Avaliação do desempenho de extração do teste de recuperação de cloretos.....	56
4.11	Procedimento de extração de cloretos por US.....	57
4.11.1	Procedimento de extração de cloretos US/CS.....	58
4.11.2	Procedimento de extração de cloretos por US/SV.....	60
4.12	Avaliação da metodologia de extração de US com amostras de monitoramento <i>offshore</i> e <i>onshore</i> .....	60
4.13	Avaliação da precisão das metodologias utilizadas no Programa Interlaboratorial.....	61
4.14	Quantificação de cloretos nos extratos aquosos por potenciometria.....	61
4.14.1	Determinação do Limite de detecção (LD) do método potenciométrico.....	63
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	65
5.1	Teste da intensidade ultrassônica dentro da cuba do banho US por erosão em papel alumínio.....	65
5.2	Teste de descontaminação das vidrarias através do controle do branco.....	66
5.3	Teste de homogeneidade das amostras .....	67
5.4	Otimização para determinação das condições de máxima extração de cloretos por US.....	68
5.4.1	ANOVA dos resultados obtidos na otimização da metodologia de extração de cloretos por US.....	70
5.5	Seleção do desemulsificante através do desempenho na extração de água.....	72
5.6	Teste de solubilidade do petróleo com diferentes solventes orgânicos utilizados na	

	extração por US.....	74
5.7	Teste de recuperação de extração de cloretos por US/CS com amostras fortificadas.....	75
5.8	Avaliação da metodologia de extração de cloretos por US em amostras de monitoramento de petróleos.....	77
5.8.1	Correlação do método de extração ASTM D6470-04 modificado e US/SV.....	79
5.8.2	Correlação do método de extração ASTM D6470-04 modificado e US/CS.....	80
5.8.3	Correlação do método de extração US/SV e US/CS.....	82
5.9	Avaliação da precisão das metodologias pelo Interlaboratorial.....	84
5.9.1	Avaliação dos volumes dos brancos (mL) do interlaboratorial da titulação potenciométrica.....	87
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	89
7	<b>SUGESTÕES FUTURAS</b> .....	90
8	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	91

## 1. INTRODUÇÃO

O processo de separação de emulsões (pré-tratamento) do petróleo requer a remoção da água e também dos sais e sólidos que, quando presentes, podem causar problemas em toda cadeia de produção<sup>1</sup>. Os sais estão normalmente dissolvidos na fase aquosa, mas podem, eventualmente, se apresentar também como pequenos cristais esféricos. Partículas cristalinas de sais só serão removidas da fase oleosa se uma extração adequada for realizada.<sup>1-2</sup> A extração de sais em petróleos é dificultada pela presença de emulsificantes naturais que correspondem aos asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, carboxílicos, compostos de enxofre, fenóis e também podem estar presentes outros agentes emulsificantes que são adicionados ao petróleo durante a fase de exploração do campo petrolífero.<sup>3-4</sup>

A concentração de sais em petróleos pode variar por uma ampla faixa, dependendo dos processos de produção e dos procedimentos de transporte e estocagem. Os sais solúveis na salmoura, carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio são os principais agentes causadores da corrosão (devido à presença de cloretos) e incrustação (devida aos sulfatos e carbonatos) durante o refino do petróleo.<sup>4</sup> A corrosão se deve à formação de cloreto de hidrogênio gasoso, principalmente pela hidrólise de cloreto de magnésio e em menor extensão do cloreto de cálcio, entretanto o cloreto de sódio praticamente não sofre hidrólise. Quando o cloreto está presente no óleo deve ser dessalgado, a fim de se evitar problemas de corrosão, como por exemplo, nas tubulações e equipamentos das unidades de destilação. Se ao final destes tratamentos as concentrações de cloretos e água no petróleo permanecerem em níveis elevados isto poderá acarretar sérios problemas. Em especial, a presença de sais pode causar diversos problemas tanto em termos de processamento do petróleo, quanto à qualidade de alguns derivados, principalmente os pesados como gasóleos e resíduo de vácuo, causando envenenamento dos catalisadores por metais e piorando a qualidade do óleo combustível ou do asfalto.<sup>5</sup>

A determinação de sais nas unidades de produção do E&P é essencial para que o petróleo atenda às especificações definidas pelo Abastecimento quanto aos teores pré-definidos, a fim de que seja transportado da unidade de produção até as refinarias nacionais, ou, exportado. Concentrações elevadas de sais têm como consequências a potencialização da corrosão em toda a cadeia do petróleo, a elevação de custos de transporte, sérios impactos nos processos de refino, dentre outros <sup>6</sup>

Se a concentração de sal no petróleo, expresso como NaCl, é de, aproximadamente, 30 mg L<sup>-1</sup>, é necessário aplicar um processo para minimizar problemas de corrosão. Até recentemente, o limite máximo de NaCl era de, aproximadamente, 30 mg L<sup>-1</sup>. Entretanto, atualmente, quase todos os óleos passam por processos de remoção de sal.<sup>7</sup>

Para análise de amostras de petróleo, podem ser empregadas separações químicas e físicas do analito (cloretos) sem, necessariamente, utilizar uma técnica de decomposição. A extração com água pode ser utilizada para separar espécies inorgânicas, como haletos, ou sais de sódio e magnésio do óleo. Este procedimento pode ser usado para verificar a concentração de uma espécie na forma inorgânica. Outro tipo de extração comumente utilizada é com o emprego de solventes orgânicos para a separação de hidrocarbonetos. Alguns trabalhos que aplicam procedimentos de extração em amostras de petróleo e derivados podem ser encontrados na literatura.<sup>8-10</sup>

Alguns pesquisadores estudaram a extração de sais em petróleos pesados e extrapesados utilizando micro-ondas.<sup>11-14</sup> Um procedimento de laboratório foi proposto para separação de emulsões de petróleo extrapesado com elevado teor de água e sais dissolvidos, utilizando radiação micro-ondas.<sup>15-16</sup>

Outro procedimento proposto foi a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), com o objetivo de associar as vantagens da digestão por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas e da combustão em sistemas fechados, como a bomba de combustão e frasco de oxigênio método para a determinação de cloreto por cromatografia de íons (IC) em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após

o MIC. Portanto, foi possível determinar cloreto em baixas concentrações em amostras viscosas de forma rápida e segura. Apesar de relativamente boa eficiência, estes procedimentos não são aplicados a diferentes petróleos.<sup>14</sup>

Atualmente, o método utilizado em laboratório é baseado na norma ASTM D6470<sup>17</sup> específica para extração e quantificação de sais em petróleos. A determinação de sais, expresso em cloreto de sódio é feita pela técnica potenciométrica. Este método é baseado na dissolução do petróleo aquecido em presença de solventes orgânicos e água. A eficiência na extração de sais por este método depende fortemente do grau de contato da água aquecida e solventes com a amostra, controle da voltagem (fervura) do balão extrator, requer múltiplas extrações para amostras com elevado teor de sais, apresenta baixa eficiência de extração para óleos muito viscosos e com elevada salinidade. Modificações do método foram realizadas e apesar de aumentar a segurança durante as extrações e aumentar a eficiência do processo. Mesmo assim, o método requer um maior tempo de extração, utiliza solventes tóxicos e apresenta dificuldades na extração de óleos pesados.<sup>18</sup>

A outra norma recomendada para a determinação de sais em petróleo é ASTM D3230<sup>19</sup> que determina a condutividade do óleo e relaciona a presença de cloretos de sódio, magnésio e cálcio. Como a condutividade é afetada pela temperatura, esta deve ser monitorada durante as medidas e deve estar a uma diferença, no máximo, de 3 °C da temperatura verificada durante a realização da curva de calibração. Neste método, é utilizado um volume de 10 mL de petróleo, previamente dissolvido em 15 mL de xileno, para a determinação da condutividade.

A produção de correntes de petróleos de °API intermediário (°API~29) com baixa concentração de sais e a produção de correntes de petróleos pesados e extra-pesados constituem um desafio que motiva a busca por novas alternativas analíticas de extração, principalmente quando se refere à eficiência na extração de cloretos por métodos que dependem fortemente do grau de contato da água aquecida e solventes com a amostra, requer múltiplas extrações para amostras com elevado teor de sais apresentando baixa eficiência de extração para óleos muito viscosos e com elevada salinidade. Desta forma, justifica-se a pesquisa e o desenvolvimento de novas metodologias alternativas, visando à concepção de métodos analíticos

eficazes e que atendam uma ampla faixa de petróleos, não contemplados pelos métodos convencionais, ou que, promovam maior eficiência de extração de sais.<sup>11-16,26</sup>

Estudos inovadores em escala de processo estão sendo realizados para desidratação e dessalgação de petróleos com aplicação de campo ultrassônico.<sup>20-23</sup> A técnica de ultrassom é amplamente aplicada na indústria para limpeza de materiais, solda de plásticos, processos químicos, processos biológicos, reações de síntese química, preparação de emulsão e suspensão, desgaseificação de solventes e avaliação não-destrutiva em materiais, aglomerados, inclusão e anisotropia entre outros.<sup>24-27</sup>

Na área de interesse da química, o ultrassom de alta potência é o mais usado, pois pode produzir cavitação e/ou formação de microfluxos em líquidos, aquecimento e ruptura de sólidos, além de conferir instabilidade nas interfaces líquida-vapor, líquido-líquido e líquido-sólido.<sup>27-28</sup>

A utilização de ultrassom (US) com o intuito de promover extração de cloretos em petróleos ainda é muito pouco estudada. Grande parte das aplicações encontradas na literatura relata o uso do ultrassom para formação de emulsões estáveis, principalmente, utilizando sondas de imersão de US de baixa frequência.<sup>28-30</sup>

Baseando-se nos pressupostos acima, torna-se evidente a necessidade de um rígido controle de qualidade da presença de sais no petróleo e seus derivados e o conseqüente desenvolvimento de metodologias analíticas adequadas para preparo de amostras em diferentes petróleos.

## 2 OBJETIVOS

Desenvolver metodologias de extração de cloretos em petróleos pela aplicação indireta de US.

### 2.1 Objetivos específicos

- Desenvolver metodologias de extração de cloretos por US com e sem uso de solventes;
- Aplicar o método de extração US a diferentes petróleos ( $^{\circ}$ API de 10 a 36) e posterior quantificação por potenciometria;
- Adaptar um banho de US e confeccionar protótipos (vidrarias) para extração de cloretos;
- Correlacionar as metodologias desenvolvidas por US com método ASTM D6470 modificado UFES;
- Avaliar a precisão das metodologias desenvolvidas - plano interlaboratorial envolvendo a UFES, UFSM com participação do CENPES.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Petróleo

Segundo a definição oficial da *American Society for Testing and Materials* (ASTM D4175), 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. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo.<sup>31</sup>

Os petróleos obtidos em diferentes reservatórios geralmente possuem propriedades distintas. As variações nas propriedades ocorrem devido às proporções em que os diferentes constituintes estão presentes, o que depende da sua origem, da idade do reservatório e da profundidade da extração.<sup>3-4</sup> Na Tabela 1 são apresentadas as proporções dos principais constituintes geralmente encontrados no petróleo bruto.

**Tabela 1.** Composição elementar média do petróleo.<sup>32</sup>

Elemento	Composição, %
Carbono	83 a 87
Hidrogênio	11 a 14
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,1 -2,0
Metais (Ni e V)	0,30

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

cadeia linear, ramificada e cíclica), naftênico (hidrocarbonetos saturados com um ou mais anéis e cadeias laterais) ou aromático (apresentam um ou mais anéis, como benzeno, podendo apresentar em sua estrutura cadeias parafínicas e anéis naftênicos).<sup>3,33</sup>

Em função de sua composição e de suas propriedades físico-químicas a classificação do petróleo pode ser feita de acordo com diversos parâmetros. No entanto, a forma mais usual de classificar o petróleo e seus produtos é feita pela medida da densidade (ou gravidade específica), que significa a massa de líquido por unidade de volume a 15 °C e 101, 325 kPa (com unidade de medida em kg cm<sup>-3</sup>), baseado no °API<sup>34</sup> de acordo com o *American Petroleum Institute* conforme mostrado na equação (1).

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

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. Cabe ressaltar que, quanto menor o valor do °API mais denso é o petróleo. Com base no °API é considerado como petróleo pesado, o óleo que possui °API inferior a 20, sendo que são considerados petróleos leves os óleos com valores de °API elevados.<sup>35</sup> Os valores de °API definidos pelo setor de abastecimento da Petrobras<sup>36</sup> para classificação dos petróleos são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Classificação do Petróleo de acordo com °API.<sup>36</sup>

Petróleo	°API	Densidade 20/40 °C
Extra-Leve	> 40,0	< 0, 821
Leve	40,0 – 33,0	0, 821 – 0, 857
Médio	33,0 – 27,0	0, 857 – 0, 889
Pesado	27,0 – 19,0	0, 889 – 0, 937
Extra-Pesado	19,0 – 15,0	0, 937 – 0, 962
Asfáltico	< 15,0	> 0, 962

### 3.2 Água de formação

Durante a vida de um poço de petróleo, ocorre a produção de água juntamente com os hidrocarbonetos. Inicialmente, a porcentagem de água é insignificante, mas com o tempo essa porcentagem aumenta consideravelmente. Esse aumento ocorre tanto naturalmente, devido ao influxo do aquífero existente no reservatório localizado abaixo da camada de hidrocarbonetos, como pela injeção de água, para aumentar a quantidade de hidrocarbonetos recuperada. Em campos maduros o teor de água pode alcançar 98% do volume total produzido. A água extraída durante a produção de petróleo representa a maior quantidade de rejeito produzido, pois a mesma precisa ser tratada para recuperar o óleo presente em forma de emulsão e condicioná-la para injeção ou descarte.<sup>4,37</sup>

Geralmente, essas águas apresentam elevados teores de sais com maiores teores de cálcio que em magnésio, contendo pouco sulfato, têm pH menor que 7 e apresentam teor de bicarbonato superiores a 150 mg.L<sup>-1</sup>. Apresenta ainda, sais solúveis tais como: carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Eles são os principais responsáveis por problemas de corrosão (devido a presença de cloretos) e incrustação (devido a sulfato e carbonatos) na etapa do refino.<sup>38-39</sup> Também podem encontrar partículas cristalinas esféricas (composta principalmente por enxofre, sulfato de cálcio) em petróleos.<sup>2,37,39</sup> Outros trabalhos relatam que existem diversos tipos de partículas sólidas encontradas no petróleo,

como partículas de sílica, argila, minerais (carbonato de cálcio e bário e sulfato de cálcio e estrôncio), produtos de corrosão ferrosos, entre outros que geralmente se agregam aos asfaltenos e nas resinas modificando sua estrutura<sup>40-42</sup>.

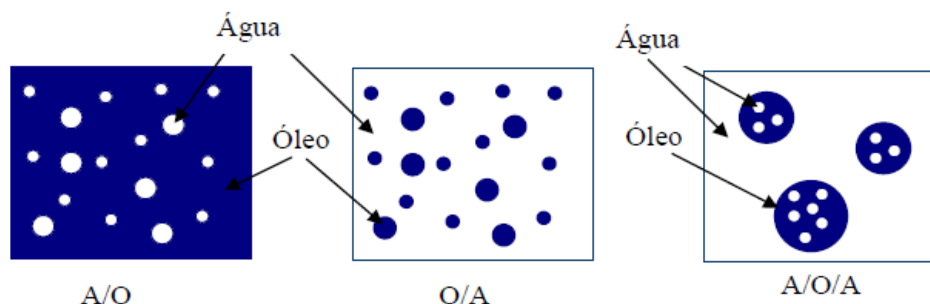
Essa água, por apresentar elevado teor de sal (reportado em cloreto de sódio) em sua composição e formar emulsões com viscosidades superiores a do petróleo desidratado, deve ser removida, pois afeta o dimensionamento do sistema de bombeio e transferência, compromete certas operações de processo nas refinarias, além de representar um volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo.<sup>43</sup>

Ao efetuar o tratamento do óleo, reduzindo o teor de água a valores inferiores a 1% em volume, é separada uma grande quantidade de água contendo óleo, e outros contaminantes.<sup>3,38</sup>

### 3.2.1 Problemas associados à presença de água no petróleo

A água associada com o petróleo pode estar presente de três formas: água livre, água emulsionada e água solúvel. A água livre é relativamente fácil de separar, por decantação enquanto que a água dissolvida normalmente não é removida da corrente de petróleo por serem relativamente baixos os seus teores da ordem de 0,02% (v/v) a 20 °C. Por outro lado, a água emulsionada requer tratamentos especiais para separação A/O.<sup>44-45</sup>

Segundo Kokal (2006)<sup>44</sup> uma emulsão é formada quando dois líquidos imiscíveis sofrem uma forte agitação e, por consequência são levados a um íntimo contato, ocorrendo à dispersão de um deles, sob a forma de gotículas, no outro líquido. Existe uma variedade enorme de emulsões. Uma emulsão clássica é aquela na qual uma das fases é a água e a outra é um líquido oleoso. Se o óleo for à fase dispersa, a emulsão é denominada de óleo em água O/A. Se for ao contrário, é denominada de água em óleo A/O. Também pode ocorrer uma emulsão dentro de outra emulsão, denominada emulsão água em óleo em água A/O/A, emulsão múltipla ou complexa (**Figura 1**).<sup>46</sup> O tipo mais comum de emulsão de petróleo é o de A/O, devido à natureza hidrofóbica dos agentes emulsificantes presentes no petróleo.<sup>44-47</sup>



**Figura 1.** Diferentes tipos de emulsões segundo Salager (1999).<sup>47</sup>

Os agentes emulsificantes podem estar presentes tanto na água quanto no óleo. Dentre os presentes na água, destacam-se os sedimentos suspensos e particulados como as argilas. Já no petróleo estão presentes os asfaltenos, parafinas, resinas e compostos oxigenados.<sup>44-45</sup> O agente emulsificante facilita a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface entre a água e o óleo, dificultando a floculação e coalescência das gotículas.<sup>4,44-46</sup> Para que haja a separação da água do petróleo, faz-se necessária a quebra das emulsões, pois, normalmente, essa água apresenta sais inorgânicos em sua composição que poderá levar à formação de depósitos inorgânicos e a corrosão de equipamentos na refinarias, principalmente nas torres de destilação e nas unidades de craqueamento catalítico, que utilizam elevadas temperaturas de processo.<sup>5</sup> Por outro lado, se a água não for removida nas unidades de produção, esta será transportada como petróleo, onerando o custo do transporte, além de propiciar a corrosão dos dutos e dos tanques de armazenamento.<sup>48</sup> 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.<sup>4,32</sup>

Se a água co-produzida não for adequadamente separada nas unidades de produção e se, durante o transporte para os terminais ela separar-se no interior dos tanques de armazenamento de petróleo ou nos tanques dos terminais, serão gerados custos adicionais de operação, para removê-la, tratá-la e descartá-la. Ademais, se a água não for removida durante o processo de produção, ela onerará o custo do transporte, pois será computada como petróleo.<sup>4,16</sup>

Na refinaria durante a destilação do petróleo, poderá haver a formação de depósitos inorgânicos, após a evaporação da água. Os cloretos de cálcio e magnésio podem hidrolisar e formar o ácido clorídrico, que poderá atacar o topo das torres de destilação. Após a evaporação da água, cristais de cloreto de sódio ficam dispersos nas frações pesadas, como é o caso do resíduo de vácuo, que é utilizado para a produção de óleo combustível e de asfalto. O cloreto de sódio no óleo combustível provoca o aparecimento de resíduos de queima, capazes de provocar corrosão em caldeiras e os fornos. O cloreto de sódio reduz a ductibilidade do asfalto. Parte do resíduo de vácuo é utilizada como carga para as unidades de craqueamento catalítico (FCC) que, por operarem a temperaturas de até 700°C, podem promover a formação de ácido clorídrico a partir do cloreto de sódio. A outra parte do sal não decomposto no processo de FCC pode aderir à superfície do catalisador de FCC e, durante a regeneração do catalisador, poderá haver a formação de compostos que irão diminuir a atividade do catalisador.<sup>4,49</sup>

Para separação da água do óleo, vários métodos são utilizados na indústria de petróleo como: aquecimento e aditivos químicos,<sup>46</sup> separação gravitacional,<sup>50-52</sup> hidrociclone,<sup>53-54</sup> tratamento eletrostático,<sup>40, 55,66-68</sup> ajuste de pH,<sup>42,44-47</sup> filtração por membrana,<sup>69-70</sup> ultra-filtração com membrana polimérica por osmose reversa,<sup>92</sup> centrifugação.<sup>72</sup> Alguns autores citam que para aumentar a eficiência na separação de emulsões estáveis no processo, normalmente se faz uma combinação destes processos.<sup>5,61,73-74</sup> Comparada com as outras soluções, a desemulsificação e dessalgação eletrostática e uso de produtos químicos desemulsificantes é a mais utilizada.<sup>71-74</sup>

Se ao final destes tratamentos as concentrações de sais e água no petróleo permanecerem em níveis elevados isto poderá acarretar sérios problemas no processo. Assim, a determinação de sais em petróleos é uma informação importante para o processamento de petróleo nas refinarias.<sup>3,4</sup>

### **3.3 Métodos empregados para extração e quantificação de sais em petróleos e derivados**

A concentração de sais em petróleos pode variar por uma ampla faixa, dependendo dos processos de produção e dos procedimentos de transporte e estocagem. A determinação de sais nas unidades de produção é essencial para que o petróleo atenda às especificações definidas pelo setor de bastecimento quanto aos teores pré-definidos, a fim de que seja transportado da unidade de produção até as refinarias nacionais, ou, exportado. <sup>36</sup>

A produção de correntes de petróleos de °API médio (°API~29) com baixa concentração de sais e a produção de correntes de petróleos pesados (°API<22) e extrapesados (°API<10). Caracterizar petróleos pesados e extrapesados pode ser uma tarefa de execução muito difícil e os resultados podem não ser representativos se os contaminantes (a água emulsionada e os sais dissolvidos) não forem retirados, o que afeta a qualidade dos resultados. <sup>13,16</sup>

O laboratório, ao receber uma amostra para a sua caracterização, freqüentemente se depara com a aplicabilidade de métodos padronizados restritos a petróleo isentos de água. O procedimento de laboratório extração de tipo água-óleo contendo elevada concentração de sais dissolvidos deve ser capaz de retirar a água e o sal para obter o petróleo desidratado sem a presença destes contaminantes. <sup>13, 36,75</sup>

Constituem um desafio que motiva a busca por novas alternativas analíticas de extração, principalmente quando se refere à eficiência na extração de cloretos por métodos que depende fortemente do grau de contato da água aquecida e solventes com a amostra e requer múltiplas extrações para amostras com elevado teor de cloretos apresentando baixa eficiência de extração para óleos muito viscosos e com elevada salinidade. <sup>12-22</sup> A seqüência analítica, a qual compreende: amostragem representativa, manipulação e preparo da amostra evitando perdas do analito (cloretos) ou contaminação, medição exata e precisa e processamento dos dados de maneira que a informação obtida (resultados) seja confiável deve ser seguida para obtenção de informações analíticas de qualidade. Em se tratando de petróleo e suas frações, o preparo da amostra possui alguns desafios a mais, pois além da decomposição ser difícil, estas substâncias contém compostos tóxicos. <sup>38</sup>

Para análise de amostras de petróleo, podem ser empregadas separações químicas e físicas do analito sem, necessariamente, utilizar uma técnica de decomposição. A extração com água pode ser utilizada para separar espécies inorgânicas, como haletos, ou sais de sódio e magnésio do óleo. Este procedimento pode ser usado para verificar a concentração de uma espécie na forma inorgânica.<sup>17</sup>

O método de Mohr (método direto) é utilizado para determinação do teor de sais em soluções aquosas, também utilizado para determinação de cloretos nos extratos aquosos de petróleos. Possui duas etapas, sendo que na primeira etapa é feita a extração de sais, onde separa a fase aquosa do óleo e na segunda etapa é feita a titulação com solução de nitrato de prata presença de indicador de cromato de potássio 5% (v/v), que determina a concentração de íons cloretos na fase aquosa. Este é um método argentimétrico, com formação de um sólido colorido, aplicável à determinação de cloretos e brometos em soluções aquosas. Apresenta algumas limitações tais como: baixa eficiência de extração do sais, dificuldade na visualização do ponto final da titulação (que feito pela mudança de cor de amarelo para alaranjado) e o pH deve estar entre 6,5 a 9.<sup>76-77</sup>

O método de Volhard<sup>76</sup> baseado na titulação de retorno (método indireto) também é utilizado para determinação de cloretos. Um volume de nitrato de prata é adicionado à amostra e o excesso é titulado com solução de tiocianato de potássio em presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  como indicador, que produz uma coloração vermelha na solução com o primeiro excesso de tiocianato. Este método apresenta um difícil controle no ponto final de viragem devido a solubilidade do cloreto de prata que é maior que o tiocianato de prata, sendo necessário remover por filtração o precipitado formado de cloreto de prata para evitar uma reação secundária do tiocianato com o precipitado. A principal vantagem do método de Volhard é sua aplicação em meio fortemente ácido, necessário para evitar a hidrólise dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Assim, não interferem os íons arseniato, fosfato, carbonato, oxalato, etc., cujos sais de prata são solúveis em meio ácido. Igualmente, não interferem os íons dos metais de transição a não ser os fortemente corados. Agentes oxidantes fortes reagem com o tiocianato.<sup>76</sup>

Outro método volumétrico utilizado para determinação de cloretos é o método de Fajans. Este método é parecido com o método de Mohr, porém, ao invés de fazer uso de um segundo reagente precipitante como indicador, utiliza a fluoresceína como indicador de adsorção. Enquanto houver cloretos livres na solução de amostra, os cloretos estarão em torno do precipitado de cloreto de prata e impedirão a adsorção do indicador, mantendo sua coloração inicial. No ponto de equivalência, após a precipitação total do cloreto, e no menor excesso de íons prata, o indicador é adsorvido na superfície do precipitado e altera sua coloração. Por não ter "competição" entre os íons, como no caso do cloreto e do cromato, o método de Fajans é mais preciso que o método de Mohr.<sup>76-77</sup>

Para a determinação de sais em petróleos, na forma de NaCl, existem dois métodos oficiais recomendadas pela ASTM: ASTM D6470<sup>17</sup> e ASTM D3230.<sup>18</sup> A norma ASTM D6470 é a mais utilizada, onde é feita uma extração e quantificação por potenciometria do sal presente no óleo com solvente orgânico e água. Segundo essa norma, a faixa de quantificação esta entre 0,0005 a 0,15 % (m/m) ou 5 a 1500 mg.kg<sup>-1</sup> expresso em cloreto de sódio. Este método pode ser aplicado para petróleo, resíduos e óleo combustível. Neste método é utilizada uma massa de, aproximadamente, 40 g de petróleo previamente solubilizado com xileno. A mistura é aquecida em um balão e é feita a adição de álcool etílico ou isopropílico e acetona. A seguir, a mistura é aquecida até a ebulição e, após resfriamento, é feita a adição de água. Posteriormente, a solução é novamente aquecida por mais 15 minutos. Passado este tempo, ocorre a separação de fases, sendo a fase aquosa recolhida através de um dreno no balão de aquecimento.

