

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Instituto de Química

**ESTUDO EXPLORATÓRIO EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR
DIFERENTES SOLVENTES**

Caio Friaça Garcia

Projeto Final de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro com objetivo de obtenção de grau para conclusão do curso de Bacharelado em Química.

Orientador: João Francisco Cajaiba da Silva

Rio de Janeiro

2017

*Aos meus pais Aguiar Garcia e
Rosemary Garcia, sem os quais nenhuma
conquista como esta valeria a pena e para os
quais pretendo sempre ser motivo de orgulho.*

AGRADECIMENTOS

A meu pai, Aguiamar, minha mãe, Rose, minha irmã, Juliana, por todo amor, apoio e dedicação. Eles são os meus maiores incentivadores e não existem palavras que expressem os meus agradecimentos a eles.

A minha namorada e melhor amiga, Thamiris Pontes, por sempre estar ao meu lado, em todos os momentos. Pela sua inteligência, organização, simpatia, paciência me espelhei diversas vezes nela durante a graduação.

Aos amigos de infância uma vida toda pela amizade, incentivo e companheirismo.

Aos amigos de graduação, os quais sei que poderei contar nos melhores e piores momentos. Em especial ao Artur Gamaro, Vinícius Maia e Lennon Santos que estiveram presentes ao meu lado durante toda essa longa e difícil caminhada da graduação.

A meus amigos de laboratório, em especial para a Aline Viana, Alex Queiroz, Adriana Velloso, Danielly Mariano, Fabricio Queiroz e Vinícius Kartnaller cujas ideias foram fundamentais para que este trabalho fosse concluído a tempo.

A meu orientador João Francisco Cajaíba da Silva pela oportunidade de aprendizado e amizade.

A professora Michelle Rezende e seus alunos, pela utilização de seu laboratório e disponibilidade de seus equipamentos.

A todos os professores que foram capazes de transmitir da melhor maneira possível seu conhecimento e que foram imprescindíveis para que eu me tornasse um profissional competente.

A Dona Sônia que sempre esteve disposta a me ajudar durante toda a graduação, resolvendo todos os problemas que apareceram e num espaço de tempo mínimo.

Enfim, a todas as pessoas que já fizeram ou fazem parte da minha vida. Muito obrigado!

RESUMO

PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO EXPLORATÓRIO EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR DIFERENTES SOLVENTES.

ALUNO: Caio Friaça Garcia

ORIENTADOR: João Francisco Cajaíba da Silva, DQO – Instituto de Química – UFRJ.

A presença dos ácidos naftênicos (AN) em petróleo representa grandes consequências devido ao seu caráter ácido e, conseqüentemente, seu efeito corrosivo. Não há um método de extração validado que nos permite extrair os ácidos naftênicos para posterior caracterização e identificação estrutural.

Neste trabalho a extração dos ácidos naftênicos, em três solventes distintos (diclorometano, hexano e tolueno), foi monitorada em tempo real através da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR).

Os espectros dos extratos obtidos foram analisados e foram determinadas as massas recuperadas a partir de cada solvente.

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	iv
ÍNDICE GERAL.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Ácidos Naftênicos (AN)	02
1.2. Formação de Naftenatos de Cálcio	03
1.3. Problemas Relacionados com Ácidos Naftênicos	04
1.4. Técnicas de Isolamento e Caracterização de Ácidos Naftênicos	06
1.4.1. Extração de Ácidos Naftênicos	05
1.4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada	07
1.4.3. Reflectância Total Atenuada (ATR)	07
2. OBJETIVOS	09
3. MATERIAIS E MÉTODOS	10
3.1. Reagentes e Solventes	10
3.2. Lavagem da Amostra de Naftenatos de Cálcio	11
3.3. Equipamentos	11
3.3.1. Base para Controle de Variáveis de Processo	11
3.3.2. Espectrômetro no Infravermelho – ReactIR iC45m	12
3.3.3. Espectrômetro no Infravermelho – Nicolet 6700	13
3.4. Extração de Ácidos Naftênicos	13
3.5. Quantificação dos Ácidos Naftênicos	13
3.6. Identificação de Ácidos Carboxílicos pelo Ensaio do Iodeto-Iodato	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16

