

**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^a. Dr^a. 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^a. Dr^a 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 (UFES-ES)

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

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

Figura 21.	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/SV.....	80
Figura 22.	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/CS.....	81
Figura 23.	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (altos teores) pelo método ASTM D6470 modificado e US/CS.....	82
Figura 24	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (baixos teores) pelo método US/SV e US/CS.....	83
Figura 25	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos (altos teores) pelo método US/SV e US/CS.....	84
Figura 26.	Comparação de métodos de extração de cloretos para amostras da etapa final Interlaboratorial.....	85
Figura 27.	Comparação de métodos de extração de cloretos para amostras da etapa final e intermediária Interlaboratorial.....	86
Figura 28.	Regressão ortogonal dos resultados das extrações de cloretos das amostras analisadas no Programa Interlaboratorial – CENPES –UFMS e UFES.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição elementar média do petróleo.....	21
Tabela 2.	Classificação do Petróleo de acordo com °API.....	23
Tabela 3.	Solventes utilizados na extração líquido- líquido.....	39
Tabela 4.	Caracterização do petróleo A	48
Tabela 5.	Caracterização dos petróleos B, C e D	48
Tabela 6.	Caracterização do petróleo E	49
Tabela 7.	Caracterização dos petróleo F e G	49
Tabela 8.	Distribuição do diâmetro de gota média D(4,3) nas amostras por difração a laser.....	50
Tabela 9.	Resultados obtidos para determinações de metais por ICP OES na amostra de água de formação.....	51
Tabela 10.	Variáveis e níveis utilizados para planejamento experimental e as respostas obtidas para a extração de cloretos em petróleos.....	54
Tabela 11.	Resultados da avaliação dos brancos após processo de descontaminação das vidrarias e papel de filtro.....	66
Tabela 12.	Distribuição do diâmetro de gota média D (4,3) nas amostras.....	67
Tabela 13.	Resultados das variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental e as respostas obtidas para a extração de cloretos em petróleos.....	68
Tabela 14.	Estimativas do coeficiente de regressão com seus erros padrões.....	69
Tabela 15.	ANOVA para o ajuste do modelo quadrático de extração de cloretos por US.....	71
Tabela 16.	Eficiência de interação desemulsificante em diferentes temperaturas para extração de água em emulsão de petróleo (amostra E).....	75
Tabela 17.	Teste de recuperação de cloretos por extração US/CS e ASTM D6470 modificado (amostra G).....	76
Tabela 18.	Teste de recuperação de cloretos por extração US/CS e ASTM D6470 modificado (amostra F).....	76
Tabela 19.	Resultados obtidos de extração de cloretos (baixos teores) pelo método ASTM D6470 modificado U/CS e U/SV em amostras de monitoramento.....	77
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.....	78
Tabela 21.	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⁻¹ 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⁻¹ 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⁻¹ 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 (UFMS). 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⁻¹ 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	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivos específicos.....	21
3	REVISÃO DA LITERATURA	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	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	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	RESULTADOS E DISCUSSÃO	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	CONCLUSÃO	89
7	SUGESTÕES FUTURAS	90
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