Após a separação de fases, é retirada uma alíquota de 50 mL da fase aquosa e é feita a adição de HNO<sub>3</sub>. Posteriormente, a concentração de sais é determinada por titulação potenciométrica. O limite de detecção da técnica é de 2 mg.L<sup>-1</sup>. A eficiência na extração de sais por este método depende fortemente do grau de contato da água aquecida e solventes com a amostra, controle da voltagem (fervura) do balão extrator, tempo elevado de extração, requer múltiplas extrações para amostras com elevado teor de sais, apresenta baixa eficiência de extração para óleos muito viscosos e com elevada salinidade.

Esta norma foi modificada por Morigaki *et al.* (2010)<sup>19</sup> onde foi ampliado o tempo total de extração (preparação da amostra e extração) de sais para 85 minutos por amostra e aumentado o tamanho do balão de 500 mL para 2 litros. Apesar de aumentar a segurança e eficiência do processo, requer um maior tempo de extração, utiliza solventes tóxicos e apresenta dificuldades na extração de óleos pesados.

Outra norma recomendada é ASTM D3230<sup>18</sup> para a determinação de sais em petróleo cru mede a condutividade do óleo que está relacionada à presença de cloreto de sódio, magnésio e cálcio. Determina o teor de cloretos em petróleo bruto até 500 mg.kg<sup>-1</sup>. Como a condutividade é afetada pela temperatura, esta deve ser monitorada durante as medidas e deve estar a uma diferença, no máximo, de 3 °C da temperatura verificada durante a realização da curva de calibração. Nesta metodologia, é utilizado um volume de 10 mL de petróleo, previamente dissolvido em 15 mL de xileno, para a determinação da condutividade. Este método é fundamentado na técnica da condutividade iônica. É dependente da temperatura, viscosidade da solução, constante dielétrica do solvente, mobilidade dos íons e a existência de pontes de hidrogênio.

A determinação de cloreto orgânico em petróleo bruto, para concentrações superiores a 1 mg.kg<sup>-1</sup>, pode ser feita utilizando destilação para obtenção de nafta e posterior determinação de sais por microcoulometria. É feita a destilação do petróleo a 204 °C para a obtenção da nafta e esta é lavada, sucessivamente, para a remoção de cloreto orgânico (ASTM D5808).<sup>78</sup>

Para a determinação de sais em óleo lubrificante diesel e querosene pelo método da bomba de combustão (ASTM 5395)<sup>79</sup>, é utilizado Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como solução absorvedora, é recomendado o uso de outras normas onde a concentração é acima de 1000 mg.L<sup>-1</sup>.

Para a determinação de não-metais em amostras de petróleo e derivados, diversas técnicas analíticas podem ser empregadas, como ICP OES,<sup>80-83</sup> espectrometria de fluorescência de raios-X,<sup>84-85</sup> potenciometria<sup>17-19</sup>, titrimetria,<sup>76-77,86</sup> cromatografia de íons<sup>77</sup> e ICP-MS.<sup>87-88</sup>

Posteriormente, alguns pesquisadores estudaram a extração de sais em petróleos intermediários<sup>53</sup>, pesados<sup>13-14,90-91</sup> e extrapesados,<sup>16</sup> utilizando micro-ondas convencional.<sup>13-15,73</sup> Para digestão de amostras de petróleo bruto e no resíduo da destilação foi determinado o teor de cloreto<sup>11,15,73</sup> em petróleos pesados após o processo de piroidrólise.<sup>89</sup>

Santos (2009)<sup>16</sup> desenvolveu um procedimento para separação de emulsões de petróleo pesado e extrapesado com teor água e sais dissolvidos, utilizando radiação microondas em sistema fechado. A metodologia mostrou-se eficiente para remoção de sal e água apenas para valores inferiores a 500 mg.L<sup>-1</sup> e 1% (v/v), respectivamente.<sup>16</sup>

Moraes *et al.* (2010)<sup>91</sup> propôs uma metodologia para a extração de sais em petróleos pesados e extrapesados com uso da radiação micro-ondas em sistema fechado. 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 sais de emulsões reais de petróleo foi de, aproximadamente, 95%. Adicionalmente, a metodologia proposta foi comparada com o método oficial recomendado pela norma ASTM D6470<sup>17</sup> para a extração de sais, foi observado que o método proposto pelos autores apresentou vantagens em relação ao método convencional, principalmente devido ao menor tempo de análise e a utilização de apenas água como solvente de extração.<sup>91</sup>

Diehl *et al.* (2011)<sup>14</sup> 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 de Moraes *et al.* (2010).<sup>91</sup> 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 µg.g<sup>-1</sup>, 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.<sup>14</sup> 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.<sup>14</sup>

Doyle *et al.* (2011)<sup>85</sup> estudaram um método direto de determinação de cloretos por energia dispersiva de fluorescência de raios-X. Este método mostrou que a concentração aparente de cloreto depende do preparo da amostra desestabilização da emulsão A/O dentro da célula de medição, é dependente da pré-concentração da amostra, apresentou elevado limite de detecção (8,6 mg.kg<sup>-1</sup>) e quantificação (26 mg.kg<sup>-1</sup>).<sup>85</sup>

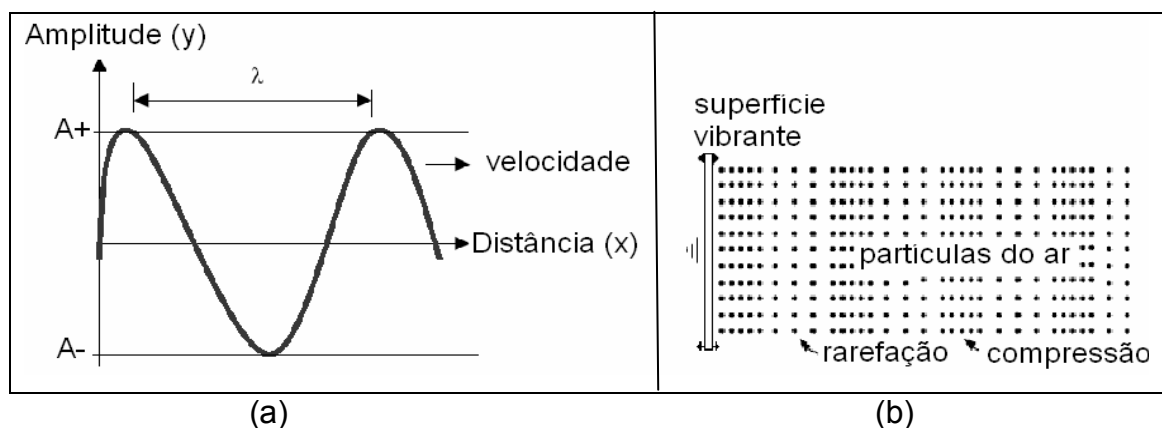
Recentemente Ferreira *et al.* (2012)<sup>73</sup> estudaram a desemulsificação de emulsões por micro-ondas sob efeito de desemulsificantes. O estudo avaliou o efeito da temperatura sobre o processo de desemulsificação e o envelhecimento das emulsões para os dois tipos de aquecimento por forno de microondas e convencional em petróleos e emulsões salinas. Verificou que a eficiência de separação da água é reduzida para ambos aquecimento microondas e convencional, constatou que quando a emulsão é submetido ao processo de envelhecimento o desempenho com a radiação de microondas é semelhante ao de aquecimento convencional. O efeito da concentração do desemulsificante no envelhecimento da emulsão não foi pronunciado.<sup>73</sup>

### **3.4 Fundamentos e aplicações da extração ultrassônica.**

A descrição física do ultrassom é feita em termos de fenômenos ondulatórios. Suas vantagens e limitações são itens muitos discutidos na atualidade. A necessidade de obter informação quantitativa do processo físico envolvido na propagação de onda mecânica para determinar propriedades do material em estudo trouxe o desenvolvimento de técnicas baseadas em modelos teóricos complexos sobre o comportamento de ondas ultrassônicas em diversos meios de propagação. Neste

trabalho, não foram considerados o processo físico envolvido na propagação de onda mecânica. A seguir será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre o fundamento da aplicação do ultrassom em procedimentos de extração que é baseado no conceito de se empregar uma energia externa que aumente a ação química de um solvente sobre um determinado líquido para remoção do soluto. Assim, a aplicação de ondas mecânicas, como as ultrassônicas, que se propagam em meios materiais, deve favorecer a interação do solvente sobre uma amostra líquida para remoção de sólido pela renovação das moléculas do solvente na interface líquido/líquido.<sup>26-93-94</sup>

Segundo Oliveira (2005)<sup>95</sup> quando se promove a deformação de certa região de um meio elástico, provoca-se uma perturbação que só se propaga em presença de um meio material, dando origem a ondas mecânicas. Como exemplo, tem-se as ondas sonoras, que necessitam de um meio material para se propagarem. As ondas sonoras propagam-se nos sólidos, líquido e gases, sendo fundamentais para o estudo do ultrassom. Quanto ao sentido da vibração, as ondas classificam-se em: transversais, as partículas vibram em direção perpendicular à direção de propagação da onda. É o caso do movimento das cordas do violão e longitudinais, as partículas vibram na mesma direção da propagação da onda.<sup>95</sup> As principais características físicas das ondas sonoras são comprimento de onda, frequência, período, amplitude e velocidade (**Figura 2**).



**Figura 2.** Principais características físicas das ondas sonoras: (a) transversais e (b) longitudinais.<sup>28</sup>

Para o tratamento de amostras, a faixa de frequência das ondas ultrassônicas está entre 20 kHz e 100 kHz. Esta região, denominada de faixa de baixa frequência e alta potência proporciona a formação de pequenas bolhas de cavitação quando a onda atravessa um meio líquido. As bolhas de cavitação se desenvolvem durante as fases de compressão e rarefação da onda ultrassônica. Durante a fase de rarefação uma fração dos gases presentes no líquido é absorvida pela bolha de cavitação, e nos ciclos consecutivos de compressão e rarefação, a bolha tem seu diâmetro modificado até atingir um diâmetro crítico, acima do qual ocorre sua implosão. Este tamanho crítico é determinado pela frequência do ultrassom (e.g.  $\approx 170\mu\text{m}$  a 20 kHz).

96

Quando líquidos são submetidos às ondas ultrassônicas, estas produzem intensas e sucessivas ondas de compressão e rarefação no meio, no qual, a depender da viscosidade, pode ocorrer o surgimento de cavidades de dimensões microscópicas durante uma fase de rarefação. A ocorrência de gases e vapores no meio irradiado faz com que moléculas dos gases e vapores migrem para o interior das cavidades. Nos sucessivos ciclos de compressão e rarefação as dimensões da cavidade vão aumentando, até que seja atingido um diâmetro crítico, quando esta finalmente sofre colapso. <sup>24-27,94</sup>

Estas ondas mecânicas criam uma única vibração que causa uma variação na pressão do líquido. O estudo de ultrassom pode ser dividido em duas principais áreas: alta potência e baixa potência. As ondas ultrassônicas de alta potência (menores que  $1 \text{ W.cm}^{-2}$  a milhares de  $\text{W.cm}^{-2}$ ) causam mudança física e química permanentemente, porque produzem cavitação e micro fluxos nos líquidos, aquecimento e ruptura nos sólidos e instabilidade na superfície da interface de sistemas líquido – líquido e líquido gás. São caracterizadas pelas altas frequências, deslocamento pequeno, velocidade moderada e alta aceleração e propagação é um líquido. <sup>28-29,97</sup>

Nas ondas ultrassônicas de baixa potência, mas com frequência maior que 20 kHz e baixa amplitude de propagação, são estudados o efeito do meio sobre a onda. Amplamente utilizado na engenharia e medicina em diagnósticos. <sup>24-25,98-99</sup>

Nos laboratórios de química e biologia, são comumente empregados para a limpeza de materiais, especialmente vidrarias e vasilhames de amostragem, além de serem aplicados no preparo de amostras ou para rompimento de paredes celulares. Para esses fins, normalmente são empregados banhos de ultrassom, que podem ser caracterizados como vasos metálicos, no fundo dos quais são acoplados transdutores piezelétricos (normalmente cerâmicas) que oscilam em determinada frequência.<sup>28-29,99-100</sup>

### 3.4.1 Fatores que influenciam a cavitação

Segundo Mason e Lorimer (1988)<sup>26-27</sup> a inserção dos ultrassons na lista de fatores que aumentam a reatividade é devido às evidências acumuladas sobre os efeitos provocados por estas sondas em sistemas químicos. A principal causa desses efeitos é a cavitação que pode ser considerada como o ciclo de formação, crescimento e colapso de bolhas micrométricas durante a sonicação. O crescimento das bolhas e o colapso são dependentes do meio. Com os colapsos das bolhas de cavitação ocorre a liberação de grande quantidade de energia para o meio, proporcionando na microrregião onde ocorreu colapso, aumento da temperatura da ordem de alguns milhares de graus centígrados e da pressão para centenas de atmosferas.<sup>26-27</sup> As diferenças nas condições de irradiação tais como frequência, solventes, pressão de vapor do sistema, intensidade e pressão hidrostática, são parâmetros que afetam os diferentes estágios da cavitação acústica.<sup>97-98</sup> A medida que aumenta a frequência diminui a cavitação. A explicação se deve a diminuição do ciclo de compressão e de rarefação diminuem, dificultando o crescimento da bolha. Um aumento na intensidade da onda produz um aumento nos efeitos sonoquímicos.<sup>99</sup> Para solventes com alta pressão de vapor a cavitação diminui. Solventes de grande volatilidade apresentam uma grande quantidade de vapor no interior da bolha durante o período de expansão, ocasionando um amortecimento por ocasião do colapso da bolha e diminuído a intensidade das ondas de choque.<sup>100</sup>

Outro fator que pode influenciar na cavitação é a temperatura. O aumento da temperatura do meio provoca um aumento da cavitação, porém esse aumento passa por um máximo e começa a decrescer devido ao aumento do número de núcleos de

cavitação. Entretanto, com o aumento contínuo da temperatura a tensão superficial diminui, resultando em um aumento na pressão de vapor no interior das cavidades e amortecimento da onda de choque e a cavidade implode.<sup>101</sup>

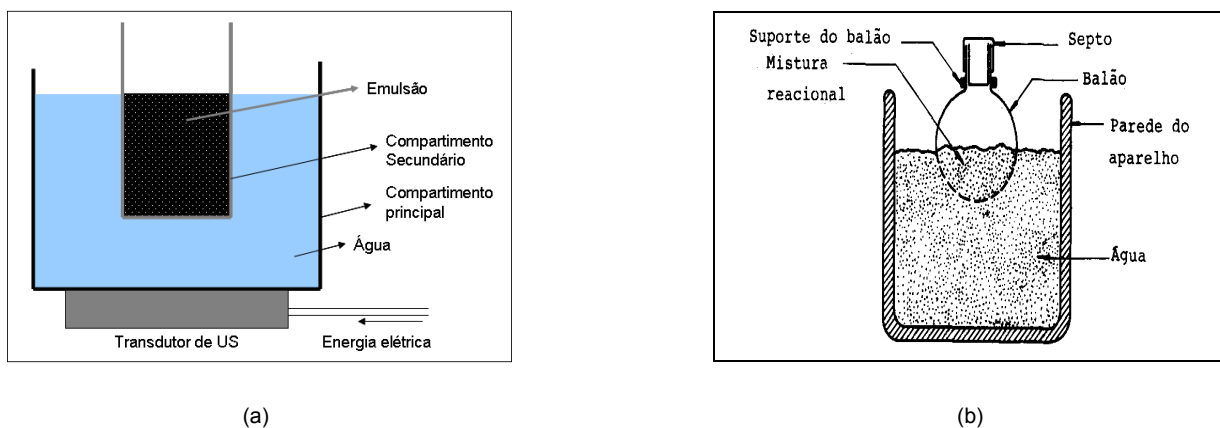
Segundo Korn<sup>28</sup> as moléculas de um líquido são mantidas juntas por força de interações intermoleculares, que acabam por determinar a tensão superficial do líquido. Para formar uma cavidade é preciso gerar, durante o ciclo de expansão das ondas sonora, uma grande pressão negativa, capaz de superar a tensão superficial do líquido. A magnitude da pressão negativa necessária depende do tipo e da pureza do líquido, explicação mais comumente usada está baseada na existência de partículas invisíveis ou bolhas de gás, que enfraquecem as forças intermoleculares, possibilitando a criação da bolha. Em certos casos, as ondas ultrassônicas sustentam uma bolha, que simplesmente oscilará em tamanho. Em outros casos, o tamanho médio da bolha crescerá. O crescimento da cavidade depende da intensidade das ondas ultrassônicas.

### **3.5 Equipamentos de ultrassom.**

#### **3.5.1 Banho de ultrassom**

Banhos ultrassônicos com vasos de capacidades variadas são comumente comercializados, sendo que além da capacidade do banho, a presença de temporizador, controladores de potência e de temperatura, bem como a presença de dreno, são componentes diferenciadores desses instrumentos. A parte básica de banhos de ultrassom é o transdutor ou vibrador. Transdutores ultrassônicos são equipamentos capazes de converter energia mecânica ou elétrica em som de alta frequência. O banho de ultrassom é um gerador de ondas ultrassônicas porque apresenta um transdutor piezoelétrico preso no fundo da cuba e a energia ultrassônica é transmitida através do líquido, usualmente, a água (**Figura 3**). O transdutor piezoelétrico é um material (cristal ou cerâmico) que recebe o efeito piezoelétrico através de polarização.<sup>101-102</sup> A energia é irradiada verticalmente pelas ondas sonoras geradas na base do banho e transmitidas através das paredes do

frasco com a amostra.<sup>103</sup> Apresenta como vantagem uma melhor distribuição de energia pelas paredes do vaso de reação e o fato de não depender de adaptação para o frasco reacional. Apresenta como desvantagem o fato de que a quantidade de energia fornecida para o frasco reacional não é facilmente quantificável, porque depende do tamanho do banho, do tipo de recipiente, da espessura das paredes do recipiente e a posição do frasco da reação do banho.<sup>24, 99</sup>



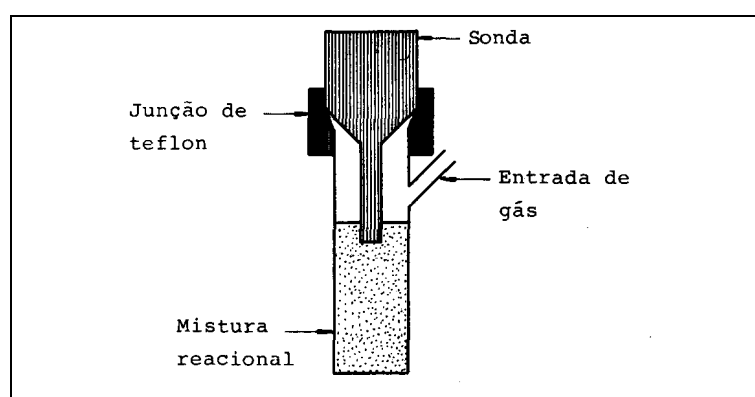
**Figura 3.** (a) Diagrama simplificado do banho de ultrassom com sistema de extração de sais com  
(b) Figura do sistema empregando água como meio intermediário de transferência de energia.<sup>29</sup>

### 3.5.2 Sonda de ultrassom

Para procedimentos de extrações assistidas por ondas ultrassônicas, empregando banhos, os controles da temperatura de reação, da potência do ultrassom e do intervalo de tempo de sonicação são fundamentais para que os resultados reprodutíveis possam vir a serem obtidos.<sup>29-30</sup>

Para aplicação direta de ondas ultrassônicas usualmente é utilizada sonda ultrassônica. A fonte de energia ultrassônica é uma placa de cerâmica piezoeletrica disposta entre duas placas metálicas. A sonda ultrassônica (**Figura 4**) pode ser imersa em soluções, acoplada a reatores ou a um conjunto de peneiras para a separação de partículas. Da mesma forma que os banhos, diferentes fabricantes produzem os processadores com características diversas, variando a frequência (normalmente 20 kHz), as formas de aplicação (contínua ou pulsada), os diâmetros

da sonda de imersão, acoplados ou não a reatores, e a presença de temporizador. Normalmente é utilizada em laboratório de microbiologia para rompimento de células. A sonda apresenta vantagens como potência totalmente disponível (não há transferência da irradiação ultrassônica pelas paredes do vaso) e a possibilidade de ser sintonizada para fornecer um bom desempenho a diferentes potências. Como desvantagem apresenta frequência fixa dificuldade de controle de temperatura em sistemas sem refrigeração, espécies radicalares podem ser geradas na ponta da sonda e a erosão da ponta pode contaminar o meio reacional.<sup>29</sup>