4.1. Lavagem com Isooctano	16
4.2. Extração e Quantificação de Ácidos Naftênicos no Depósito	18
5. CONCLUSÕES	31
6. PERSPECTIVAS	31
7. BIBLIOGRAFIA	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Possíveis estruturas de ácidos naftênicos presentes em óleos brutos.....	02
Figura 2 – Incrustação de naftenatos de cálcio (Goldszal, 2002).....	03
Figura 3 – Depósito de naftenatos de cálcio em compartimento de tratador eletrostático (Turner, 2.....	05
Figura 4 – Representação esquemática do funcionamento de extração líquido-líquido (Pavia, 2002)	06
Figura 5 – Célula de ATR.....	07
Figura 6 – EasyMax 102 Advanced.....	12
Figura 7 – ReactIR 45m.....	12
Figura 8 – Diagrama de blocos descritivos relativos às etapas realizadas nesse trabalho.....	15
Figura 9 – Isooctano após lavagem da incrustação de naftenato de cálcio.....	16
Figura 10 – Teste iodeto/iodato para: A) ácido benzoico (amostra padrão); B) isooctano da 1ª lavagem.....	17
Figura 11 – Espectro do hexano.....	19
Figura 12 – Espectro do tolueno.....	19
Figura 13 – Espectro do diclorometano.....	20
Figura 14 – Espectros obtidos durante a extração de AN em hexano.....	21
Figura 15 – Espectros 3D do monitoramento em tempo real da extração no solvente hexano....	22
Figura 16 – Monitoramento da absorção da carbonila (1700 cm^{-1}) durante a extração realizada utilizando o hexano como solvente.....	23
Figura 17 – Espectros obtidos durante a extração de AN em tolueno.....	24

Figura 18 – Espectros 3D do monitoramento em tempo real da extração no solvente tolueno.....	25
Figura 19 – Monitoramento da absorção da carbonila durante a extração realizada utilizando o tolueno como solvente.....	25
Figura 20 – Espectros da extração de AN em diclorometano.....	26
Figura 21 – Espectro na região do infravermelho da água.....	27
Figura 22 – Espectros na região do infravermelho do extrato de ácidos naftênicos (AN-DCM) em diclorometano (DCM).....	29

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes e solventes utilizados em todo o trabalho.....	10
Tabela 2 – Modo de preparo das soluções de I e IO_3^- e suspensão de amido.....	14
Tabela 3 – Valor das massas empregadas nas lavagens executadas para os três solventes utilizados na extração.....	17
Tabela 4 – Solubilidade dos solventes em água a 25°C (Yalkowsky, 2003).....	28
Tabela 5 – Quantificação de AN em seus respectivos solventes.....	30

1. INTRODUÇÃO

O petróleo consiste de uma mistura bastante complexa de composição e aspecto variáveis, cujos componentes principais são parafinas de peso molecular variável, compostos aromáticos, resinas e asfaltenos, formando uma dispersão coloidal e acumulando-se na rocha reservatório. Essa mistura possui moléculas pequenas, que compõem a fase gasosa e moléculas maiores, responsáveis pelo aspecto líquido do óleo. Além disso, associada ao óleo e ao gás há, também, a chamada água de formação ou conata, que é a água extraída formada no processo de produção do petróleo. As características de diferentes óleos variam enormemente de acordo com a região produtora (Thomas, 2001).

A origem do petróleo provém da deposição de matéria orgânica juntamente com sedimentos que sofreram por um longo período os efeitos de temperatura e pressão. O que determina o tipo de óleo gerado é a fonte de matéria orgânica, a intensidade do processo térmico, entre outros fatores. Por conta do elevado consumo de produtos provenientes do petróleo, novas reservas têm de ser encontradas e exploradas (Passade-Boupat, 2012). Entretanto, essa exploração tem sido realizada em óleos cuja composição é rica em ácidos naftênicos, os quais são provenientes, principalmente, da biodegradação do óleo por microrganismos que diminuem a concentração dos componentes parafínicos (Saab, 2005).

A presença desses ácidos leva a sérios problemas, tendo como destaque a corrosão nas unidades de refino (Mohammed, 2009). Por ser um grupo muito complexo de ácidos orgânicos, sua identificação se torna difícil. Além disso, sua concentração em óleo é muito baixa, dificultando mais ainda sua caracterização.

Para auxiliar no desenvolvimento de métodos de caracterização desses compostos, adotou-se como objetivo a utilização de três solventes distintos (diclorometano, hexano e tolueno) para extração de ácidos naftênicos de uma amostra real de incrustação de naftenatos de cálcio. A extração foi monitorada em tempo real com o auxílio do equipamento ReactIR 45m, da fabricante Mettler Toledo, para otimização do processo. Com isso, espera-se demonstrar a eficiência de cada solvente, em relação à quantidade de material obtido, além de otimizar o tempo necessário para cada extração.

1.1. Ácidos Naftênicos (AN)

Dentre os diversos ácidos presentes no petróleo, os ácidos naftênicos são os que não possuem definição muito bem estruturada, sendo essa uma das dificuldades na caracterização desses compostos. Na literatura, eles são geralmente descritos como ácidos que possuem anéis saturados com fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O_2$, onde n representa o número de átomos de carbono e Z significa a deficiência de hidrogênios em ácidos cíclicos (Brient, 1995).