**Figura 4.** Sonda ultrassônica sendo aplicada em um meio reacional.<sup>29</sup>

### 3.6. Emprego do US no processo de Extração

A extração líquido-líquido, também conhecida como extração por solvente ou partição, é um método utilizado para separar um componente ou componentes específicos de uma mistura de líquidos baseado em suas diferentes solubilidades em dois líquidos diferentes imiscíveis, normalmente água e um solvente orgânico.<sup>105</sup> É um processo de separação que objetiva a extração de uma substância de uma fase líquida em outra fase líquida.<sup>104,106</sup> Na extração por solvente, dois líquidos imiscíveis são agitados juntos. Os solutos mais polares dissolvem-se preferencialmente no solvente mais polar, e os solutos menos polares no solvente menos polar.<sup>77,86</sup>

A extração se torna uma ferramenta útil na separação de compostos orgânicos se forem escolhidos os solventes de extração adequados. Os dois solventes devem ser

imiscíveis, e devem formar duas fases ou camadas separadas, para que esse procedimento funcione. Na prática (**Tabela 3**), normalmente uma das fases é a água ou uma solução aquosa e a outra um solvente orgânico que é imiscível com a água. As extrações com água são utilizadas para remover materiais altamente polares como sais inorgânicos, ácidos ou bases fortes. Muitos compostos orgânicos contendo menos que cinco carbonos são solúveis em água.<sup>86</sup>

No preparo de amostras para extração líquido – líquido e líquido sólido, incluindo dissolução total e extração de espécies orgânicas e inorgânicas utilizando ondas ultrassônica foram encontrados vários estudos na literatura onde podemos citar: extração de metais em tecidos vegetais<sup>26</sup>, extração de princípios ativos em ervas<sup>108</sup>, extração de fenóis em amostras de águas<sup>122</sup>, corantes em efluentes industriais<sup>123</sup> e hidrocarbonetos voláteis.<sup>124</sup>

**Tabela 3.** Solventes utilizados na extração líquido – líquido<sup>77</sup>

Fase Aquosa	Fase Orgânica
Água pura	Solventes clorados
Solução ácida (pH 0 – 6)	Diclorometano
Solução básica (pH 8-14)	Clorofórmio
Força iônica elevada ( <i>salting out</i> )	Hidrocarbonetos
Agentes complexantes	Alifáticos: C <sub>5</sub> (pentano) e superiores
Reagentes para pares iônicos	Aromáticos: tolueno e xilenos
Agentes complexantes quirais	Alcoóis: C <sub>6</sub> e superiores são imiscíveis com água.
	Ésteres. Cetonas: C <sub>6</sub> e superiores.
	Éteres: dietil-éter e superiores

Na área de interesse da química, o ultrassom de alta potência é o mais usado, pois pode produzir cavitação e/ou formação de microfluxos em líquidos, aquecimento e ruptura de sólidos, além de conferir instabilidade nas interfaces líquido - vapor, líquido - líquido e líquido - sólido.<sup>106, 125-126</sup>

A eficiência de extração líquido - líquido e líquido - sólido tem sido citada como igual ou melhor do que a obtida por outras técnicas convencionais de extração.<sup>100-101,108</sup> A extração por ultrassom apresenta ainda como vantagem a alta reprodutibilidade da

técnica, a possibilidade de utilização vários tipos de amostra, a rapidez no processamento e o baixo custo.<sup>106,126</sup>

Até o presente momento, não foram identificados na literatura equipamentos e metodologias em sistemas de US de baixa frequência e que abrangessem simultaneamente as seguintes características: capacidade de promover a extração de cloretos em diferentes petróleos; capacidade de extração sem o uso de solventes orgânicos; equipamentos de US modificados convencionalmente empregados em laboratório para limpeza de peças e outras finalidades para aplicação da metodologia e dispositivos de vidros desenvolvidos para extração de cloretos.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Equipamentos

O procedimento de extração de cloretos em petróleo foi feito em um banho ultrassônico modelo LS-16 DA, NCM 8979-8991, fabricante Embrasol ([www.embrasol.com.br](http://www.embrasol.com.br)) equipado com frascos de extração desenvolvidos para esta metodologia. O mesmo equipamento também foi utilizado para extração de sais com solventes e sem solventes.

Para homogeneização das amostras foi utilizado uma estufa de aquecimento com homogeneização orbital, modelo LDC/406 NDE fabricante nova Ética e banho térmico Durbinoff com plataforma de movimento orbital, modelo NT 230, fabricante Nova Técnica.

A pesagem das amostras foi realizada em uma balança analítica, precisão 0,1 mg, fabricante Sartorius, modelo ED224S, NCM:8423.81.90.

Para procedimento de homogeneização e preparo das amostras sintéticas foi utilizado um agitador mecânico modelo Polytron Pt 10-35 GT, 50 – 60 Hz, 220 V, Fabricante Kinemática Ag ([http://www. Kinemática.ch](http://www.Kinemática.ch), Suíça).

A determinação da distribuição do tamanho de gotas (DTG) nas emulsões foi feito no equipamento Mastersizer, fabricante Malvern, modelo Micro Plus 5000. Este equipamento emprega técnica da difração do laser para medição da DTG e possui capacidade para caracterização de tamanhos no intervalo de 0,3 a 300  $\mu\text{m}$ . A DTG média D(4,3) das gotas na emulsão foi mantida menor que 10  $\mu\text{m}$ .

O preparo da amostra foi realizado na emulsão de petróleo *in natura*. Inicialmente foi separada a água livre (água não emulsionada no óleo) por separação gravitacional e em seguida, na fase óleo, foi determinado o teor de água e sedimentos (BSW) utilizando uma centrífuga, fabricante Nova técnica, com aquecimento 60 ( $\pm 3$ ) °C,

velocidade controlada de 1600 rpm e tubos de BSW calibrados RBC (Hexolab, Brasil) de acordo com método ASTM D4007.<sup>127</sup>

Também foi determinado o teor de água no óleo por titulação Karl Fisher, através do uso de um titulador automático (modelo 836 Titrand, Metrohm, <http://www.metrohm.com>, Suíça), equipado com um eletrodo de platina (modelo 8.109.1306, Metrohm) e módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm) de acordo com a norma ASTM D4377.<sup>128</sup>

Para quantificação de cloretos foi feita pela técnica potenciométrica, segundo a norma ASTM D6470.<sup>17</sup> Foi utilizado um titulador potenciométrico, digital (modelo 907, Titrand, Metrohm, <http://www.metrohm.com>, Suíça), equipado com um eletrodo de referência Ag/AgCl (modelo 60450.100 Metrohm) previamente capeado com sulfeto de sódio e um eletrodo de platina (Metrohm) com módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm). Resolução de leitura: pH: 0,001; mV: 0,1; T: 0,1°C, 220 Volts.

#### **4.1.1 Banho de ultrassom**

Para realizar a extração de cloretos em petróleos foi utilizado um banho de US modificado a partir de um banho comercial. A modificação consistiu na adaptação do banho para recebimento de quatro dispositivos (frasco de extração e condensador de gases) (**Figura 5**). O equipamento consiste em um banho com cuba de aquecimento com capacidade de 16,4 litros, dimensões internas “295 a 300” x “322 a 380” x “200 a 300” mm, em aço inox tipo Aisi 304=18Cr8Ni, com cesto interno em aço inoxidável 430 nas dimensões internas “263 a 300” x “290 a 350” x “160 a 200” mm, frequência de 10 a 50 kHz e potência de 300 a 600 Watts, intensidade de radiação 0,10 a 0,30 W. cm<sup>-2</sup>, com sistema de aquecimento com controlador digital até 90 (±5) °C, controle de tempo de 1 até 30 min e alimentação 220 V, 60Hz.



**Figura 5.** Sistema de US (banho de US modificado , frasco extrator e condensador de vapores) empregado para extração de sais em petróleos. **Fonte:** Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos – LabPetro UFES (**EM FASE DE PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE**)

#### **4.1.2 Teste da intensidade ultrassônica dentro da cuba do banho de US com papel alumínio**

Para avaliar as melhores condições operacionais do sistema (cuba, frasco de extração e condensador de gases) do banho de US (**Figura 6**). Foi determinada inicialmente a posição de maior efeito da onda dentro da cuba, a qual é necessária, pois a intensidade de cavitação varia com a profundidade e com a frequência dos aparelhos. Tal efeito foi verificado com folha de papel alumínio mergulhado dentro da cuba do banho de US (contendo algumas gotas de detergente para diminuir a tensão superficial do líquido) por um período de 3 minutos a 45 kHz de frequência ultrassônica.



**Figura 6.** Teste da intensidade ultrassônica com papel alumínio dentro da cuba do banho de US.

## 4.2 Reagentes

Os solventes utilizados (tolueno, álcool isopropílico, acetona e xileno) nas extrações de cloretos foram grau p.a, fabricante Vetec. (<http://www.vetecquimica.com.br>).

A água utilizada foi destilada, deionizada em coluna de troca iônica e, adicionalmente, purificada em um sistema Milli-Q® (Millipore, <http://www.millipore.com>), com resistividade final de 18,2 MΩ.cm.

A descontaminação das vidrarias (cloretos) foi feita com uma solução de ácido nítrico 5% (v/v).

As soluções de referência foram feitas a partir de uma solução estoque de cloreto de sódio p.a (NaCl). O sal foi previamente seco em estufa a 150 °C por 4 h e foi dissolvido em água purificada. Posteriormente a solução foi diluída para obtenção de soluções intermediárias na faixa de concentração de 2 a 1000 mg.L<sup>-1</sup>.

A determinação do teor de cloretos nas amostras foi feita utilizando uma solução padrão de nitrato de prata 0,0100 mol.L<sup>-1</sup> que foi previamente padronizada com uma solução de referência de cloreto de sódio.

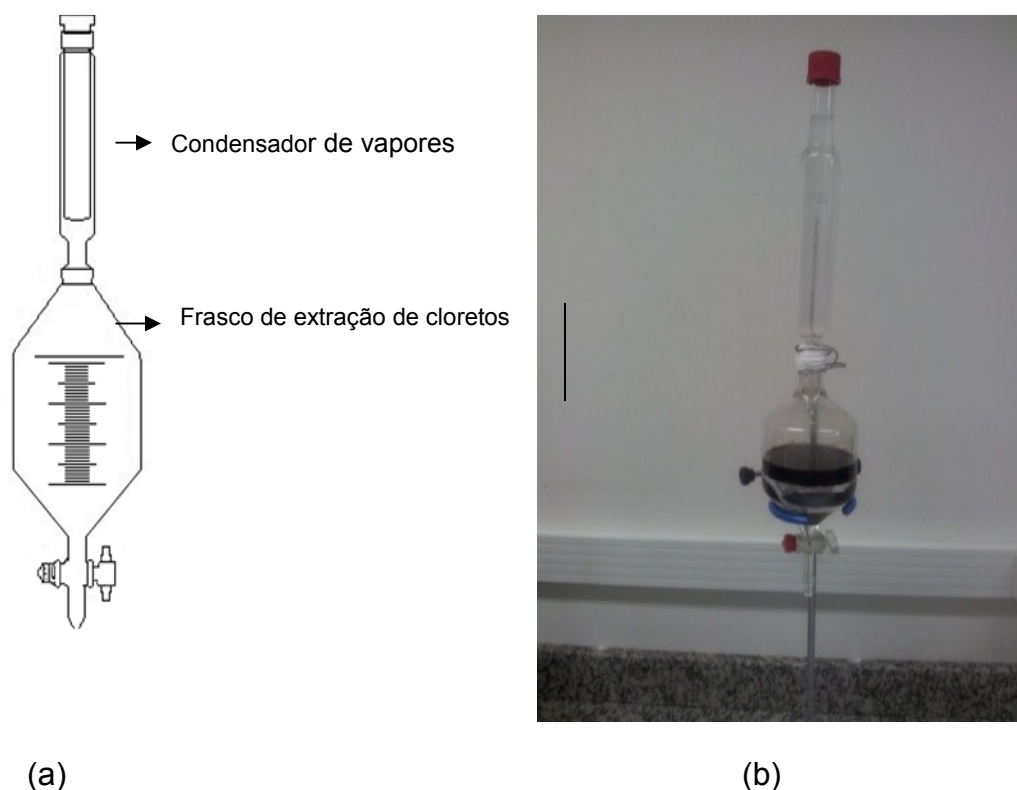
Para teste de solubilidade do petróleo com solventes para extração de água (extração líquido – líquido) foram utilizados: água deionizada (purificada em sistema Milli-Q®, água com desemulsificante comercial, querosene (marca BR), tolueno e xileno p.a.

Para extração de cloretos sem uso de solventes orgânicos, foi utilizada água deionizada em coluna de troca iônica e, adicionalmente, purificada em um sistema Milli-Q® e desemulsificante comercial previamente testado quanto a eficiência de quebra de emulsão A/O.

A extração de cloretos por US com água deionizada foi feita com 250 µL de desemulsificante D13 (Dissolvan 040, fabricante Clarint) previamente selecionado quanto à eficiência de extração de água no petróleo. Apresenta na composição resina polimérica condensada e solventes orgânicos (15 a 20% de xileno e 10 a 20% de etanol).

### **4.3 Vidrarias e acessórios**

Foram confeccionados dois dispositivos (vidrarias) para compor um sistema de extração de cloretos (**Figura 7**). O sistema de extração consiste em um banho ultrassom modificado, frascos de extração de cloretos e condensador de vapores. Os frascos de extração de cloretos foram confeccionados em vidro borossilicato, transparente, com capacidade volumétrica de 100 a 1000 mL, largura 5 a 15 cm, altura 10 a 20 cm, com abertura superior 24/40, com dreno e válvula na parte inferior de 2 a 4 mm. O condensador de vapores foi confeccionado em vidro borossilicato, transparente, altura de 20 a 50 cm, diâmetro (largura) externo 2 a 10 cm, com diâmetro interno do tubo de 1 a 6 cm, com abertura inferior 24/40 e abertura na parte superior 24/40 com tampa em vidro.



**Figura 7.** (a) Desenho do dispositivo de extração de cloretos (b) Foto do dispositivo de extração de cloretos. **Fonte:** Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos LabPetro-UFES (EM FASE DE PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE)

#### 4.3.1 Teste de descontaminação das vidrarias através do controle do branco

Após cada processo de extração de cloretos nas amostras de petróleo, foi feito um procedimento de descontaminação dos dispositivos (vidrarias) de extração de cloretos. A descontaminação foi feita em duas etapas: A primeira etapa consistiu em tratar o dispositivo de extração com água e tolueno na proporção 3:1 com aquecimento a  $85 (\pm 5) ^\circ\text{C}$  por 30 minutos para remoção dos resíduos orgânicos. A segunda etapa consistiu em tratar os dispositivos com solução de ácido nítrico 5% (v/v), aquecimento por 30 minutos para remoção de cloretos.

As vidrarias que compõem o dispositivo de extração de cloretos por US também foram descontaminadas em duas etapas de extração. Entretanto, foi aplicada a frequência de 45 kHz por 3 minutos com aquecimento de  $80 (\pm 5) ^\circ\text{C}$  em cada etapa de limpeza.

Todas as vidrarias (funil de filtração, béquer, bastão de vidro, balões volumétricos, frascos de armazenamento e pipetas) utilizadas na preparação e quantificação de cloretos foram mantidas permanentemente imersas em uma solução de ácido nítrico 5% (v/v). Sendo lavados com água deionizada antes do uso.

Para preparação do branco da solução tomou-se o cuidado de fazer a filtração da água e solventes com papel de filtro (filtração média, Vetec) previamente descontaminado com uma solução ácido nítrico 5% (v/v) por 20 minutos, em seguida, foi lavado com água deionizada (por imersão) e seco em estufa a 60 °C.

O teor de cloretos nos brancos foi quantificado por titulação potenciométrica

## **4.4 Amostras**

Para desenvolvimento do trabalho foram utilizadas amostras de petróleo *in natura* e também amostras desidratadas fortificadas com cloretos. Foram definidas duas faixas de concentrações de cloretos nas amostras: baixo (menor que 10 mg.kg<sup>-1</sup>) e alto (maior que 10 mg.kg<sup>-1</sup>) teor de cloretos, expresso em NaCl.

### **4.4.1 Caracterização das amostras**

#### **4.4.1.1 Amostra utilizada no planejamento fatorial**

Foi feito um planejamento fatorial com intuito de determinar as condições de máxima extração de cloretos e construção do modelo. Foi selecionado um petróleo pesado, designado petróleo **A**. A Tabela 4 apresenta a caracterização do petróleo utilizado.

**Tabela 4.** Caracterização das propriedades físico químicas do petróleo A

Propriedades	Resultados	Metodos
°API a 60 °F	16,8 ± 1	ASTM 1250 <sup>129</sup>
Densidade a 20°C (g cm <sup>-3</sup> )	0,9508 ± 0,0002	ISO 12185 <sup>130</sup>
Teor de água (% v/v)	0,54 ± 0,02	ASTM D4377 <sup>128</sup>
Teor de sais total (mg kg <sup>-1</sup> )	40,25 ± 0,98	ASTM D6470 <sup>17</sup>
Número de acidez total (mg.KOH g <sup>-1</sup> )	3,51 ± 0,11	ASTM D664 <sup>131</sup>
Enxofre total (% m/m)	0,6789 ± 0,0033	ASTM D4294 <sup>132</sup>
Ponto de Fluidez (°C)	-21 ± 6	ASTM D97 <sup>133</sup>
Viscosidade cinemática at 40 °C (cSt)	691,82 ± 6,72	ASTM D7042 <sup>134</sup>

#### 4.4.1.2 Amostras de petróleos utilizadas no teste de desempenho do desemulsificante na extração de água em petróleos.

Foi feito um teste de desempenho do desemulsificante na extração de água. Para isto, foram testados 13 desemulsificantes comerciais aplicados em 3 petróleos *in natura*, designados: B, C e D. A Tabela 5 apresenta a caracterização dos petróleos testados.

**Tabela 5.** Caracterização das propriedades físico químicas dos petróleos B, C e D

Propriedades	Petróleos			Métodos
	B	C	D	
°API a 60 °F	36,2 ± 1	29,0 ± 1	13,5 ± 1	ASTM D1250
Densidade a 20°C (g cm <sup>-3</sup> )	0,8389 ± 0,0002	0,8768 ± 0,0002	0,9722 ± 0,0002	ISO 12185
Teor de água (% v/v)	16, 51 ± 0, 23	15, 70 ± 0, 15	16, 10 ± 0, 10	ASTM D4377

#### 4.4.1.3 Amostra utilizada no teste de solubilidade de petróleos com solventes orgânicos

Foi verificada a eficiência de solubilidade do petróleo em solventes orgânicos para extração de água e sais. Para isto, foi utilizada uma amostra de petróleo pesado *in*

*natura* designada petróleo **E**. Foram testados os solventes puros (xileno, tolueno e querosene) e suas misturas com água. A Tabela 6 apresenta a caracterização do petróleo testado.

**Tabela 6.** Caracterização das propriedades físico químicas do petróleo **E**

Propriedades	Resultados	Metodos
°API a 60 °F	22,0 ± 1	ASTM 1250 <sup>129</sup>
Densidade a 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	0,9180 ± 0,0002	ISO 12185 <sup>130</sup>
Teor de água % (v/v)	20,05 ± 0,98	ASTM D4377 <sup>128</sup>
Teor de sais total (mg.kg <sup>-1</sup> )	1070 ± 15	ASTM D6470 <sup>17</sup>
Número de acidez total (mg.KOH g <sup>-1</sup> )	1,68 ± 0,20	ASTM D664 <sup>131</sup>
Enxofre total % (m/m)	0,4421 ± 0,0050	ASTM D4294 <sup>132</sup>
Ponto de Fluidez (°C)	-42 ± 6	ASTM D97 <sup>133</sup>
Viscosidade cinemática at 40 °C (cSt)	70,45 ± 3,46	ASTM D7042 <sup>134</sup>

#### 4.4.1.4 Amostras utilizadas no teste de recuperação de cloretos

A verificação de eficiência de extração de cloretos pelo método de US e ASTM D6470 foi feita em amostras de petróleos dessalgados (refino), designados **F** e **G**. Os petróleos dessalgados apresentaram teor de cloretos e água menor que 10 mg.kg expresso em NaCl e 0,5% (v/v) de água respectivamente. A Tabela 7 apresenta propriedades de caracterização dos petróleos **F** e **G** analisados.

**Tabela 7.** Caracterização das propriedades física químicas do petróleo **Fe G**

Propriedades	F	G	Métodos
°API a 60 °F	17,1 ± 1	28,2 ± 1	ASTM 1250 <sup>129</sup>
Densidade a 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	0,9486 ± 0,0002	0,8768 ± 0,0002	ISO 12185 <sup>130</sup>
Teor de água (% v/v)	0, 11 ± 0, 03	0, 11 ± 0, 011	ASTM D4377 <sup>128</sup>
Teor de sais total (mg.kg <sup>-1</sup> )	5,40 ± 0,11	4,05 ± 0,13	ASTM D6470 <sup>17</sup>

#### 4.4.1.5 Amostras utilizadas na avaliação dos métodos de extração de cloretos.

Para avaliar os métodos de extração de cloretos por US (com e sem uso de solventes) foram selecionadas 23 amostras de monitoramento *offshore* e *onshore* (°API 10 a 36) com teor de cloretos na faixa de 15 a 1019 mg.kg<sup>-1</sup> expresso em NaCl e teor de água na faixa de 0,5 a 6,0 % (v/v). O método de extração ASTM D6470 modificado foi utilizado como referência.

#### 4.4.1.6 Amostras utilizadas para avaliação da precisão dos métodos de extração de cloretos no programa interlaboratorial (CENPES)

Foi feita a avaliação da precisão das metodologias de extração de cloretos (US e ASTM D6470) pelo do Programa Interlaboratorial realizado pelo CENPES. Foram analisadas 23 amostras de petróleos dessalgados (API ~ 29 e com teor de sais menor que 10 mg.kg<sup>-1</sup> expresso em NaCl).

#### 4.4.2 Teste de homogeneidade das amostras A, B, C, D, F e G

Para manter a homogeneidade das amostras de petróleos analisados as amostras foram homogeneizadas em um agitador mecânico a 3000 rpm por 3 minutos. Em seguida, foi determinada na superfície meio e fundo a distribuição do tamanho de gotas (DTG) pela técnica de difração a laser. A DTG média D(4,3) das gotas foram mantidas menores que 10 µm conforme Tabela 8.

**Tabela 8.** Distribuição do diâmetro de gota média D(4,3) determinada por difração a laser

Am	°API	Rotação (rpm)	Tempo min	Teor de água % (m/m)
A	16,8	3000	3	0, 54
B	36,2	3000	3	16, 51
C	29,0	3000	3	15, 70
D	13,5	3000	3	16, 10
E	22,0	3000	3	20, 05
F	17,1	3000	3	20,00
G	28,0	3000	3	20,00

#### 4.5 Preparação das amostras fortificadas com cloretos com água de formação.

Para preparação das amostras sintéticas utilizadas no teste de recuperação de cloretos, foi utilizada uma amostra de água de formação de poço previamente caracterizada (**Tabela 9**) quanto ao teor de metais pela técnica de ICP OES no Laboratório de Química da UFSM.

O teor de cloretos na água de formação foi de 55.000,00 mg.L<sup>-1</sup> expresso em NaCl. Uma alíquota da água de formação foi diluída e preparada uma solução salina intermediária de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. Em seguida, alíquotas salinas da solução intermediária foram adicionadas ao óleo e homogeneizada a 3000 rpm por 3 minutos. Em cada alíquota foi analisado a DTG e tomou-se o cuidado em manter o diâmetro de gota médio menor que 10 µm conforme teste de homogeneidade conforme **item 4.4.2**.

**Tabela 9.** Resultados obtidos para determinações de metais por ICP OES na amostra de água de formação.

Metais	Água de Formação (mg.L <sup>-1</sup> )
<b>Ba</b>	125 ± 4
<b>Ca</b>	2787 ± 95
<b>Fe</b>	<0,1
<b>K</b>	959 ± 25
<b>Mg</b>	1025 ± 25
<b>Mn</b>	<0,1
<b>Na</b>	41473 ± 957
<b>Ni</b>	0,949 ± 0,026
<b>Sr</b>	381 ± 12
<b>V</b>	<0,1

A extração de cloretos por US nas alíquotas que foram adicionadas analitos foi feita sem uso de solventes (US/SV, água e desemulsificante) e também com água e solventes orgânicos (US/CS, xileno, álcool isopropílico e acetona).

#### 4.6 Procedimento de extração de cloretos segundo o método ASTM D6470 modificado UFES

Para determinação do teor de cloretos nas amostras de petróleos selecionadas foi utilizada a norma de referência ASTM D6470 modificada<sup>17</sup>. Esta norma faz extração de sais presente em petróleos e derivados em balões extratores aquecidos (**Figura 8**), em refluxo com solventes orgânicos e água. Neste método é utilizada uma massa de, aproximadamente, 40 g de petróleo previamente solubilizado com 70 mL de xileno, 25 mL de álcool etílico ou isopropílico e 15 mL de acetona. A mistura é aquecida em um balão extrator por 5 minutos até fervura e, após resfriamento, é feita a adição de água. Posteriormente, a solução é novamente aquecida por mais 30 minutos. Após 30 minutos, ocorre a separação de fases água – óleo. A fase aquosa é filtrada em papel de filtro tratado com solução de ácido nítrico 5% (v/v) para eliminação de alguma contaminação por cloretos. O extrato aquoso foi diretamente recolhido em um balão volumétrico de 200 mL. O teor de cloretos no extrato aquoso foi analisado em duplicata pela técnica potenciométrica, conforme ASTM D6470<sup>17</sup> e os resultados expressos na forma de  $\text{mg kg}^{-1}$  de NaCl.



**Figura 8.** Sistema de extração de sais segundo a norma ASTM D6470 modificada por Morigaki *et al.* (2010)<sup>18</sup>

**Fonte:** LabPetro Patente INPI nº025110000061

O tempo total de preparação da amostra e extração nos balões é de aproximadamente 85 minutos.

#### **4.7 Planejamento fatorial para determinação das condições de máxima extração de cloretos por US**

Para determinação das melhores condições experimentais de máxima extração de cloretos no petróleo por US, foi necessário a utilização de métodos de otimização. Para isto, foi elaborado um planejamento experimental com 11 experimentos com 9 níveis e 3 replicatas no ponto central, buscando um modelo quadrático (tipo estrela) como resposta<sup>135-137</sup>

Para a construção do modelo foi selecionada uma amostra de petróleo pesado (**A**) com teor de sais 40,25 ( $\pm 0,98$ ) mg.kg<sup>-1</sup> expresso em NaCl, caracterizado conforme **item 4.4.1.1**.

O variável tempo de irradiação ( $X_1$ ) e temperatura do banho ( $X_2$ ) foram padronizadas. Os dados das variáveis foram codificados (**Tabela 10**) e utilizados para realizar a regressão para obtenção do modelo matemático. A resposta (Y) corresponde ao teor de sal total extraído e quantificado pelo método potenciométrico. Foi realizada a ANOVA da regressão entre os valores experimentais previsto pelo modelo. Após a otimização das variáveis tempo e temperatura, condições de máxima extração de cloretos, foram aplicadas amostras. A extração de cloretos por US ocorreu com uso de solventes orgânicos.

**Tabela 10.** Variáveis e níveis utilizados (valores codificados entre parênteses) para planejamento experimental e as respostas obtidas para a extração de cloretos em petróleos.

Ensaio	Tempo (min) (X <sub>1</sub> )		Temperatura (°C) (X <sub>2</sub> )	
	Nor*	(min)	Nor*	(°C)
1	-1	7,19	-1	62,93
2	+1	17,81	-1	62,93
3	-1	7,19	+1	77,07
4	+1	10,81	+1	77,07
5	-	5,00	0	70,00
6	$+\sqrt{2}$	20,00	0	70,00
7	0	12,50	$-\sqrt{2}$	60,00
8	0	1,00	$+\sqrt{2}$	80,00
9	0	1,50	0	70,00
10	0	1,50	0	70,00
11	0	2,50	0	70,00

\*Valores normalizados

Para a construção do modelo de superfície resposta obtidos para a determinação do teor de cloretos por US, foram utilizadas as variáveis (tempo e temperatura) e número de níveis (**Tabela 10**). Estes dados foram analisados usando o *software* Matlab versão 7.4 (The Mathworks, Natick, USA). Dessa forma, foram ajustados a um modelo quadrático, cuja modelo para duas variáveis é mostrada na equação 2.

$$y(X_1, X_2) = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad (2)$$

Onde X<sub>1</sub>(tempo), X<sub>2</sub>(temperatura) correspondem às variáveis independentes codificadas e b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>11</sub>, b<sub>22</sub>, b<sub>12</sub> são as estimativas dos coeficientes do modelo. Os termos lineares b<sub>1</sub>X<sub>1</sub> e b<sub>2</sub>X<sub>2</sub> representam os efeitos principais, os termos quadráticos são responsáveis pelos efeitos da curvatura e o produto b<sub>12</sub>X<sub>1</sub>X<sub>2</sub> representa a interação entre duas variáveis.

#### 4.8 Avaliação do desempenho dos desemulsificantes comerciais

Para fazer a extração de sais por US com uso de água e desemulsificante foram testados 13 desemulsificantes comerciais quanto à eficiência de extração de água. Para isto, foram selecionados 3 tipos de petróleos designados: **B,C** e **D** caracterizados conforme **item 4.4.1.3**. As extrações de água foram realizadas em 5 temperaturas de 40 a 80 °C. O teste consistiu na adição de 250 µl de desemulsificante concentrado em 50 mL de petróleo (em duplicata) em tubo de BSW, graduado e com calibração RBC. Após homogeneização, a amostra foi aquecida em diferentes temperaturas em banho Maria por 15 minutos. Após esse tempo foi aplicado frequência ultrassônica 45 kHz por 1 minuto. Em seguida, foi anotado o volume (mL) de água extraída nos dois tubos. Para expressar o resultado em %, (v/v) os volumes extraídos em cada tubo foram considerados.

#### 4.9 Avaliação do desempenho dos solventes orgânicos

Para verificar a solubilidade do petróleo foi feito um teste por extração líquido - líquido com os seguintes solventes: água, água com 250 µL de desemulsificante comercial, xileno, xileno com água (50% v/v) tolueno, tolueno com água (50% v/v), querosene e querosene com água (50% v/v). Foi selecionada uma amostra de petróleo (**E**) caracterizada. O teor de cloretos na amostra foi quantificado pelo método ASTM D6470 modificado e o valor obtido foi de 1070 ( $\pm 15$ ) mg.kg<sup>-1</sup> expresso em NaCl, conforme caracterização da amostra **item 4.4.1.3**.

A homogeneização da amostra foi feita a 3000 rpm por 3 minutos para manter o diâmetro médio D(4,3) de gota menor que 10 µm conforme preparação da amostra **item 4.4.2**.

Para realização do teste foi tomada uma massa de 50g (em duplicata) de amostra em tubos de BSW graduado e submetida ao aquecimento por 10 minutos no banho de ultrassom. Após esse tempo, foi aplicado 45 kHz de frequência com potência de 300 W com intensidade de radiação 0,20 W.cm<sup>-2</sup> no tempo 1 minuto. Após 15

minutos de sedimentação gravitacional e separação das fases água – óleo foi anotado o volume de água e removido para quantificação de sais (**Figura 9**). A extração ocorreu em 3 etapas porque a amostra apresentou alto teor de cloretos (acima de  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  de NaCl) .Após remoção da fase aquosa, foi repetido o mesmo procedimento da primeira etapa de extração. Foi mantida a fase óleo dentro frasco de extração e foram adicionados novamente  $250 \mu\text{L}$  de um desemulsificante comercial e  $170 (\pm 1) \text{ mL}$  de água deionizada aquecida à temperatura de  $80 (\pm 5) ^\circ\text{C}$ . Foi tomado cuidado para não deixar passar a fase óleo durante a etapa de filtração. A concentração final de cloretos foi calculada como o somatório dos resultados das médias das extrações.



**Figura 9.** Foto de separação gravitacional água – óleo em tubo de BSW após teste de solubilidade do petróleo xileno e água. **Fonte:** Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos – LabPetro UFES

#### **4.10 Avaliação do desempenho de extração pelo teste de recuperação de cloretos**

Para avaliar a eficiência de extração de sais mediante a aplicação indireta de US de baixa frequência, foi realizado teste de recuperação em amostras de petróleos **F** ( $^\circ\text{API } 17,1$ ) e **G** ( $^\circ\text{API } 28,0$ ) conforme caracterização das amostras **item 3.1.4** O teor de cloretos nas amostras foi determinado pelo método ASTM D6470 modificado e os valores obtidos foram:  $4,05 (\pm 0,13)$  e  $79,82 (\pm 2,80) \text{ mg.kg}^{-1}$  de NaCl respectivamente. As amostras apresentaram inicialmente teor de água menor que  $0,5\%$  (v/v) determinadas pela técnica potenciométrica de Karl Fisher.

O procedimento de preparação da emulsão consistiu na incorporação de diferentes massas (g) de água de formação (solução intermediária) a fim de obter diferentes teores de sais em 40 g de petróleo. Após a agitação na estufa, a mistura foi submetida ao cisalhamento com agitador mecânico de alta potência por 3 minutos e rotação de 3000 rpm. Tomou-se o cuidado de manter a homogeneidade a amostra de maneira a apresentar uma distribuição de tamanho de gota com média  $D(4,3)$  menor que 10  $\mu\text{m}$  **conforme item 4.4.2**. Em seguida o procedimento extração de sais foi realizado segundo o fluxograma (**Figura 10**) **item 4.11**.

Foram mantidas as melhores condições de extração de cloretos obtidos pelo planejamento experimental **item 4.7**. Foi calculado o teor de sais para o cálculo do teste de recuperação em ambos os processos.

O teor de cloretos foi calculado conforme equação 3 para obter o percentual de recuperação obtidos pelos métodos de extração.

$$\text{Recuperação (\%)} \ 100 = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \quad (3)$$

onde:

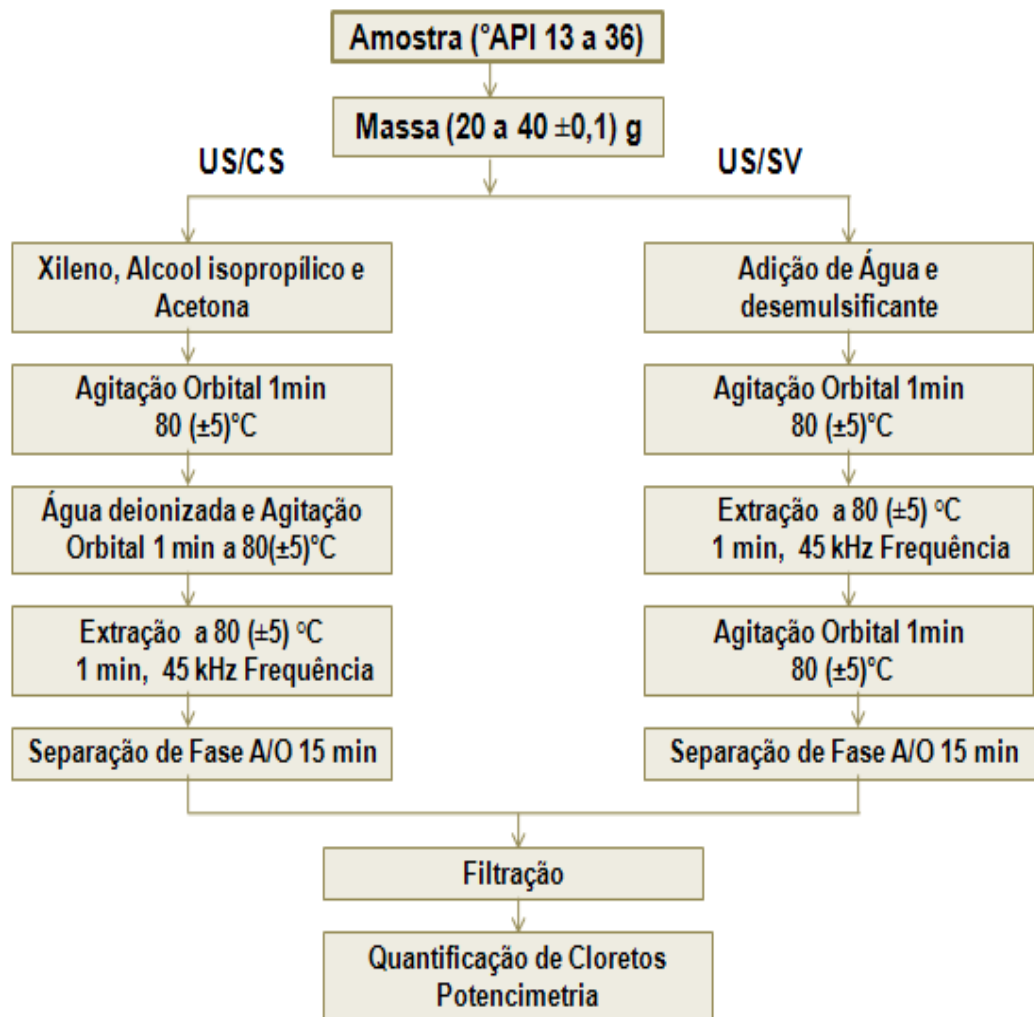
$C_1$ = concentração determinada na amostra adicionada,

$C_2$ = concentração determinada na amostra não adicionada,

$C_3$ = concentração adicionada.

#### **4.11 Procedimento de extração de cloretos por US**

A Figura 10 apresenta um fluxograma com procedimento de extração de cloretos por US com uso de solventes orgânicos (US/CS) e sem uso de solventes orgânicos (US/SV) nas amostras de petróleos.



**Figura 10** Fluxograma do processo de extração de cloretos pelo método US/SV (sem solventes orgânicos) e US/CS (com solventes orgânicos).

#### 4.11.1 Procedimento de extração de cloretos por US com uso de solventes orgânicos (US/CS)

A Extração de cloretos por US foi realizada com uso de água e solventes orgânicos (xileno, álcool isopropílico e acetona) conforme fluxograma apresentado no **item 4.11**

As amostras com baixos teores de cloretos (menor que  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  de NaCl) a extração ocorreu em uma única etapa.

O solvente aromático utilizado na extração foi o xileno com água deionizada, previamente testada quanto à eficiência de extração de sais e água em petróleo conforme **item 4.9**.

O procedimento consistiu em tomar a massa de 20 a 40,0 ( $\pm 0,1$ ) g de petróleo diretamente no frasco de extração. Foram adicionados 70 mL de xileno diretamente sobre a amostra. Posteriormente, foram adicionados 25 mL de isopropanol e 15 mL de acetona no frasco de extração. A mistura (amostra + solventes) foi mantida sob agitação orbital por 1 minuto e aquecida à temperatura de 80 ( $\pm 5$ ) °C. Foram adicionados 140 mL de água deionizada pré - aquecida a 90 ( $\pm 5$ ) °C e a mistura foi mantida sob agitação orbital por 1 minuto. O frasco de extração com a mistura foi acoplado a um condensador (com meio refrigerante de acetona e gelo) e foram colocados dentro de uma cuba no banho de US aquecida a 80 ( $\pm 5$ ) °C no tempo de 3 minutos. Foi aplicada a frequência de 45 kHz potência com 300 W e intensidade de radiação  $0,20 \text{ W.cm}^{-2}$  no tempo 1 minuto.

Foi necessário o tempo de 15 minutos até sedimentação e separação das fases água – óleo. O extrato aquoso foi filtrado em papel de filtro previamente tratado com solução de ácido nítrico 5% (v/v) para reduzir contaminação por cloretos. O extrato foi transferido e avolumado para um balão volumétrico de 200 mL. A quantificação de cloretos foi feita pela técnica potenciométrica, em duplicata, e os resultados expressos em  $\text{mg.kg}^{-1}$  de NaCl.

O tempo total de preparação da amostra e extração por US foi de aproximadamente 35 minutos.

Para petróleos com teores de cloretos maior que  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  de NaCl, a extração ocorreu em até 3 etapas. Foi repetido o mesmo procedimento da primeira etapa de extração. Para isto foi, mantida a fase óleo dentro frasco extrator e foi adicionada novamente a mesma quantidade de solventes e água deionizada. Foi tomado cuidado para não deixar passar a fase óleo durante a etapa de filtração. A concentração final de sais foi calculada como o somatório dos resultados das médias das extrações realizadas.

#### **4.11.2 Procedimento de extração de cloretos por US com água e desemulsificante (US/SV)**

A extração de cloretos por US foi realizada apenas com uso de água e desemulsificante comercial previamente testado quanto à eficiência de quebra de emulsão água – óleo conforme o fluxograma apresentado no **item 4.11**

Para as amostras com baixos teores de cloretos (menor que  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  de NaCl) a extração ocorreu em uma única etapa. O procedimento consistiu em tomar a massa de 20 a  $40,0 (\pm 0,1)$  g de petróleo diretamente no frasco de extração. Foram adicionados 250  $\mu\text{L}$  de um desemulsificante comercial, previamente selecionado quanto à eficiência de extração de água conforme **item 4.8** a 170 ( $\pm 1$ ) mL de água deionizada aquecida à temperatura de  $80 (\pm 5) ^\circ\text{C}$ . A mistura foi homogeneizada em um agitador orbital aquecido a temperatura de  $80 (\pm 5) ^\circ\text{C}$  por 3 minutos. O frasco de extração com a mistura foi acoplado a um condensador (com meio refrigerante de acetona e gelo) e foram colocados dentro de uma cuba no banho de US aquecida a  $80 (\pm 5) ^\circ\text{C}$  no tempo de 3 minutos. Foi aplicada a frequência de 45 kHz potência com 300 W e intensidade de radiação  $0,20 \text{ W.cm}^{-2}$  no tempo 1 minuto.

O tempo total de preparação da amostra e extração por US foi de aproximadamente 35 minutos.

Foi necessário o tempo de 15 minutos até sedimentação e separação das fases água – óleo. O extrato aquoso foi filtrado em papel de filtro previamente tratado com solução de ácido nítrico 5% (v/v) para eliminação de alguma contaminação por cloretos. O extrato foi transferido e avolumado para um balão volumétrico de 200 mL. A quantificação de cloretos foi feita pela técnica potenciométrica em duplicata, e os resultados expressos em  $\text{mg.kg}^{-1}$  de NaCl.

O tempo total de preparação da amostra e extração por US foi de aproximadamente 35 minutos.

#### **4.12 Avaliação da metodologia de extração de cloretos por US com amostras de monitoramento *offshore* e *onshore***

Para avaliar a metodologia de extração de cloretos por US foram selecionadas 23 amostras de monitoramento ( $^{\circ}$ API 10 a 36) *offshore* e *onshore*. Inicialmente, foi determinado o teor de cloretos segundo o método ASTM D6470<sup>23</sup> e o teor de água foi de determinado segundo o método ASTM 4377. Os teores de cloretos e água obtidos ficaram na faixa de 15 a 1070 mg.kg<sup>-1</sup> de NaCl e 0,5 a 6,0 % (v/v) respectivamente. Para uma melhor análise dos resultados as amostras foram divididas em duas faixas de concentrações de cloretos: 11 amostras com teor de cloretos na faixa de 15,80 a 24 mg.kg<sup>-1</sup>NaCl e 13 amostras com teor de cloretos na faixa de 83 a 1070 mg.kg<sup>-1</sup>NaCl.

As extrações de cloretos nas amostras foram realizadas por US/CS e US/SV conforme procedimentos **itens 4.11.1 e 4.11.2**.

O teor de cloretos nos extratos foi quantificado por potenciometria **item 4.14** e os resultados obtidos foram avaliados por regressão ortogonal.

#### **4.13 Avaliação da precisão das metodologias utilizadas no Programa Interlaboratorial**

Foi realizado um Programa Interlaboratorial organizado pelo CENPES para avaliar a precisão das metodologias de extração de cloretos utilizadas: Os métodos avaliados foram: ASTM D6470 (CENPES), ASTM D6470 modificada (UFES), micro-ondas (UFSM) e por US (UFES). Foram analisadas 23 amostras do refino ( $^{\circ}$ API ~ 29, dessalgadas) com baixo teor de cloretos (menor que 10 mg.kg<sup>-1</sup> Na Cl.). A quantificação de cloretos foi realizada por potenciometria.

Os resultados das extrações foram avaliados pelo CENPES. Adicionalmente, foi feita uma avaliação dos brancos (pelo CENPES) obtidos nos métodos de extração utilizados no programa.

#### **4.14 Quantificação de cloretos por potenciometria nos extratos aquosos**

A quantificação de cloretos, expressos em  $\text{mg.kg}^{-1}$  de NaCl, foram determinados por titulação potenciométrica. A solução titulante de nitrato de prata  $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$  foi padronizada semanalmente com sal padrão de cloreto de sódio previamente seco em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 4 horas.

O branco da titulação (dos reagentes) foi analisado diariamente pipetando-se 10,00 mL de uma solução padrão de cloreto de sódio  $0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$  contendo aproximadamente 0,50 g de nitrato de bário, 50 mL de água deionizada (volume equivalente à alíquota utilizada na titulação da amostra) e 90 mL de acetona. Em seguida, foi titulado com solução padrão de nitrato de prata  $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Para aumentar a sensibilidade do eletrodo para detecção de cloretos próximo ao valor do LD do método foi realizado procedimento de capeamento do eletrodo de prata com adição de 8 mL de uma solução de  $\text{Na}_2\text{S}$  1% (v/v) em 100 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1% (v/v) em isopropanol. A dosagem com  $\text{AgNO}_3$   $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$  no potenciômetro prosseguiu até um volume final de 10 mL, com uma taxa controlada de 1 mL por minuto. A variação de potencial ficou abaixo de 50 mV. Ao término do capeamento foi observado um anel escuro de sulfeto de prata acima do bulbo do eletrodo. O eletrodo foi lavado com água deionizada para retirar o excesso de sulfeto de prata. Para verificação da eficiência do capeamento, foi determinado o limite de detecção (LD) do método potenciométrico pela avaliação do branco na solução (apenas solventes e água deionizada).

A quantificação de cloretos nas amostras foi feita em duplicatas em alíquotas de 50 mL do extrato aquoso. Foi adicionado a alíquota 10 mL de solução padrão de cloreto de sódio  $0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$ , aproximadamente 0,5g de nitrato de bário e 90 mL de acetona. Foi homogeneizada por 3 minutos para total solubilização do nitrato de bário e em seguida a alíquota foi titulada (em duplicata) em um potenciômetro, com solução padrão de nitrato de prata  $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Para calcular a concentração de cloretos no branco da amostra ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) foi levado em consideração o mesmo cálculo utilizado segundo a norma ASTM D6470. O cálculo consiste na determinação da quantidade de cloretos encontrado na alíquota da amostra analisada, em  $\mu\text{mols}$ , segundo a equação 4, utilizando-se a

concentração da solução de nitrato de prata padronizada. Em seguida foi calculado a concentração de cloretos no branco da amostra segundo a equação 5.

$$A = \mu\text{mol}_{\text{NaCl}} = (V - V_b) \times C_{\text{AgNO}_3} \times 10^3 \quad (4)$$

Onde,

A = quantidade de cloretos encontrado no extrato aquoso da amostra,  $\mu\text{mol}$ .