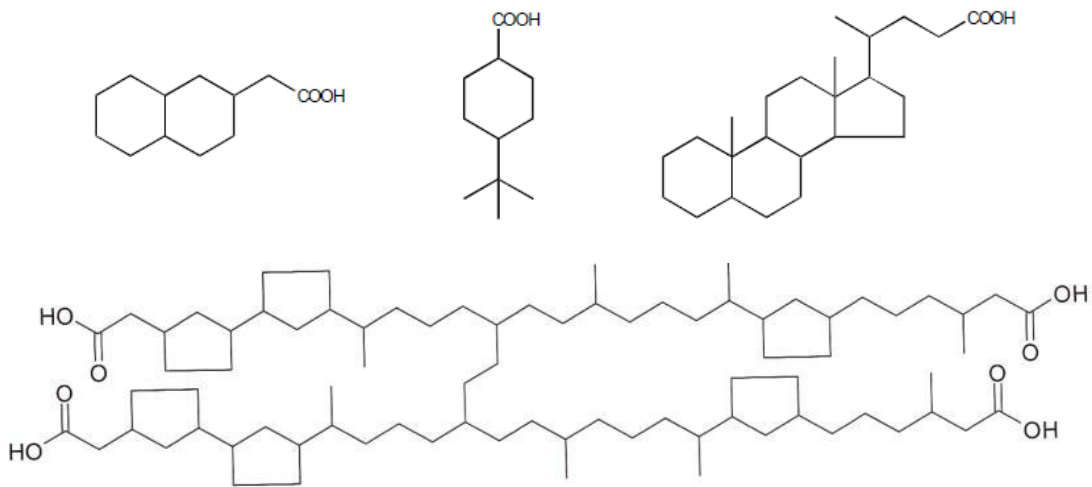


Figura 1 – Possíveis estruturas de ácidos naftênicos presentes em óleos brutos.

Sabe-se que esses ácidos provocam corrosão, emulsões e incrustações de naftenatos de cálcio na tubulação e/ou dutos, por exemplo. Uma das maneiras de estimar este valor é através da medida do número total de ácidos, ou TAN (do inglês, Total Acid Number) que consiste na quantidade, em miligramas, de KOH consumida para neutralizar 1g de óleo. Esse valor indica a acidez naftênica do óleo, ou seja, a atividade corrosiva da mesma. Entretanto, não diz respeito à qualidade do óleo, sendo necessário um método mais específico de caracterização para tal (Gruber, 2012).

1.2. Formação de Naftenatos de Cálcio

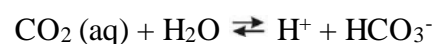
Utiliza-se o termo naftenatos para descrever o ânion RCOO^- (Rousseau, 2001). A formação da naftenatos de cálcio (Figura 2) ocorre durante a produção de petróleo, em conjunto com a formação de carbonato de cálcio. Com a despressurização do poço, há o deslocamento do equilíbrio, reduzindo a solubilidade do dióxido de carbono. Para restabelecer o equilíbrio, ácido carbônico é dissociado e consumido, junto com íons hidrônio, aumentando o pH. Os ácidos naftênicos e o bicarbonato são dissociados e levados a naftenatos e carbonatos, respectivamente, na tentativa de compensar o pH. Em seguida, os íons dissociados são capazes de se ligar com sódio e cálcio presentes no reservatório.



Figura 2 – Incrustação de naftenatos de cálcio (Goldszal, 2002).

As reações seguintes mostram as etapas até a formação de precipitado de carbonato e naftenatos de cálcio:

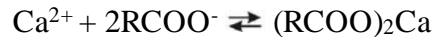
Despressurização e aumento do pH



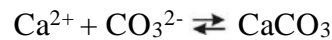
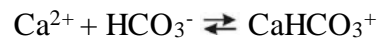
Dissociação do ácido naftênico e do bicarbonato



Precipitação de naftenatos de cálcio



Precipitação de carbonato de cálcio



Deve-se levar em consideração que carbonato de cálcio tende a co-precipitar com naftenatos de cálcio, acarretando em mais um problema na produção de petróleo. E, diferente dos $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$, que vão preferencialmente para a interface óleo-água por conta de sua enorme cadeia apolar, o CaCO_3 se deposita na fase aquosa. Sendo assim, há a formação de depósitos de naftenatos de cálcio, juntamente com depósitos de carbonato de cálcio.