C = concentração de solução padrão de nitrato de prata que foi  $0,0100\text{mol.L}^{-1}$ .

$V_b$  = Volume de solução padrão de nitrato de prata usado para titulação do branco utilizado na titulação, 50 mL.

V = Volume de solução padrão de nitrato de prata usado para o ponto final, mL.

$$C_{\text{NaCl}} (\text{mg kg}^{-1}) = \frac{A \times 58,44}{m \times P} \quad (5)$$

Onde,

A = quantidade de cloretos encontrado no extrato aquoso da amostra,  $\mu\text{mol}$ , segundo a equação 4,

m = massa da amostra, em gramas (40g).

P = razão entre volume da alíquota do extrato utilizado e o volume total do extrato (50/152) para álcool isopropílico.

#### **4.14.1 Determinação do Limite de detecção (LD) do método potenciométrico utilizado**

Foi determinado o limite de detecção do método potenciométrico para saber qual o menor valor de concentração de cloretos que pode ser detectado pelo potenciômetro. Segundo o método ASTM D6470 o LD é de 0,0002 % (m/m) ou  $2 \text{mg.kg}^{-1}$  de NaCl.

A determinação do limite de detecção foi baseada no documento do INMETRO DOQ-CGCRE-008<sup>138</sup> que consistiu na determinação do LD do branco da solução (apenas dos reagentes e água deionizada) com adição de uma quantidade mínima

mensurável do analito. Foi adicionado a 50 mL de água deionizada 10 mL de uma solução 0,0100 mol L<sup>-1</sup> de cloreto de sódio, aproximadamente 0,5g de nitrato de bário e 90 mL de acetona. Foi homogeneizado por 3 minutos para total solubilização do nitrato de bário, conforme determinação do método ASTM D6470. Em seguida, a alíquota foi titulada com solução padrão de nitrato de prata 0,0100 mol.L<sup>-1</sup> padronizada. Foram realizadas 10 análises do branco (em duplicata) e calculado o LD segundo a equação 6.

Para eliminação de uma possível interferência por cloretos, a mistura foi filtrada em papel de filtro (Vetec, filtração intermediária) previamente descontaminado com ácido nítrico 5% (v/v).

$$LD = \bar{X} + t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot s \quad (6)$$

Sendo:

$\bar{X}$  = média dos valores dos brancos da amostra;

$t$  é a distribuição de *student*, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança;

$s$  = desvio-padrão amostral dos brancos da amostra

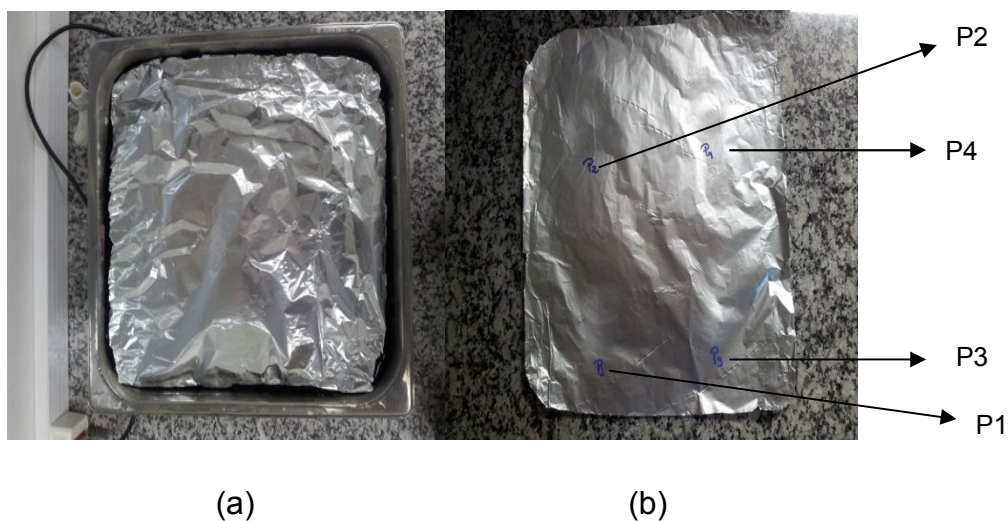
Para determinação do LD foram analisados os volumes (em mL) consumidos de nitrato de prata nas 10 alíquotas (em duplicata) do branco. Assim, foi obtido 10-1=9 graus de liberdade das matrizes dos brancos avaliados. O valor de  $t$  bilateral ( $t$  de *student*), para 95% de confiança foi de 2,262. Significa que o LD é igual a 2,262 vezes o desvio padrão amostral mais a média obtida nas medidas.

O LD determinado (em mL) foi aplicado, posteriormente nas equações 4 e 5 do **item 4.14** para obtenção do teor de cloretos (mg.kg<sup>-1</sup> de NaCl) referente á amostra. Para isso, foi considerada a massa inicial da amostra (40g), além do volume da alíquota titulada por potenciometria (50 mL) e do extrato aquoso obtido nas extrações (em torno de 152 mL).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Teste da intensidade ultrassônica dentro da cuba do banho US por erosão em papel alumínio

Para avaliar as melhores condições operacionais de irradiação ultrassônica foi determinada a posição de maior efeito da onda na cuba do banho, a qual é necessária, pois a intensidade de cavitação varia com a profundidade e com a frequência dos aparelhos.<sup>24</sup> A intensidade da onda ultrassônica foi verificada pelo diâmetro das perfurações ou desgastes provocados na folha de papel alumínio. Foi observado (**Figura 11ab**) que a distribuição das ondas dentro da cuba ocorreu sem perfuração, apenas com desgaste superficial distribuídos em 4 posições (pontos), designados como: P1- Frente, P2-Fundo, P3 Frente, P4-Fundo. Este resultado denota que as ondas ultra-sônicas chegaram em baixa intensidade até a superfície do banho. Este fato pode estar associado a modificação feita na profundidade cuba (16,4 litros, dimensões internas “295 a 300” x “322 a 380” x “200 a 300” mm). Considerando que o sistema de extração de sais fica mergulhado na metade cuba, este efeito de superfície não afetou as extrações de cloretos.



**Figura 11.** Teste da intensidade ultrassônica com papel alumínio dentro da cuba de US (a) papel alumínio durante aplicação das ondas ultrassônicas (b) papel alumínio após aplicação das ondas.

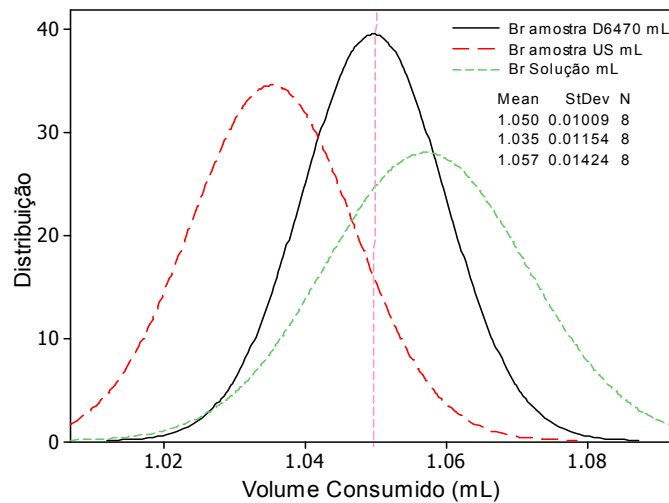
## 5.2 Teste de descontaminação das vidrarias através do controle do branco

Após o processo de descontaminação das vidrarias e também papel de filtro conforme **item 4.3.1**. Foram avaliados os seguintes brancos: da solução (sem passar pelo processo de extração), da extração pelo método ASTM D6470<sup>17</sup> modificado e por extração no US. Na Tabela 11 estão apresentados os resultados médios de 8 extrações que evidenciam que os valores dos brancos obtidos foram precisos.

A distribuição normal (**Figura 11**) demonstra que os resultados dos brancos avaliados após processo de descontaminação apresentaram desvios, entretanto, estão intercalados em um mesmo intervalo ao nível de confiança de 95%. O menor valor (médio) do branco foi evidenciado empregando a metodologia de US (1, 035 mg L<sup>-1</sup>) e o maior valor foi o branco da solução (1,057 mg L<sup>-1</sup>). Estes resultados demonstram que o procedimento de descontaminação das vidrarias em duas etapas e também do papel de filtro foi eficiente.

**Tabela 11.** Resultados da avaliação dos brancos após descontaminação das vidrarias e papel de filtro utilizadas no método ASTM D6470 e US

Branco			
Nº de medidas	Extração ASTM D6470 (mg.L <sup>-1</sup> NaCl)	Sem extração (Solução) (mg.L <sup>-1</sup> NaCl)	Extração US (mg.L <sup>-1</sup> NaCl)
1	1, 057 ± 0, 010	1, 046 ± 0, 023	1, 023 ± 0, 150
2	1, 043 ± 0, 014	1, 035 ± 0, 025	1, 034 ± 0, 013
3	1, 054 ± 0, 019	1, 065 ± 0, 016	1, 028 ± 0, 020
4	1, 067 ± 0, 020	1, 055 ± 0, 024	1, 046 ± 0, 012
5	1, 040 ± 0, 011	1, 050 ± 0, 023	1, 053 ± 0, 018
6	1, 039 ± 0, 015	1, 021 ± 0, 015	1, 056 ± 0, 024
7	1, 055 ± 0, 020	1, 045 ± 0, 017	1, 073 ± 0, 019
8	1, 041 ± 0, 016	1, 033 ± 0, 010	1, 077 ± 0, 017



**Figura 12.** Gráfico de distribuição normal dos brancos avaliados

### 5.3 Teste de homogeneidade das amostras

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados do teste homogeneidade das emulsões de diferentes tipos de petróleos analisados por difração a laser conforme **item 4.4.2**. Foi observado que se a taxa de rotação for mantida a 3000 rpm por 3 minutos durante a homogeneização da amostra, a DTG média, D(4,3), ficará abaixo 10  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 12.** Distribuição do diâmetro de gota média D(4,3) determinada por difração a laser nas amostras de petróleos.

Am	°API	Rotação (rpm)	Tempo min	Teor de água (% m/m)	Superfície D (4,3) $\mu\text{m}$	Meio D (4,3) $\mu\text{m}$	Fundo D (4,3) $\mu\text{m}$
<b>A</b>	16,8	3000	3	0,54	4,09	4,75	5,06
<b>B</b>	36,2	3000	3	16,51	8,10	8,85	9,10
<b>C</b>	29,0	3000	3	15,70	6,06	6,90	7,11
<b>D</b>	13,5	3000	3	16,10	3,10	3,63	4,00
<b>E</b>	22,0	3000	3	20,05	6,00	6,70	7,11
<b>F</b>	17,1	3000	3	20,00	4,89	5,10	5,90
<b>G</b>	28,0	3000	3	20,00	6,89	7,21	8,12

\*Superfície - alíquota da amostra foi coletada até 5 cm de profundidade.

\*\* Meio - alíquota da amostra foi coletada até 15 cm de profundidade.

\*\*\*Fundo - alíquota da amostra foi coletada até 20 cm de profundidade.

#### 5.4 Otimização para determinação das condições de máxima extração de cloretos por US

Foi realizado o planejamento experimental para a metodologia de extração de cloretos por US com uso de solventes utilizando um petróleo dessalgado com baixo teor de cloretos conforme **item 4.7**.

Os resultados com as respostas obtidas pelo modelo estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental (superfície resposta) e as respostas obtidas para a extração de cloretos em petróleos.

Ensaio	Tempo ( $X_1$ )		Temperatura ( $X_2$ )		Resultado (mg kg <sup>-1</sup> NaCl)
	Nor*	(min)	Nor*	(°C)	
1	-1	7,19	-1	62,93	10,08
2	+1	17,81	-1	62,93	24,05
3	-1	7,19	+1	80,07	32,18
4	+1	10,81	+1	77,07	37,20
5	$-\sqrt{2}$	5,00	0	70,00	20,792
6	$+\sqrt{2}$	20,00	0	70,00	30,25
7	0	12,50	$-\sqrt{2}$	60,00	14,37
8	0	1,00	$+\sqrt{2}$	80,00	38,88
9	0	1,50	0	70,00	24,46
10	0	1,50	0	70,00	24,67
11	0	2,50	0	70,00	25,84

\* *Dados normalizados*

As estimativas dos coeficientes do modelo (parâmetros b), seus respectivos erros padrão foram calculados a partir de ensaios repetidos em triplicata no ponto central, e o teste de significância ao nível de 95% de confiança, estão apresentados na Tabela 14. Os coeficientes obtidos pelo modelo quadrático o p-valor ficou abaixo de 5%, mostrando-se significativo ao nível de confiança de 95% todos os coeficientes.

**Tabela 14..** Estimativas do coeficiente de regressão com seus erros padrões.

	<b>Coeficientes</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>p-valor(<math>\alpha=0,05</math>)</b>
$b_0$	31,07	0,25	124,5	0,0000
$b_1$	5,16	0,15	33,71	0,0001
$b_2$	7,41	0,15	48,42	0,0004
$b_{11}$	-4,60	0,18	25,22	0,0020
$b_{22}$	-2,22	0,18	12,16	0,0069
$b_{12}$	1,19	0,22	5,49	0,0320

A partir dos coeficientes da Tabela 14 foi substituído na equação 7 conforme **item 4.7** do planejamento, que descreve o comportamento do modelo de extração de cloretos em petróleo em função das variáveis tempo e temperatura e foi obtido a equação 7 abaixo.

$$\hat{y} = 31,07 + 5,16 X_1 + 7,41 X_2 - 4,61 X_1^2 - 2,22 X_2^2 + 1,19 X_1 X_2 \quad (7)$$

(0,25)    (0,15)    (0,15)    (0,18)    (0,18)    (0,22)

A superfície de resposta descrita pelo modelo está apresentada na Figura 13, onde os pontos experimentais estão marcados em branco. A região de máxima eficiência na extração de cloretos no petróleo está representada em vermelho e compreende a região em altas temperaturas. Para determinar o máximo global do modelo, basta encontrar o gradiente.

$$\nabla y(X_1, X_2) = 0$$

Derivando teremos, a equação 7 teremos

$$\nabla y(X_1, X_2) = \begin{cases} \frac{\partial y}{\partial X_1} = b_1 + 2b_{11}X_1 + b_{12}X_2 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial X_2} = b_2 + 2b_{22}X_2 + b_{12}X_1 = 0 \end{cases} \quad (8)$$

A solução do sistema formado na Equação 6 representa o ponto de máximo global, ou seja, as condições experimentais de máxima extração de cloretos no petróleo.

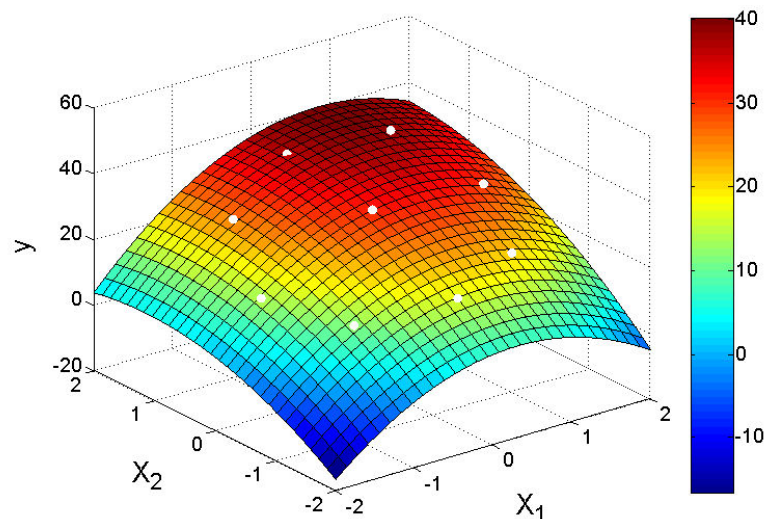
O ponto de máximo obtido matematicamente  $(X_1 \ X_2) = (0,80 \ 1,88)$ .

Transformando para as unidades de trabalho, tem-se:

(tempo e temperatura) = (1,08 min e 83,8°), o teor máximo de cloretos extraídos, expresso em NaCl, foi de:

$$\nabla y = 40,12 \text{ mg kg}^{-1} \text{NaCl.}$$

A resposta experimental obtida na extração de cloretos por US foi de 38,88 ( $\pm 1,26$ )  $\text{mg.kg}^{-1}$  de NaCl a temperatura de 80 °C, no tempo de extração de 1 minuto. Comparado ao resultado obtido pelo modelo com extração máxima de 40,12  $\text{mg.kg}^{-1}$  de NaCl a temperatura de 83,8°C no tempo de extração 1,08 minuto, o erro obtido foi de 3,1% que pode ser considerado satisfatório.



**Figura 13.** Gráfico de superfície de resposta descrita pela equação 8. As variáveis  $X_1$  e  $X_2$  representam os parâmetros tempo e temperatura, respectivamente, normalizados.

#### 5.4.1 ANOVA dos resultados obtidos na otimização da metodologia de extração de cloretos por US

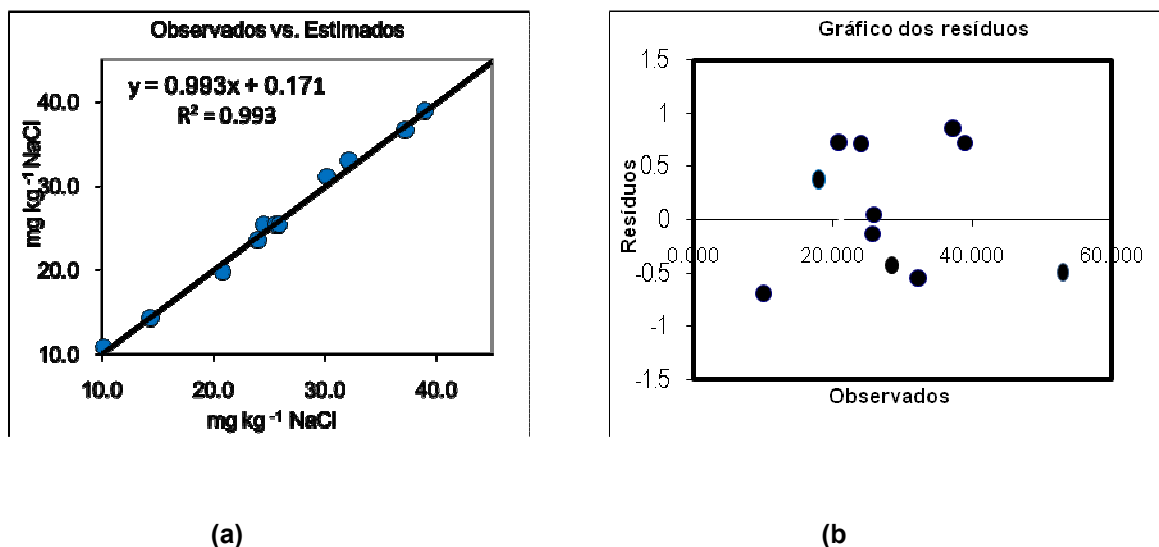
Para verificar o ajuste dos dados ao modelo proposto, foi feita a análise dos resíduos pela ANOVA. Os resultados da análise de variância dos resíduos da regressão, obtido pelo modelo quadrático em relação aos dados experimentais da extração de cloretos por US estão apresentados na Tabela 15. O valor de  $F_{\text{calc}}$  referente à

estatística F do modelo esta adequado com *p*-valor menor que 5%, sendo o ajuste quadrático aos dados experimentais significativos ao nível de 95% de confiança.

**Tabela 15.** ANOVA para o ajuste do modelo quadrático de extração de cloretos por US.

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	SG	<i>p</i>
<b>Regressão</b>	779,79	5	155,96	131,32	<b>SG</b>	2,68E-05
<b>Resíduos</b>	5,94	5	1,18			
<b>F. Ajuste</b>	5,56	3	1,85	9,92		0,092912
<b>Erro Puro</b>	0,37	2	0,19			
<b>Total</b>	785.73	10				
<b>% variação explicada</b>				<b>99,24</b>		
<b>% máx. de variação explicada</b>				<b>99,95</b>		

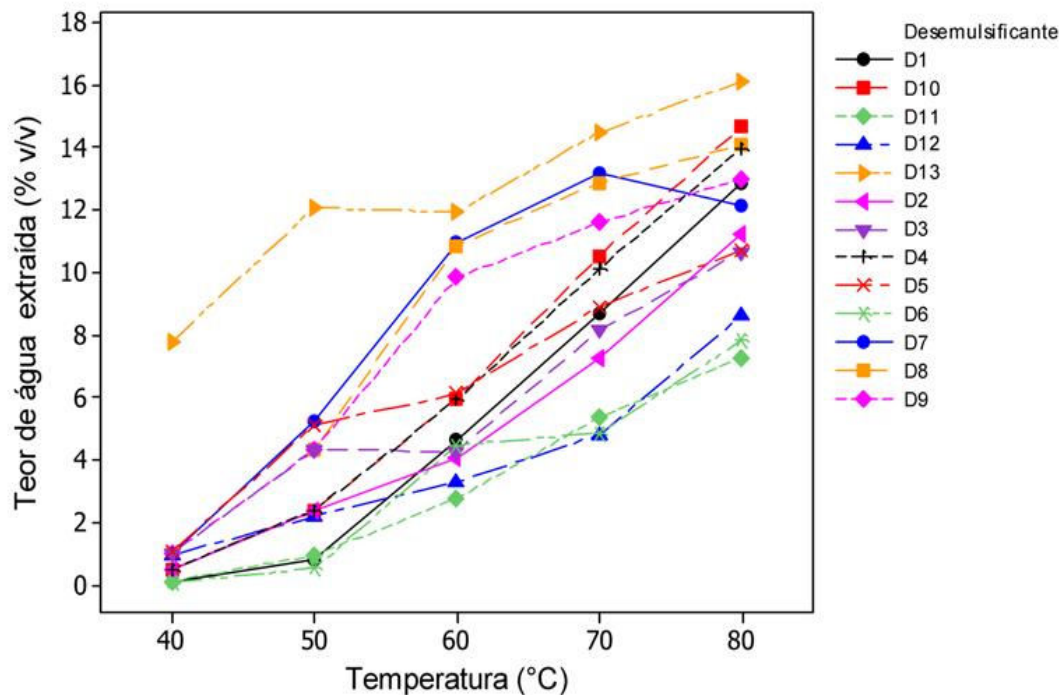
Foi observado uma relação linear entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pela equação 8 (**Figura14ab**).O gráfico dos resíduos não apresentou tendências, indicando seguirem uma distribuição aleatória segundo o modelo quadrático, isso confirma a inferência de homogeneidade da variância realizada no início do planejamento para fazer a triplicata apenas no ponto central do intervalo de estudo. O coeficiente de determinação foi mais um dos indicativos da adequação do modelo aos dados experimentais, sendo encontrado um valor para R<sup>2</sup> de 99,24% onde a variância máxima explicável é de 99,95% (**Tabela 15**).



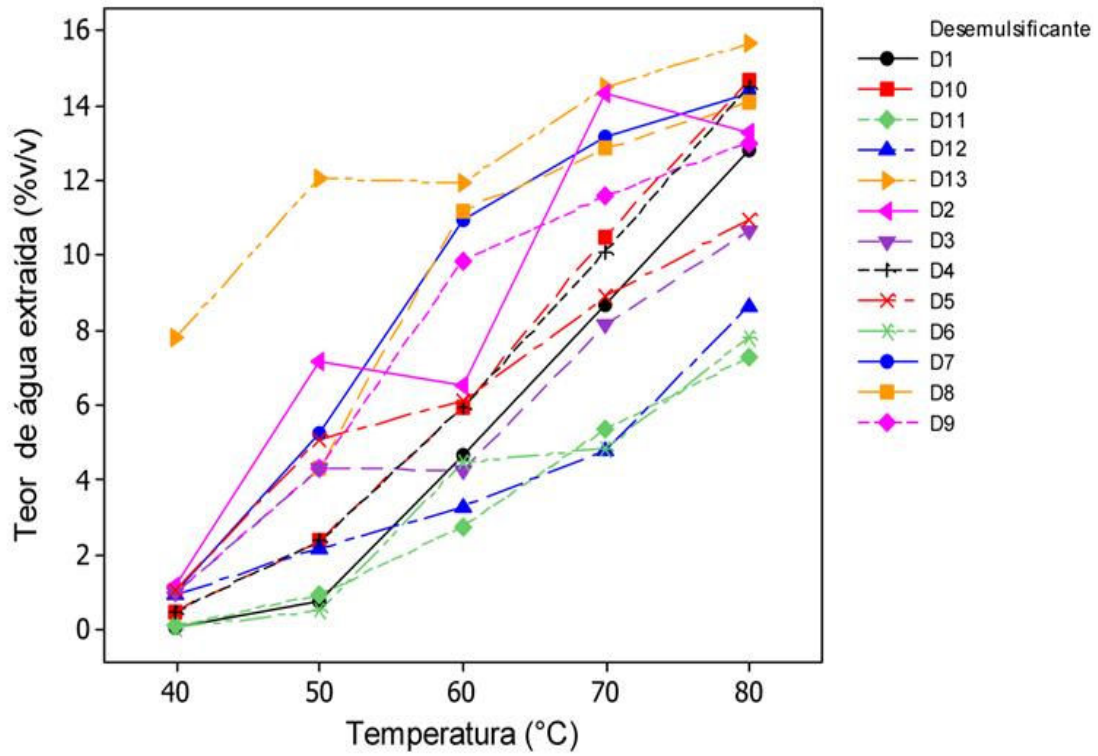
**Figura 14.** ANOVA para o ajuste do modelo quadrático de extração de cloretos por US

## 5.5 Seleção do desmulsificante através do desempenho de extração de água

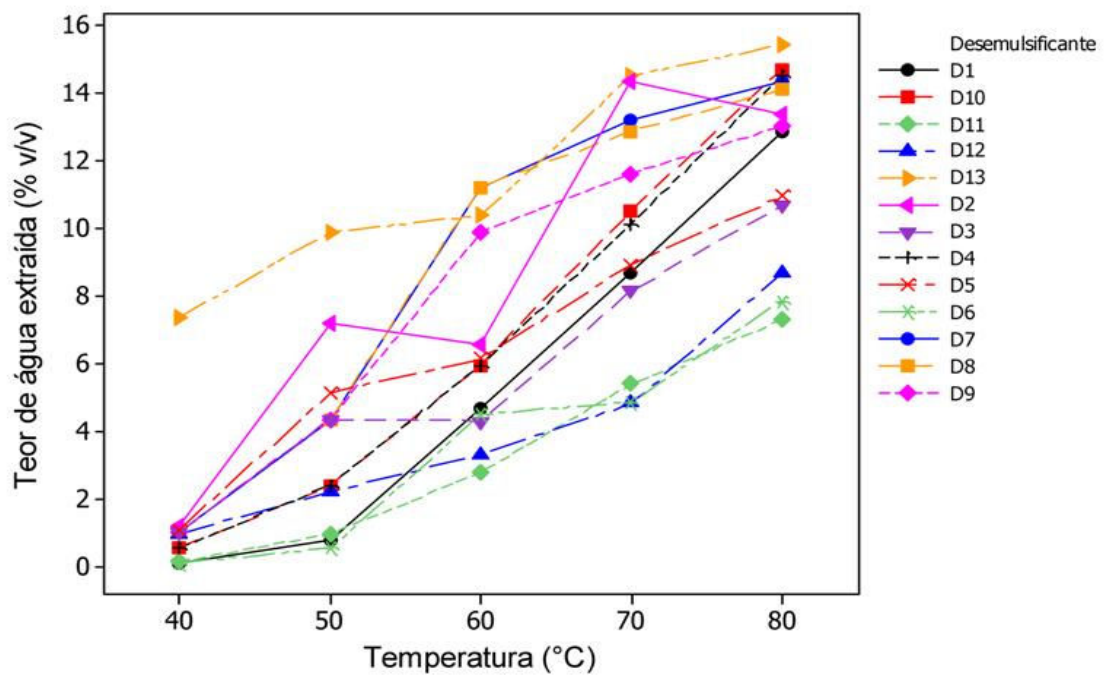
As Figuras 15, 16 e 17 mostram que os desmulsificantes (testados no **item 4.8**) apresentaram diferentes interações com as amostras de petróleos durante o processo de extração de água. O desmulsificante D13 apresentou melhor desempenho de extração de água, a 80 °C (temperatura de trabalho) nos três petróleos avaliados conforme **item 4.4.1.3**. Também se destacam os desmulsificantes D10, D8 e D7 apresentaram bom desempenho na extração de água. Foi observado que o desmulsificante D7 apresentou um comportamento diferente na extração de água no petróleo intermediário, ocorreu um decréscimo no desempenho na extração de água a partir de 70 °C.



**Figura 15.** Eficiência do desmulsificante em diferentes temperaturas para extração de água em emulsão de petróleo B (°API 36,2).



**Figura 16.** Eficiência de interação desemulsificante em diferentes temperaturas para extração de água em emulsão de petróleo **C** (°API 29,0).



**Figura 17.** Eficiência de interação desemulsificante em diferentes temperaturas para extração de água em emulsão de petróleo **D** (°API 13,5)

## 5.6 Teste de solubilidade do petróleo com diferentes solventes orgânicos utilizados no método por US

Para verificar o desempenho dos solventes orgânicos e suas combinações com água deionizada **conforme item 4.8**, foi selecionado um petróleo *in natura* ( $^{\circ}\text{API}$  22,0) com 20% (v/v) de água emulsionada e teor de sais de 1070 ( $\pm 15$ )  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  conforme caracterização da amostra **item 4.4.13**.

Os resultados de extração de água e cloretos obtidos pelo método por US estão apresentados na Tabela 16. Observa-se que os solventes puros tolueno e xileno (p.a) apresentaram uma boa eficiência de desidratação com 85 e 94% respectivamente, entretanto, com baixa eficiência de dessalgação 47,9 e 56,9 % respectivamente. Estes resultados podem ser explicados pela maior afinidade (coeficiente de solubilidade) dos solventes orgânicos aromáticos com o petróleo testado, diminuindo a viscosidade do meio facilitando a desidratação. Este efeito é aumentado na mistura água - xileno e água- tolueno, devido ao aumento da polaridade na fase inorgânica (com a água e os sais dissolvidos), provocando um aumento na eficiência de desidratação e dessalgação da amostra.

Destaca-se ainda o efeito da água com desemulficante na extração de água (95,0%) e cloretos (89,2%) respectivamente. Considerando que a desidratação/dessalgação ocorreu em apenas uma etapa, este resultado foi promissor.

O querosene apresentou baixa eficiência na desidratação e dessalgação. Este resultado pode estar relacionado com a sua baixa afinidade (solvente alifático) com o tipo de petróleo testado (petróleo pesado) devido a composição dos grupos aromáticos que são mais solúveis em solventes aromáticos.

**Tabela 16.** Eficiência do desemulsificante em diferentes temperaturas para extração de água em emulsão de petróleo, E (°API 13,5)

<b>Solventes</b>	<b>Teor de água (mL)</b>	<b>% de água extraída</b>	<b>Teor de cloretos (mg .kg<sup>-1</sup>NaCl)</b>	<b>% de cloretos extraído</b>
Água deionizada	8,10 ± 0,68	41,0	320,06 ± 10,04	29,9
Água e desemulsificante	19,00 ± 1,11	95,0	955,10 ± 26,13	89,2
Querosene	13,60 ± 0,89	67,0	201,09 ± 13,12	18,8
Querosene e água	14,30 ± 1,20	71,5	420,05 ± 17,07	39,3
Tolueno	17,00 ± 1,05	85,0	513,23 ± 24,45	47,9
Tolueno e água	18,00 ± 1,10	90,0	880,43 ± 12,24	82,2
Xileno	17,20 ± 1,21	88,5	609,16 ± 28,03	86,9
Xileno e água	18,80 ± 1,02	94,0	910,34 ± 21,22	85,0

### **5.7 Teste de recuperação de extração de cloretos por US/CS com amostras fortificadas**

Os resultados médios e os desvios padrões obtidos nas extrações das amostras fortificadas cloretos com água de formação conforme **item 4.10** estão apresentados nas **Tabelas 17 e 18**. Verifica-se que o método de extração por US/CS apresentou maior eficiência de recuperação de cloretos acima de 97% para petróleo intermediário (97,9%) e pesado (97,4%), comparado ao método ASTM D6470 modificado que apresentou eficiência de extração de cloretos de 87,1% e 90,0% respectivamente.

**Tabela 17.** Teste de recuperação de cloretos por extração US/CS e ASTM D6470 modificado (amostra G °API 28,2).

<b>Amostra sintética</b> <b>(mg kg<sup>-1</sup> NaCl)</b>	<b>ASTM D6470</b> <b>(mg.kg<sup>-1</sup> NaCl)</b>	<b>% Recuperação</b> <b>ASTM D6470</b>	<b>US</b> <b>(mg. kg<sup>-1</sup> NaCl)</b>	<b>% Recuperação</b> <b>US/CS</b>
*4,05 ± 0,13	3, 20 ± 0,20	80,0	3, 90 ± 0,11	97,7
6, 04 ± 0,20	5, 22 ± 0,31	86,7	5, 91 ± 0,22	98,4
8, 23 ± 0,33	7, 30 ± 0,42	89,0	8,04 ± 0,14	97,8
9, 21 ± 0,28	8, 22 ± 0,51	89,1	10,02 ± 0,32	98,0
12, 25 ± 0 22	10,90 ± 0,41	89,3	12,05 ± 0,42	97,6
13, 21 ± 0,28	11,61 ± 0,33	87,9	12, 92 ± 0,31	97,5
18, 20 ± 0,46	16,00 ± 0,50	87,8	17, 90 ± 0,40	98,6
<b>87,1%</b>			<b>97,9%</b>	

*\*Amostra de petróleo original sem fortificação de cloretos*

**Tabela 18.** Teste de recuperação de cloretos extração US/CS e ASTM D6470 (amostra F °API 17,2).

<b>Amostra sintética</b> <b>(mg kg<sup>-1</sup> NaCl)</b>	<b>ASTM D6470</b> <b>(mg kg<sup>-1</sup> NaCl)</b>	<b>% Recuperação</b> <b>ASTM D6470 modif.</b>	<b>US</b> <b>(mg kg<sup>-1</sup> NaCl)</b>	<b>% Recuperação</b> <b>US/CS</b>
*79,82 ± 2,8	68,70 ± 3,45	86,0	78, 53 ± 3,02	98,4
151,01 ± 4,7	135,02 ± 6,50	89,5	146, 23 ±, 5,10	96,7
229,00 ± 6,1	210,01 ± 8,10	91,7	220,00 ± 6,81	96,1
379,03 ± 8,2	348,11 ± 10,20	91,9	370,10 ± 9,02	97,6
579,02 ± 10,0	527,02 ± 14, 10	91,0	568, 53 ± 11,20	98,2
<b>90,0%</b>			<b>97,4%</b>	

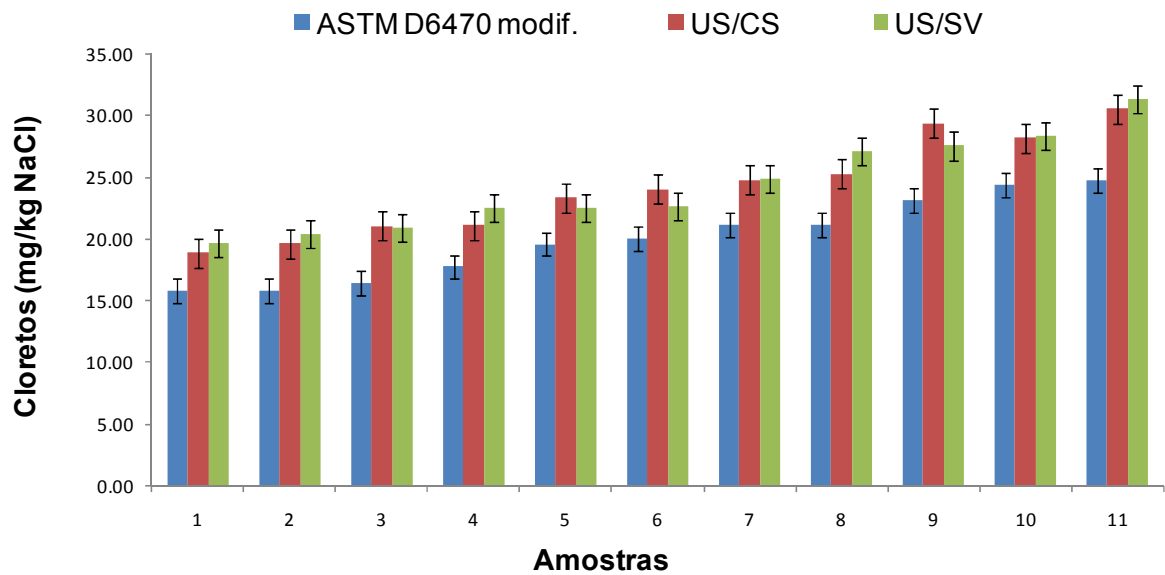
*\*Amostra de petróleo original sem fortificação de cloretos*

## 5.8. Avaliação da metodologia de extração de cloretos por US em amostras de monitoramento de Petróleos

Os resultados cloretos obtidos no monitoramento das amostras conforme **itens 4.12 e 4.4.1.5** estão apresentados Tabela 19 (baixos teores) e Tabela 20 (altos teores). Verifica-se (Figura 18 e 19) que as extrações realizadas segundo o método ASTM D6470 modifico apresentaram menor desempenho quando comparado ao método de extração por US com uso de solventes (US/CS) e sem uso de solventes (US/SV)

**Tabela 19.** Resultados obtidos de extração de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 modifico e US/CS e US/SV) em amostras de monitoramento.

Amostra	ASTM D6470 modifico (mg.kg . NaCl)	US/CS (mg.kg . NaCl)	US/SV (mg.kg . NaCl)
1	15,80 ± 0,80	18,90 ± 1,02	19,68 ± 0,77
2	15,87 ± 0,80	19,62 ± 0,92	20,37 ± 0,58
3	16,44 ± 0,57	21,04 ± 0,99	20,87 ± 0,65
4	17,75 ± 0,59	21,15 ± 1,20	22,54 ± 1,10
5	19,63 ± 0,87	23,38 ± 1,30	22,54 ± 0,99
6	20,06 ± 0,90	24,03 ± 0,87	22,65 ± 1,11
7	21,20 ± 1,70	24,78 ± 1,00	24,83 ± 1,15
8	21,21 ± 1,62	25,20 ± 1,0	27,11 ± 1,30
9	23,06 ± 1,40	26,36 ± 0,99	27,55 ± 1,00
10	24,37 ± 0,77	28,10 ± 1,40	28,30 ± 1,05
11	24,69 ± 0,90	30,53 ± 2,01	31,28 ± 1,50

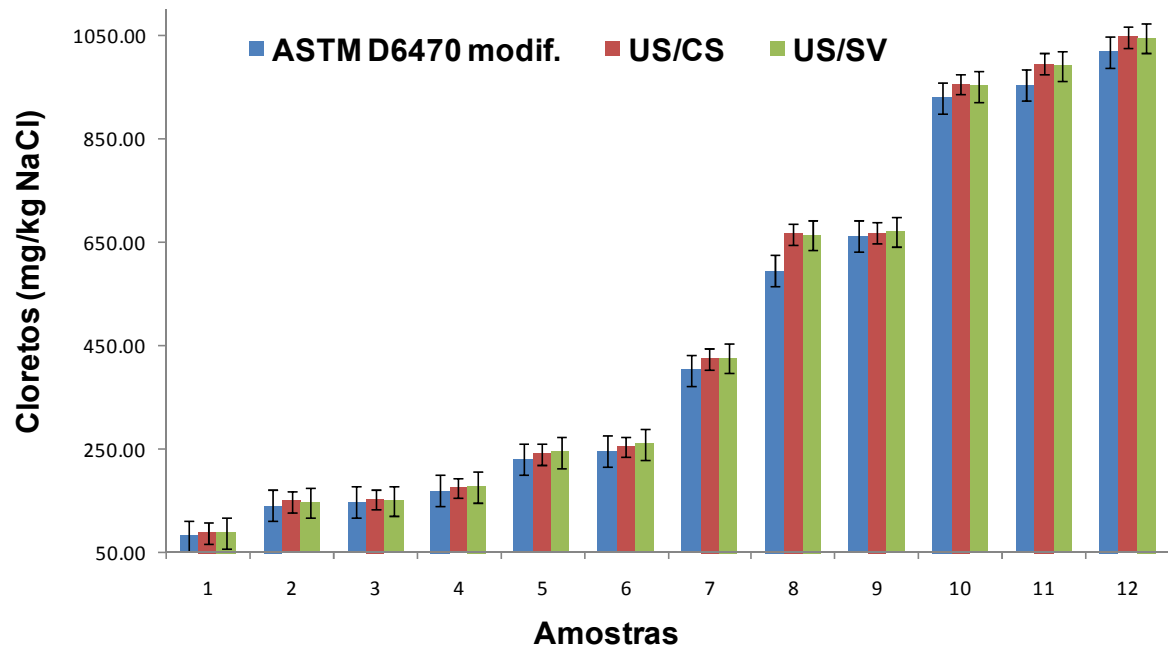


**Figura 18.** Desempenho de extração de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/CS e US/SV em amostras de monitoramento

As extrações feitas com uso de solventes e sem uso de solventes US/CS e US/SV apresentaram desempenho equivalente em ambas as faixas de cloretos.

**Tabela 20.** Resultados obtidos de extração de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/CS e US/SV em amostras de monitoramento

Amostra	ASTM D6470 modificado (mg kg NaCl)	US/CS (mg kg NaCl)	US/SV (mg kg NaCl)
12	83,71 ± 2,23	89,05 ± 1,10	88,89 ± 2,90
13	141,75 ± 7,64	149,17 ± 8,22	148,31 ± 9,62
14	147,87 ± 8,81	153,82 ± 8,90	151,14 ± 10,14
15	170,12 ± 8,30	175,81 ± 9,67	177,82 ± 11,03
16	231,93 ± 10,31	241,23 ± 12,9	244,22 ± 10,53
17	246,31 ± 12,13	255,69 ± 10,4	260,15 ± 11,50
18	403,72 ± 16,02	425,21 ± 13,04	426,02 ± 12,42
19	596,24 ± 16,91	666,10 ± 14,05	664,70 ± 12,45
20	662,11 ± 15,82	668,52 ± 19,60	670,00 ± 18,05
21	929,70 ± 29,13	956,51 ± 27,80	951,80 ± 30,15
22	954,20 ± 30,10	995,52 ± 33,21	991,12 ± 35,10
23	1019,20 ± 38,15	1047,04 ± 34,30	1045,10 ± 36,21

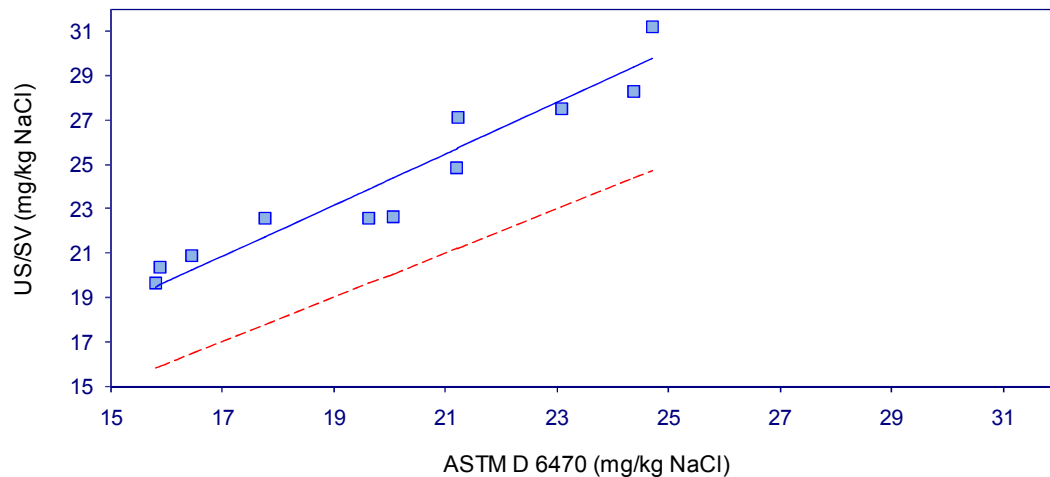


**Figura 19.** Desempenho de extração de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e Ultrassom com solventes (US/CS) e sem solventes (US/SV) em amostras de monitoramento

Foi feita a regressão ortogonal dos resultados obtidos nas extrações US/SV, US/CS e pelo método ASTM D6470 modificado.

### 5.8.1 Correlação do método de extração ASTM D6470 modificado e US/SV.

A regressão ortogonal dos resultados (**Figura 20**) das extrações para baixos teores de cloretos com uso de desmulsificante e água, mostrou que como o valor do  $F_{\text{calc}}$  é maior que o valor do  $F_{\text{tab}}$ . Assim, o método de extração por US/SV, apresentou desvio sistemático positivo devido a maior eficiência de extração de cloretos quando comparado ao método ASTM D6470-04 modificado.



■ *dados experimentais*

— *linha da regressão*

- - - *linha de igualdade*

**Figura 20.** Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/SV analisado por potenciometria.

A equação 9 de regressão ortogonal esta apresentado abaixo:

$$\text{Regressão: US/SV} = 1,2146 + 1,1552 \times \text{D6470} \quad (9)$$

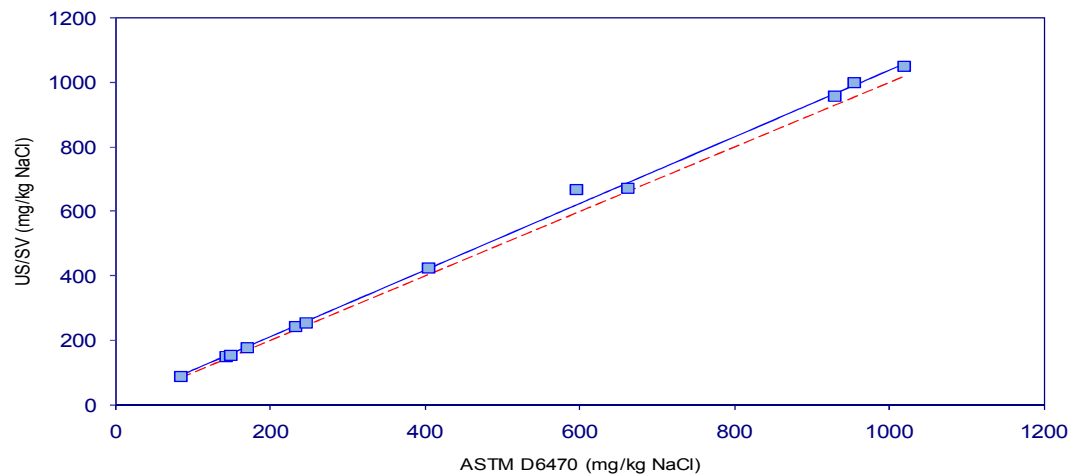
Cálculo independente dos intervalos de confiança dos coeficientes:

$b_1$  1,552 ± 0,2658      Sem Desvio Sistemático Proporcional

$b_0$  1,2146 ± 5,3796      Sem Desvio Sistemático Constante

$F_{\text{CAL}} (85,87) > F_{\text{TAB}} (4,26)$       Com Desvio Sistemático

A regressão ortogonal dos resultados (**Figura 21**) das extrações para altos teores de cloretos mostrou que como o valor do  $F_{\text{calc}}$  é maior que o valor do  $F_{\text{tab}}$ . Apesar de pequena diferença, para altos valores de cloretos o método de extração por US/SV, apresentou desvio sistemático positivo devido a maior eficiência de extração de cloretos quando comparado ao método ASTM D6470 modificado.



■ *dados experimentais*     
 — *linha da regressão*     
 - - - *linha de igualdade*

**Figura 21.** Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/SV analisado por potenciometria.

A equação 10 de regressão ortogonal esta apresentado abaixo:

$$\text{Regressão: US/SV} = 4,062 + 1,0334 \times \text{D6470} \quad (10)$$

Cálculo independente dos intervalos de confiança dos coeficientes:

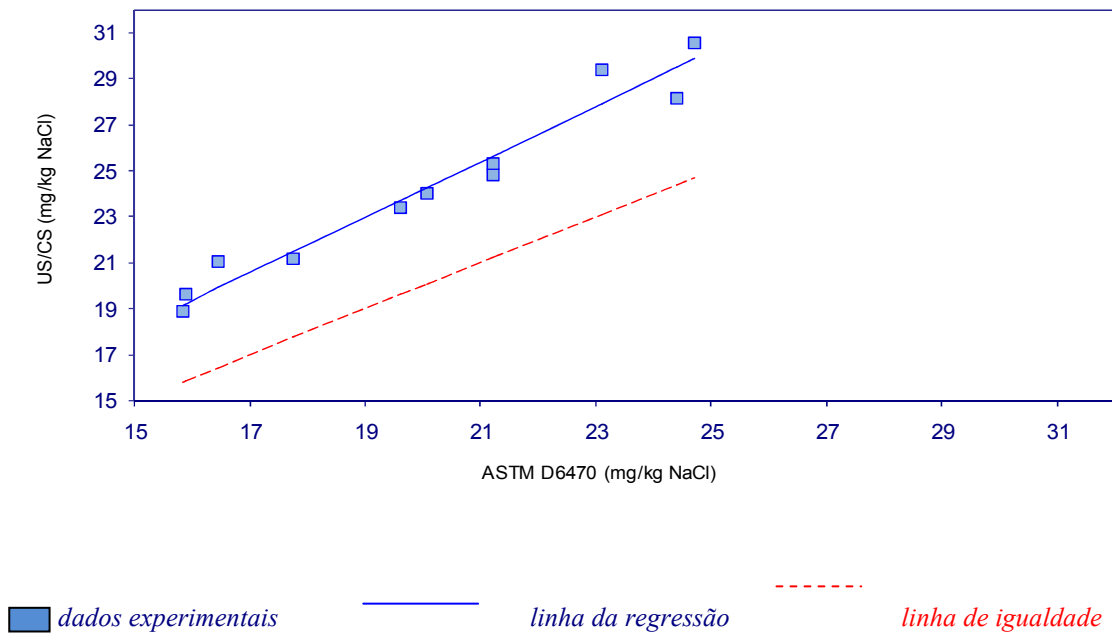
$b_1$  1,0334 ± 0,0370      Com Desvio Sistemático Proporcional

$b_0$  4,0619 ± 18,2180      Sem Desvio Sistemático Constante

$F_{\text{CAL}} (11,78) > F_{\text{TAB}} (4,10)$       Com Desvio Sistemático

### 5.8.2 Correlação do método de extração ASTM D6470-04 modificado e US/CS.

A regressão ortogonal dos resultados (**Figura 22**) das extrações para baixos teores de cloretos com uso de solventes mostrou que como o valor do  $F_{\text{calc}}$  é maior que o valor do  $F_{\text{tab}}$ . Assim, o método de extração por US/CS, apresentou desvio sistemático positivo devido a maior eficiência de extração de cloretos quando comparado ao método ASTM D6470 modificado.



**Figura 22.** Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/CS analisado por potenciometria.

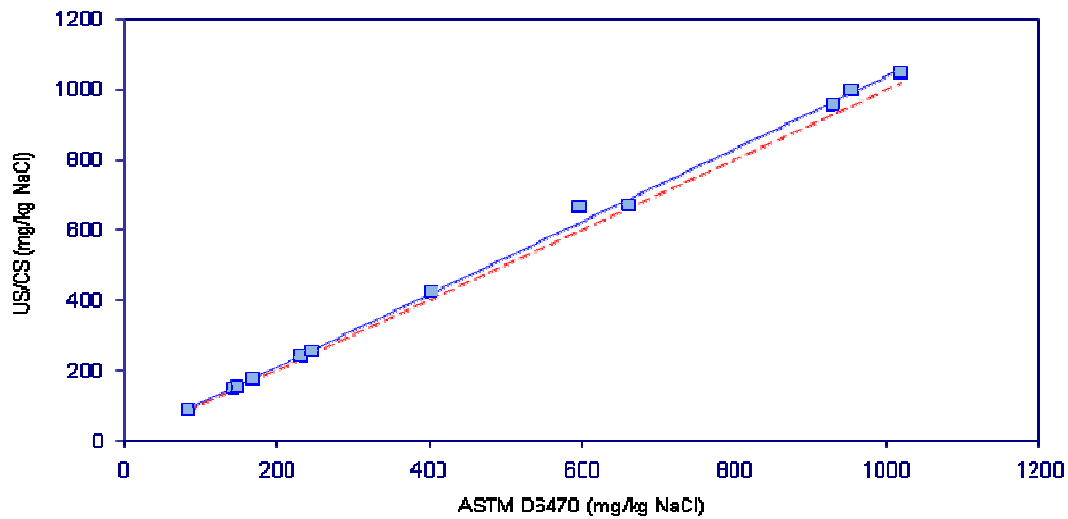
A equação 11 de regressão ortogonal esta apresentado abaixo:

$$\text{Regressão: } \text{US/SV} = 0,1104 + 1,2039 \times \text{D6470} \quad (11)$$

Cálculo independente dos intervalos de confiança dos coeficientes:

$b_1$	$1,2039 \pm 0,1944$	Com Desvio Sistemático Proporcional
$b_0$	$0,1104 \pm 3,9367$	Sem Desvio Sistemático Constante
$F_{\text{CAL}}$	$(157,71) > F_{\text{TAB}}(4,26)$	Com Desvio Sistemático

A regressão ortogonal dos resultados (**Figura 23**) das extrações para altos teores de cloretos com uso de solventes mostrou que como o valor do  $F_{\text{calc}}$  é maior que o valor do  $F_{\text{tab}}$ . Assim, o método de extração por US/CS, apresentou desvio sistemático positivo devido à maior eficiência de extração de cloretos quando comparado ao método ASTM D6470 modificado.



*dados experimentais*
 *linha da regressão*
 *linha de igualdade*

**Figura 23.** Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/CS analisado por potenciometria.

A equação 12 de regressão ortogonal esta apresentado abaixo:

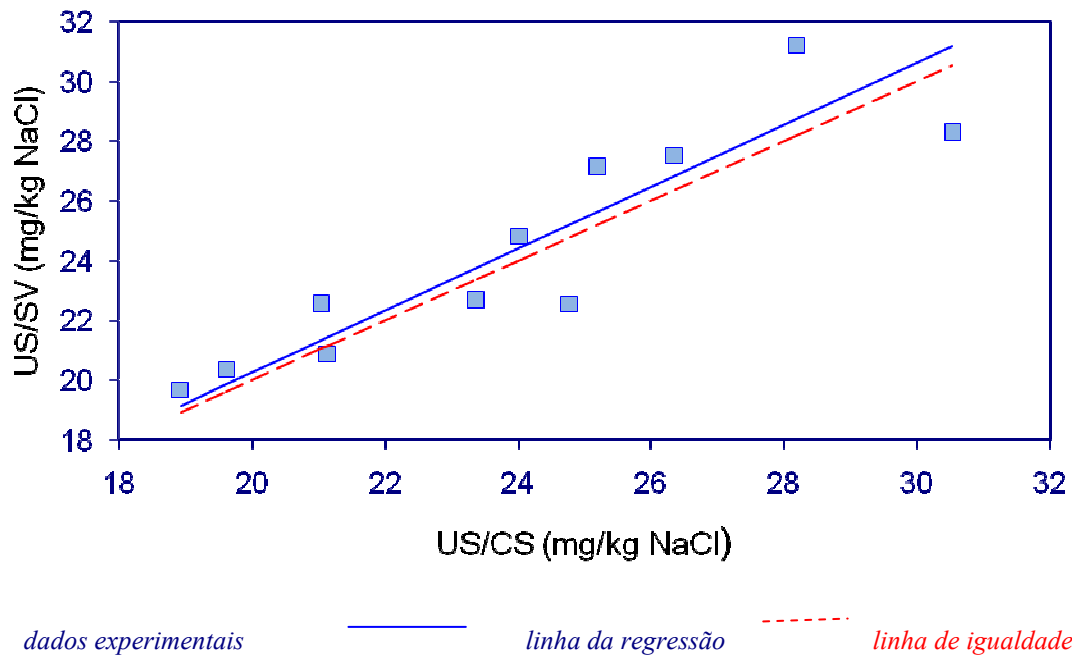
$$\text{Regressão: US/CS} = 4,0619 + 1,0339 \times \text{D6470} \quad (12)$$

Cálculo independente dos intervalos de confiança dos coeficientes:

$b_1$	$1,0339 \pm 0,0317$	Com Desvio Sistemático Proporcional
$b_0$	$4,0619 \pm 18,218$	Sem Desvio Sistemático Constante
$F_{\text{CAL}}$	$(11,78) > F_{\text{TAB}}(4,10)$	Com Desvio Sistemático

### 5.8.3 Correlação do método de extração US/SV e US/CS

A regressão ortogonal dos resultados (**Figura 24**) das extrações por US com uso de solventes (US/SV) e US/CS para baixos teores de cloretos mostrou o valor do  $F_{\text{calc}}$  próximo ao valor do  $F_{\text{tab}}$ . O método de extração por US/SV não apresentou desvio sistemático positivo, denotando que ambos os métodos apresentaram eficiência de extração de cloretos equivalentes. Este comportamento se manteve para altos teores de cloretos (**Figura 25**).



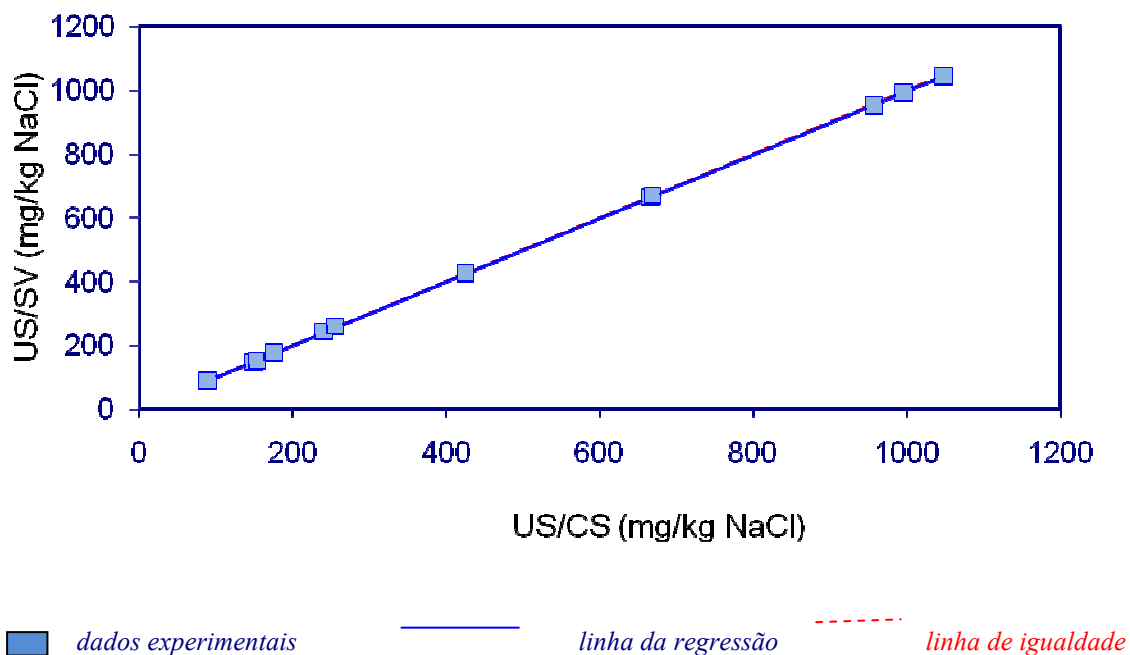
**Figura 24.** Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (baixos teores) pelo método US/SV e US/CS analisado por potenciometria.

A equação 13 de regressão ortogonal está apresentado abaixo:

$$\text{Regressão: US/SV} = -0,583 + 1,041 \times \text{US/CS} \quad (13)$$

Cálculo independente dos intervalos de confiança dos coeficientes:

$b_1$	$1,0410 \pm 0,3599$	Sem Desvio Sistemático Proporcional
$b_0$	$-0,5832 \pm 8,6977$	Sem Desvio Sistemático Constante
$F_{\text{CAL}}$	$(4,32) < F_{\text{TAB}}(4,26)$	Sem Desvio Sistemático



**Figura 25.** Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (altos teores) pelo método US/SV e US/CS analisado por potenciometria.

A equação 14 de regressão ortogonal esta apresentado abaixo:

$$\text{Regressão: US/SV} = 1,881 + 0,9953 \times \text{US/CS} \quad (14)$$

Cálculo independente dos intervalos de confiança dos coeficientes:

$b_1$  0,9953 ± 0,0045 Com Desvio Sistemático Proporcional

$b_0$  1,881 ± 2,663 Sem Desvio Sistemático Constante

$F_{\text{CAL}}(4,00) < F_{\text{TAB}}(4,10)$  Sem Desvio Sistemático

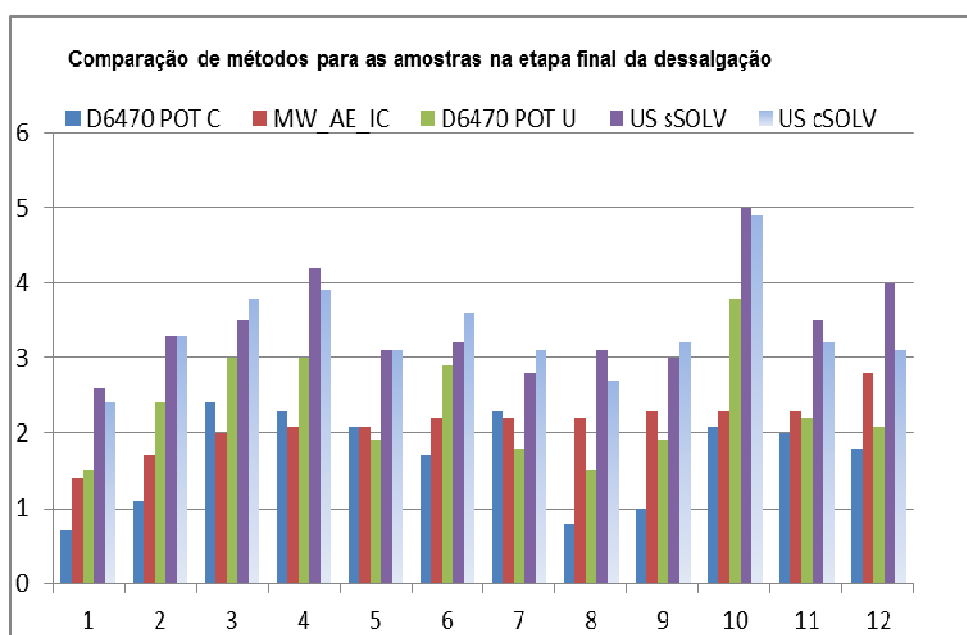
## 5.9 Avaliação da precisão das metodologias pelo Interlaboratorial

Para avaliar a precisão das metodologias de extração de cloretos foram utilizados os métodos de extração: ASTM D6470 (CENPES), ASTM D6470 modificado (UFES), US com solventes e sem solventes (UFES) e Microondas (UFES). Foram utilizadas 23 amostras de petróleos dessalgados do refino conforme abordadas nos **itens 4.4.1.5 e 4.13**. Os resultados das extrações de cloretos nas amostras foram avaliados pelo CENPES e foi utilizado a ISO 5725-86.

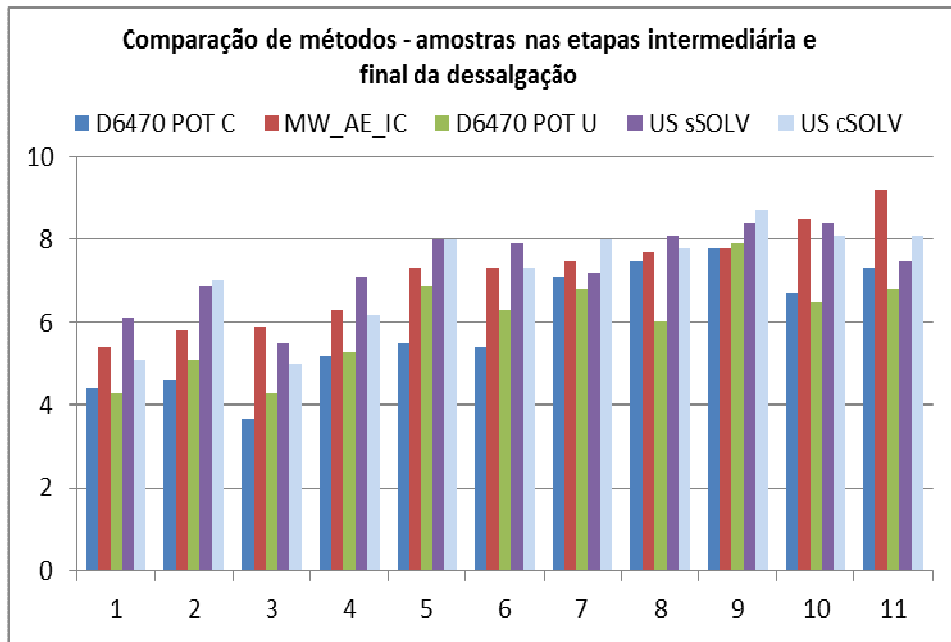
A quantificação dos extratos aquosos obtidos pela UFES e CENPES foi feita por titulação potenciométrica e cromatografia de íons.

Os extratos obtidos pela técnica de radiação microondas foram analisados técnica de cromatografia de íons.

Para teores de sais menor que  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$ , foi constatado que o método de ultrassom com e sem uso de solventes apresentou maior desempenho na extração de cloretos (**Figura 26**). A mesma eficiência de extração se mantém para amostras com teores de cloretos acima de  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$ , entretanto foi observado que em algumas amostras com teor de cloretos acima deste valor, a extração por microondas apresentou um bom desempenho (**Figura 27**).



**Figura 26.** Comparação de métodos de extração de cloretos para amostras da etapa final – Interlaboratorial. **Fonte: CENPES**

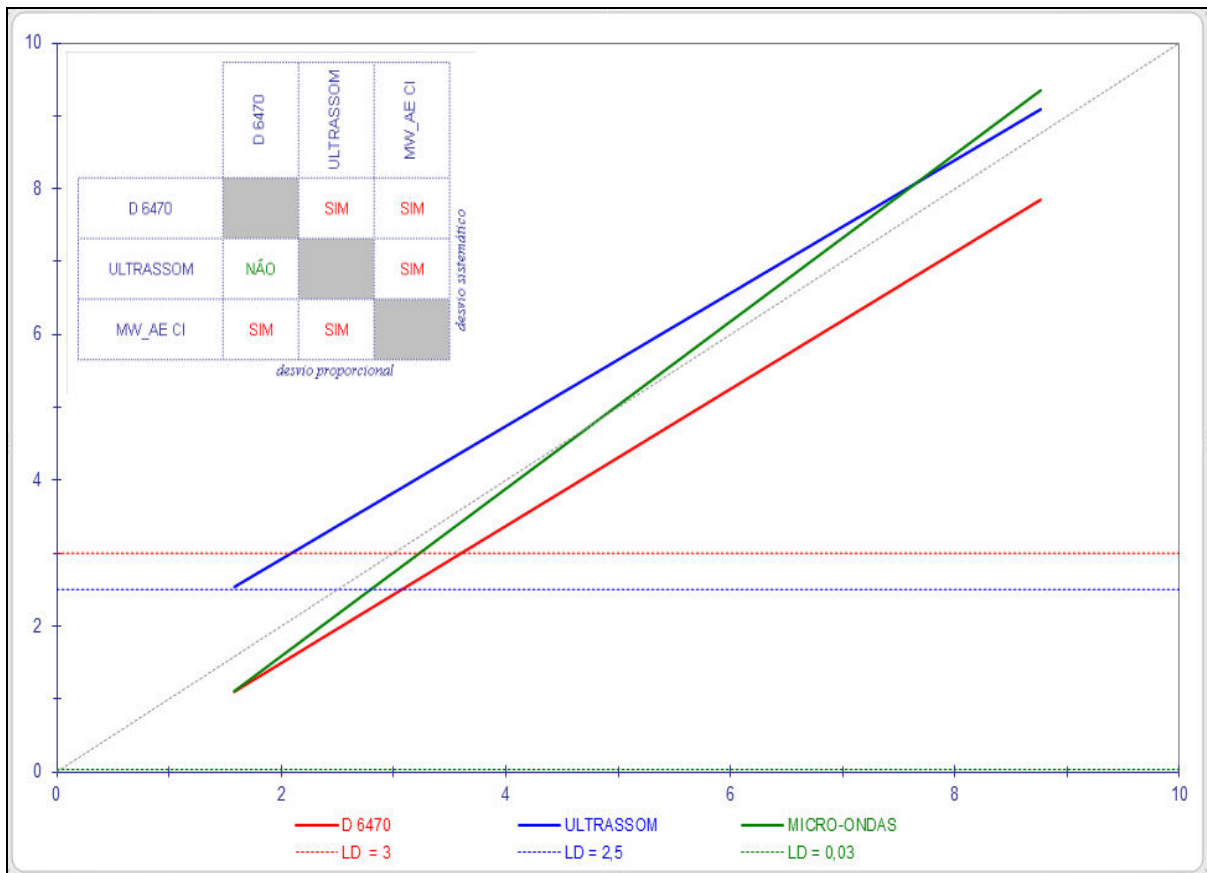


**Figura 27.** Comparação de métodos de extração de cloretos para amostras da etapa final e intermediária Interlaboratorial. **Fonte: CENPES**

Foi realizado a regressão ortogonal nos resultados das extrações de cloretos obtidos nos 5 métodos avaliados pelo programa interlaboratorial e foi verificado que a metodologia de extração por US (com e sem uso de solventes) apresentou melhor desempenho com desvio sistemático positivo. A técnica de extração por micro - ondas apresentou menor desempenho de extração para teores de sais abaixo de 5  $\text{mg.kg}^{-1}$ , entretanto, acima de 8  $\text{mg.kg}^{-1}$  o desempenho melhora se igualando a técnica de US (**Figura 28**).

A extração pela técnica ASTM D6470 utilizada no CENPES apresentou menor desempenho comparada as demais técnicas.

Segundo avaliação do programa interlaboratorial realizado pelo CENPES, as técnicas de extração assistida por e US e micro - ondas são mais indicadas para petróleos cargas para refino.



**Figura 28.** Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos das amostras analisadas no Programa Interlaboratorial – CENPES –UFSM e UFES. **Fonte: CENPES**

### 5.9.1 Avaliação dos volumes dos brancos (mL) do interlaboratorial da titulação potenciométrica

A Tabela 21 apresenta os resultados dos brancos da titulação potenciométrica realizada pelos métodos ASTM D6470 (TAP/CENPES) e ASTM D6470 modificado (UFES). Os dados foram avaliados pelo CENPES e foi verificado que os desvios padrões relativos à média dos brancos (RSD) foram inferiores a 5%, indicando dados com considerável confiabilidade analítica.

**Tabela 21.** Avaliação dos volumes dos brancos (mL) da titulação potenciométrica métodos ASTM D6470 (TAP/CENPES) e ASTM D6470 modificado (UFES). **Fonte: CENPES**

Sequência	D6470	D6470.	US/SV	US/CS
	TAP/CENPES	LabPetro	LabPetro	LabPetro
1° Branco	1, 10	1, 08	1, 08	1, 07
2° Branco	1, 14	1, 09	1, 07	1, 09
3° Branco	1, 15	1, 06	1, 05	1, 06
4° Branco	1, 15	1, 08	1, 07	1, 08
5° Branco	1, 20	1, 11	-	-
6° Branco	-	1, 05	-	-
7° Branco	-	1, 05	-	-
<b>Maior diferença</b>	0, 10	0, 06	0,04	0, 03
<b>Média</b>	1, 15	1, 08	1, 07	1, 08
<b>Desvio padrão</b>	0, 04	0,02	0, 02	0, 01
<b>RSD %</b>	3,25	2,07	1,53	1,27
<b>LD NaCl, mg.Kg<sup>-1</sup> (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>	3	3	<3	<3

## 6 CONCLUSÃO

Foi desenvolvido com êxito uma metodologia de extração de cloretos empregando ondas ultrassônicas aplicados a petróleos leves a extra pesados, °API de 10 a 36 e com teor de cloretos na faixa de 2 a 1070 mg.kg<sup>-1</sup>NaCl quantificado pela técnica potenciométrica. Para isto, foi possível adaptar um banho de ultrassom e também a confecção de dispositivos (vidrarias) para de extração de cloretos

O teste de solubilidade dos solventes orgânicos e suas misturas com água deionizada no petróleo pesado (a 80 °C) mostrou que a mistura xileno e água (50% v/v) e água com desemulsificante (250 µl) apresentaram eficiência de extração de água e cloretos 95% e 89,2% respectivamente. Considerando que a desidratação/dessalgação ocorreu em apenas uma etapa, este resultado foi promissor.

O teste de seleção do desemulsificantes para extração de água mostrou que os desemulsificantes apresentaram diferentes interações nas amostras de petróleos testadas influenciando diretamente no processo de extração de água por US. O desemulsificante D13 apresentou melhor desempenho de extração de água, a 80° C (temperatura de trabalho) nos três petróleos avaliados.

Foi possível otimizar a metodologia de US para uma única etapa de extração de cloretos (menor 10 mg.kg<sup>-1</sup>) em um tempo mínimo de 1min a 85 (±5) °C. O que se torna uma vantagem, comparado ao método ASTM D6470 modificado.

Os resultados dos testes de recuperação feitos com amostras de óleos (intermediários) fortificadas mostraram que o método de extração por US apresentou maior eficiência de extração de cloretos (acima de 97%) comparada ao método ASTM D6470 modificado que ficou com eficiência de extração em torno de 90%.

A validação do método de extração em amostras dessalgadas, realizado pelo programa interlaboratorial do CENPES, mostrou que o método de US (com e sem uso de solvente) apresentou maior eficiência de extração de sais comparando aos

métodos ASTM D6470 (CENPES) e ASTM D6470 modificado UFES e Micro-ondas UFSM. Segundo avaliação do CENPES, as técnicas de extração assistida por ultrassom e micro-ondas são indicadas para petróleos cargas para refino.

Este método apresentou um conceito inovador, por que faz a extração de cloretos com maior segurança do processo, menor tempo e com adição de água com desemulsificante, o que constitui um ponto bastante positivo, considerando o fato que se torna uma vantagem, em comparação com o método ASTM D6470 que faz uso de solventes orgânicos tóxicos e geração de resíduos.

## **8. SUGESTÕES FUTURAS**

Como sugestão futura na continuidade do estudo pretende-se:

\*Aplicar o método desenvolvido a resíduos de destilação (PEV).

\*Aplicar a metodologia de extração desenvolvida a outros analitos (metais e halogênios) presentes no petróleo.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SMITH, H.V., ARNOLD, K. E. Crude oil emulsions. In:Petroleum Engineering Handbook, Ed.H.B.Bradley,3<sup>rd</sup>.,Society of Petroleum Engineers, Richardson,Cap.19,1992.
- 2.CLOUD, R. W.; MARSCH,S.C.; RAMSEYET, B. L.; PULTZ,R.A.;POINDEXTER,M.K. Salt spheres inorganic structures isolated from petroleum-based emulsions. *Energy & Fuels*, **21**, 1350-1357, 2007.
3. SPEIGHT, J. G., Handbook of petroleum analysis. New Jersey: *John Wiley & Sons*, 29-30, 3342-43, 2002.
4. THOMAS, J. E., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., FILHO, C. V., XAVIER, J. A. D., MACHADO, J. C. V., FILHO, J. E. S., PAULA, J. L., ROSSI, N. C. M., PITOMBO, N. E. S., GOUVEA, P. C. V. M., CARVALHO, R. S., BARRAGAN, R. V., Fundamentos de engenharia de petróleo – 2. ed- Rio de janeiro: *Interciência*, Petrobras, 2004.p.271.
5. WILSON, R. E.; BAHLKE, W. H. Special Corrosion Problems in Oil Refining. *Ind. Eng. Chem*, **17(4)**, 355-358, 1925.
6. BARNETT; J.W. Desalters can remove more than salts and sediment, *Technology, Oil & Gas Journal* , 43-49,1988.
7. GARY, J. H., HABDWER, G. E. Petroleum refining - technology and economics, *Marcel Dekker Inc.*, 4<sup>a</sup> ed., New York, 37-66, 2001.
8. MATTEWS, R. R. Determination of chlorides in petroleum, *J. Ind. Eng. Chem.* **13**, 325-326, 1921.
9. GRAY, M. R.; EATON, P. E.; LE, T. Kinetics of hydrolysis of chloride salts in model crude oil. *Pet Sci Technol*, **26**, 1924-1933, 2008.

10. ABDUL-WAHAB, S.; ELKAMEL, A.; MADHURANTHAKAM, C.R. and AI-OTAIBI, M.B., Building Inferential Estimators for Modeling Product Quality in a Crude Oil Desalting and Dehydration Process. *Chemical Engineering and Processing*, **45**, 568 - 577, 2006.
11. NILSEN, P. J., Method for separating an emulsion by using microwave radiation, WO Patent 12289 A1 (22/02/2001).
12. FORTUNY, M., OLIVEIRA, C. B. Z., MELO, R. L. F. V., NELE, M., COUTINHO, R. C. C., SANTOS, A. F. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions, *Energy Fuel*, **21**, 1358-1364.12289 A1 (22/02/2001), 2007.
13. 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, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2007.
14. DIEHL, L. O., MORAES, D. P., ANTES, F. G., PEREIRA, J. S. F., SANTOS, M. d. F. P., GUIMARAES, 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**, 1358-1364, 2011.
15. XIA, L. X., LU, S. W., CAO, G. Y. Salt-assisted microwave demulsification, *Chemical Engineering Communications*, **191**, 1053-1063, 2004.
16. SANTOS, M. F. P. Desenvolvimento de um processo de separação de emulsão com uso de radiação micro-ondas para a caracterização de petróleo extrapesado. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2009.

17. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D6470 (reapproved 2004), Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric method), West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2004.

18. MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M., S.; FILGUEIRAS, P., R.; CASTRO, E., V., R. de; DIAS, J., C., M. Salinidade em Petróleo Bruto: Otimização de Metodologia e Proposta de um Novo Método para Extração de Sais em Petróleo. *Quim. Nova*, **33 (3)**, 607-612, 2010.

19. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D3230 (reapproved,2008); Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method),West Conshohochen Pennsylvania, PA,USA, 2008.

20. 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**, 2346-2350,2008.

21.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**, 140-144, 2010.

22. 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, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2011.

23. DIEHL, L. O. Emprego de ultrassom com sistema em fluxo para a desemulsificação de petróleo. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Rio grande do Sul, 2011.

24. MASON T. J., LORIMER J. P., Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK, 1988.

25. MANSON, T. J. The Royal Society of Chemistry; *Cambridge*, **cap. 2**, p.9, 1990.
26. MASON, T.J., Practical Sonochemistry: Uses and Applications of Ultrasound, second ed., Horwood Publishing House, Chichester, 2002.
27. LORIMER, J. P.; In Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry. Mason, T. S., Ed.; The Royal Society of Chemistry; *Cambridge*, **cap. 9**, 113p, 1990.
28. KORN, M.; ANDRADE, M.V.A.; BORGES, S.S; SOUSA, C.S.; OLIVEIRA, F.S.; Reagent generation assisted by ultrasonic irradiation, *J. Braz. Chem. Soc.* **14**, 254-258,2003.
29. BARBOSA, J.C.S.; SERRA, A.A.; Ultrassom (i): influência do ultra-som na química, *Química Nova*, **15**, 302-316,1992.
30. NASCENTES, C.C.; KORN, M; SOUSA, C.S.; ARRUDA, M.A.Z.; Use of ultrasonic baths for analytical applications: a new approach for optimization conditions, *J. Braz.Chem. Soc.*, **12**, 57-63, 2001.
31. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175; (reapproved,2000); Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2000.
32. TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; FILHO, J. E. de S.; PAULA, J. L. de; ROSSI, N. C. M. de; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. de M. Fundamentos da Engenharia do Petróleo. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.
33. BEHRENBRUCH, P., DEDIGMA, T., Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **57**,166-180pp, 2007.
34. SZKLO, A. S. Fundamentos do refino de petróleo. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.

35. KHYAN, M., Proposed Classification and Definitions of Heavy Crude Oils and Tar Sands, Caracas, 1982.
36. GUIMARAES, R. C. L., Caracterização, previsão de propriedades e valoração de petróleos, Apostila de curso da Petrobras, 2007.
37. CORRÊA, O. L. S., Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia, Rio de Janeiro, *Interciência*, 4-12, 2004.
38. BARNETT; J.W, Desalters can remove more than salts and sediment, *Technology, Oil & Gas Journal*. 43-49, 1988.
39. 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**, 2376-2382, 2010.
40. EOW, J. S., GHADIRI, M., Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology, *Chemical Engineering Journal* **85**, 357-368, 2002.
41. MOHAMED, A-M. O., EL GAMAL, M., ZEKRI, A.Y. Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs. *J. Petr. Sci. Eng.* **40**, 177-188, 2003.
42. MCLEAN J., KILPATRICK, P. K., Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude oil emulsions, *Journal Colloid Interface Science*. **189**, 242-253, 1997.
43. STARK, J., NGUYEN, J., KREMER, L. New method prevents desalter upsets from blending incompatible crudes, *Oil & Gas Journal Online*, March, **18**, 1- 6, 2002.
44. KOKAL, S.L. Crude oil emulsions. In: LAKE, L.W. (ed) Petroleum Engineering Handbook, v. 1, chapter 12, Texas, Society of Petroleum Engineers, 2006.

45. LEE, R. F., Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, *Spill Science & Technology Bulletin*, **5**, 117-126, 1999.
46. 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**,1664-1670,2010.
47. SALAGER, J. L. Tamaño de gotas de una emulsion. Cuaderno FIRP, Merida: Universidade de Los Andes, 235, 28 p. 1993.
48. BRYERS, R. W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heattransfer surface due to impurities in steam-raising fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, **22**, 29-120, 1996.
49. SJOBLOM, 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*, 549-587,2007.
50. COSTA, P.R., The Future of the Industry, Global Refining Strategies, Barcelona, april, 2007.
51. ARNOLD, K. E., SMITH, H. V. Crude oil emulsions. In: Bradley, Petroleum Engineering Handbook, 3<sup>rd</sup> Ed., Cap. **19** , Richardson, Texas, USA, *Society of Petroleum Engineer*, 1992.
52. BEHIN, J., AGHAJARI, M. Influence of water level on oil–water separation by residence time distribution curves investigations, *Separation and Purification Technology*, **64**, 48-55, 2008.
53. AL-OTAIBI, M., ELKAMEL, A., AL-SAHHAF, T., AHAMED, A. S., Experimental investigation of crude oil desalting and dehydration, *Chemical Engineering Communications*, **190**, 65-82,2003.

54. BAI, Z. S., WANG, H.-L., TU, S.-T., Oil–water separation using hydrocyclones enhanced by air bubbles. *Chemical Engineering Research and Design*, **89** 55-59 2011.
55. KOKAL, S., Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.
66. NOIK, C., CHEN, J., DALMAZZONE, C., Electrostatic demulsification on crude oil: a state-of-the-art review. In: *2006 SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition in China*, SPE 103808, Beijing, China, 5-7, December, 2006.
67. PERINI, N, PRADO, A.R, SAD, C.M.S, CASTRO, E.V.R, FREITAS, M.B.J.G. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization. *Fuel* 2011, doi: 10.1016/j. fuel. 2011. 06.057.
68. SJOBLUM, J., ASKE, N., AUFLEM, I.H., BRANDAL, O., HAVRE, T.E., SAETHER, O., WESTVIK, A., JOHNSEN, E. E., KALLEVICK, 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**, 399-473, 2003.
69. FUKUSHIMA, J., TATSUTA, H., ISHI, 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**, 53-58, 2009.
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 Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **83**, 261-271pp, 1994.
71. LEMOS, R. C. B., SILVIA, E. B., SANTOS, A. I., GUIMARAES, R. C. L., FERREIRA, B. M. S., GUARNIERE, 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**, 4439-4444, 2010.

72. SAD, C.M.S., FILGUEIRAS, P.R., MORIGAKI, M.K., MEDEIROS, E.F., CASTRO, R.V. R., VICENTE, M.A. Desidratação de Petróleos Utilizando Desemulsificantes Comerciais e Centrifugação. 5° Congresso Ibero Americano de Química Analítica e 2° Congresso Uruguaio de Química Analítica, 7-10 outubro de 2012. Uruguay.

73. FERREIRA, B. M. S., RAMALHO, J.B.V., LUCAS, E.F., Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions by Microwave Radiation: Effect of Aging, Demulsifier Addition, and Selective Heating. *Energy & Fuels*, **27**, 615-621, 2013.

74. MOHAMMED, R. A., BAILEY, A. I., LUCKHAM, P. F., TAYLOR, S. E., Dewatering of crude oil emulsions 3. Emulsion resolution by chemical means, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **83**, 261-271, 1994.

75. BRASIL, N., I., Tratamento de petróleo desidratação/dessalgação. Relatório técnico Petrobras S.A., 2000.

76. HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2005.

77. VOGEL, A. Química analítica qualitativa 6ed. São Paulo: Mestre Jou, 116-117, 2002.

78. Annual Book of ASTM Standards, American ASTM D5808 (reapproved, 2008); Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Inorganic Chloride, 2008.

79. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D5395 (reapproved, 2008); American Society for Testing and Materials. Standard Test Method. 1995.

80. BORSZÉKI, J., KNAPP, G., HALMOS, P., BARTHA, L., Sample preparation procedure for the determination of sulphur and trace metals in oil products by the ICP with a minitorch using emulsions, *Mikrochim. Acta*, **108**, 157-161, 1992.
81. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for 5600-98 (Reapproved 2003) - Standard Test Method for trace metals in petroleum coke by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES), 2003.
82. KRENGELI-ROTHENSEE, K., RICHTER, U., HEITLAND, P., Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range, *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 699-702, 1999.
83. KHAN Z. H., AL-ASSI, S. H., MADOUH, H. A., AL-MUHAREB, E., Compositional analysis of a vacuum residue, *Fuel Sci. Techn. Int.*, **12**, 1413-1424, 1994.
84. YAO, T. C., PORSCHE, F. W., Determination of sulfur and chlorine in petroleum liquids by X-ray fluorescence, *Anal. Chem.* **31**, 2010-2012, 1959.
85. DOYLE, A., SAAVEDRA, A., TRISTÃO, M. L. B., NELE, M., AUCELIO, R. Q. Direct chlorine determination in crude oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry: An improved method based on a proper strategy for sample homogenization and calibration with inorganic standards. *J. Anal. At. Spectrom Part B*, **66**, 368-372, 2011.
86. VOLLHARDT, K.; PETER C.; SCHORE, N. E. Química orgânica: Estrutura e função. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.
87. BU, X., WANG, T., HALL, G., Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 1443-1451, 2003.

88. HOWARD, M. E., VOCKE, Jr., R. D., A closed system digestion and purification procedure for the accurate assay of chlorine in fossil fuels, *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 1423-1427, 2004.
89. ANTES, F. G., SANTOS, M. P. F., GUIMARAES, R. C., PANIZ, J. N. G., FLORES, E. M. M., DRESLER, V. L. Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chloride determination. *Analytical Methods*, DOI 10.1039/c0ay00463d, 2010.
90. PEREIRA, L. S. F. Extração Assistida por Radiação Micro-ondas para Remoção de Água, Sal e Sedimentos de Petróleo e Posterior Caracterização. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2012.
91. MORAES D. P., ANTES, F. G., PEREIRA, J. S. F., SANTOS, M. F. P., GUIMARAES, 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**, 2227- 2232, 2010.
92. SUN, D., Duan, X., Li, W., Zhou, D., Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane, *Journal of Membrane Science*. **146**, 65-72, 1988.
93. MASON, T. J., Practical Sonochemistry: Users Guide in Chemistry and Chemical Engineering, Ellis Horwood Series in Organic Chemistry, Chichester, UK, 1992.
94. MASON, T. J & LORIMER, J. P. Applied sonochemistry: uses of Power ultrasound in chemistry and processing. Weinheim: Wiley –VHC, 314 p, 2002.
95. OLIVEIRA, F. G. R. Moisture content effect on ultrasonic velocity in *Goupia glabra*. *Materials Research*, v. **8**, n.1, p. 11-14, 2005a.
96. KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostras – fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 6ª Edição revisada, 74p., 2006.

97. MILLER, D.L., A.R. WILLANS and D.R.GROSS; Characterization of cavitation in a flow-through exposure chamber by means of a resonant bubble detector. *Ultrasonics*, September, 224-230p, 1984.
98. LINDSTROM, O.; LAMM, O.; Chemical Effects of Ultrasonic Waves. 1139p, 1951.
99. LINDLEY, J. In *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*. MASON, T. S. The Royal Society of Chemistry; Cambridge, cap. **8**, 102p, 1990.
100. SUSLICK, K. S. In *Modern Synthetic Methods*; Schelfold, R., Ed.; Springer Verlag; Berlin, v. **4**, 1p.1986.
101. SUSLICK, K. S. In *Yearbook of Science and the Future Encyclopedia Britannica, Inc.* 139, 1994.
102. FILGUEIRAS, A. V.; CAPELO, J. L.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry *Talanta* , **43**, 433p,2000.
103. LEITE, P. G.P. “Curso de Ensaio Não Destrutivos”, Associação Brasileira de Metais - ABM , 8<sup>a</sup>. edição ,**1966**.
104. NASCENTES, C.C.; KORN, M.; ARRUDA, M. A. Z. A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables. *Microchem. J.*, v. **69**, p. 37-43, 2001.
105. BU, X., WANG, T., HALL, G., Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 1443-1451,2003.

106. CAPELO, J. L.; MADURO, C.; VILHENA, C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry. An: overview. *Sonochemistry*, v. **12**p. 225-232, 2005.

107. ARRUDA, S. C. C.; RODRIGUEZ, A. P. M.; ARRUDA, M. A. Z.;. Ultrasound-assisted extraction of Ca, K and Mg from in vitro citrus culture.. *J. Braz. Chem. Soc.*, Brasil, v. 14, n.03, p. 470-474, 2003.

108. VINATORU, M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry*. **8**, 303-313, 2001.

119 PASTOR, A.; VAZQUEZ, E.; CISCAR, R.; DE LA GUARDIA, M.; Cadmium availability and accumulation by lettuce and rice. *Anal. Chim. Acta*.**344**, 24p, 1997.

120. LIOMPART, M.P.; LORENZO, R.A.; CELA, R.; LI, K.; BÉLANGER, J.M.R.; PARÉ, J.R.J.; "Evaluation of Supercritical Fluid Extraction, Microwave-assisted Extraction and Sonification in the Determination of some Phenolic Compounds From Various Soil Matrices", *J. Chromatogr. A*, 774: 243, 1997.

121. SUN, E. S.; LITTLEJOHN D.; Gibson, M. D. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. *Anal. Chim. Acta*. **1**,364p,1998.

122. HAO, H.; CHEN, Y.; WU, M.; WANG, H.; YIN, Y.; LU, Z.; Sonochemistry of degrading p-chlorophenol in water by high frequency ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* **11**,43p, 2004.

123. CHEUNG, H. M.; BHATNAGAR, A.; JANSEN G.; Sonochemical destruction of chlorinated hydrocarbons in dilute aqueous solution *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1510, 1991.

124. HUA, I.; HOFFMAN, M. R.; Comparison of enhancement of pentachlorophenol sonolysis at 20\_kHz by dual-frequency sonication *Environ. Sci. Technol.* **30**, 864p, 1996.
125. BORGES S.S., KORN, M. *Reagent Generation Assisted by Ultrasonic Irradiation* Química Nova, 25 (4), 558p, 2002.
126. MUNOZ, R. A. A.; FELIX, F. S.; AUGELLI, M. A.; PAVESI, T.; ANGNES, L. Fast ultrasound-assisted treatment of urine samples for chronopotentiometric strippingdetermination of mercury at gold film electrodes. *Anal. Chim. Acta*, v. **571**, 93-98, 2006.
127. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4007-08 – Standard Test method for water and sediment in crude oil by the centrifuge method (Laboratory procedure), West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2008.
128. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D4377 (reapproved,2006) Standard Test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2006.
129. ASTM D1250 Standard Guide for Petroleum Measurement Tables. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2008.
130. ISO 12185. Crude petroleum and petroleum products. Determination of density – Oscillating U-tube method, International Organization for Standardization, Geneva. 1996
131. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-07 Standard Test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2007.
132. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-07 Standard Test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2007.

133 Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 97-08. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2008.

134. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7042-07, Standard Test method for dynamic viscosity and density of liquids by stabinger viscometer (and the calculation of kinematic Viscosity), West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2007.

135. BARROS, N.,B., SCARMINIO, I., BRUNS, R., *Planejamento e otimização de experimentos*. UNICAMP, Campinas, p.66, 1966.

136. GOUPY, J. Unconventional experimental designs theory and application. Chemometrics and intelligent laboratory systems. **33**,3-16, 1996.

137. TEOFILO, R. f., FERREIRA, M. M. C., Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Quim. Nova, Vol. **29**, Nº. 2, 338-350, 2006.

138. DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. 4ª Ed. Rio de Janeiro: Inmetro, 2011.

139. ISO 5725:1986. Precision of test methods.Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests.1986.