1.3 Problemas Relacionados com Ácidos Naftênicos

Um dos principais empecilhos causados por esses ácidos, além de corrosão, é a formação de depósitos de naftenatos de cálcio (Figura 3). Como visto anteriormente, a formação desses depósitos está ligada a ácidos naftênicos (Turner, 2005).

Como consequência disso, outros problemas podem ser observados tais como queda na produção, obstrução de poços, pausas indesejadas nas operações. Ou seja, problemas relacionados a garantia de escoamento; do inglês, *flow assurance* (Mapolelo, 2011). A solução para isso pode ocorrer através de tratamento químico ou intervenção física. Seja qual for o método aplicado, elevados custos estão atrelados a eles.



Figura 3 – Depósito de naftenatos de cálcio em compartimento de tratador eletrostático (Turner, 2005).

A prevenção certamente é a melhor solução. Porém, devido a complexidade na determinação de sua estrutura, a caracterização desses compostos é um grande desafio. E, para que medidas sejam tomadas, é necessário um entendimento melhor de como ocorre sua formação e quais fatores realmente influenciam.

1.4. Técnicas de Isolamento e Caracterização de Ácidos Naftênicos

A concentração de ácidos naftênicos no óleo é relativamente baixa, podendo atingir até 4% em massa. Além disso, as diferentes estruturas que dão origem aos naftenatos de cálcio num determinado óleo bruto podem ser consideradas um problema. Cerca de 1500 ácidos diferentes foram encontrados em um único óleo bruto da Califórnia (Rousseau, 2001). O isolamento e caracterização de ácidos naftênicos, a partir de óleos crus e depósitos de naftenatos, se torna necessário para entendimento claro do papel desses ácidos no processo de formação de naftenatos (Mohammed, 2009). A extração é uma das técnicas utilizadas para o isolamento desses ácidos e sua caracterização pode ser feita por diferentes técnicas dentre elas, espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia gasosa de alta resolução (Scott, 2008).

1.4.1. Extração de ácidos naftênicos

A transferência do soluto de um solvente para outro, denomina-se extração – nesse caso, extração líquido – líquido. A Figura 4 ilustra o processo generalizado de extração líquido – líquido (Pavia, 2002).

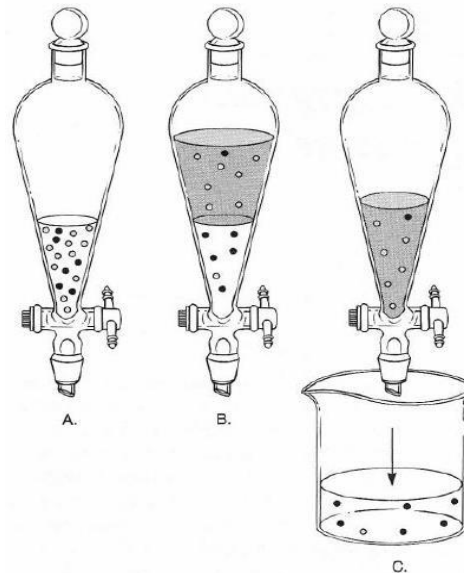


Figura 4 – Representação esquemática do funcionamento de extração líquido-líquido (Pavia, 2002).

- A. O solvente X contém mistura de compostos (representado em branco e preto).
- B. Adiciona-se ao funil de separação o solvente Y e, após agitação, a maioria das moléculas representadas em branco são extraídas para o solvente adicionado, por conta da maior solubilidade das moléculas brancas no novo solvente.
- C. Removendo-se o solvente X, obtém-se a separação parcial dos compostos.

Nesse tipo de extração, na maioria das vezes, há a utilização de uma fase aquosa e de um solvente orgânico. Alguns solventes orgânicos como acetona, dietil éter, tolueno, hexano, diclorometano (Mohammed, 2009), não são miscíveis em água e são utilizados para extração líquido – líquido (Pavia, 2002).

1.4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Atenuada (FTIR-ATR)

Essa técnica se baseia na interação entre radiações eletromagnéticas e matérias na região do infravermelho (IV). Os instrumentos comumente usados realizam varreduras na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}). A FTIR-ATR é um dos métodos aplicados para identificar grupos funcionais e até definir a estrutura de certas substâncias (Pavia, 2001).

A FTIR tem considerável vantagem, pois o espectro na região do infravermelho de determinada amostra pode ser obtido de forma bem rápida ou até mesmo, dependendo do equipamento utilizado, obtida em tempo real. Dentre outros fatores é um método de fácil utilização e ampla aplicabilidade, muitas informações estruturais podem ser extraídas de um espectro infravermelho, além de ser uma técnica não destrutiva (Pavia, 2001).

1.4.3. Reflectância Total Atenuada (ATR)

Na técnica por reflectância total atenuada a amostra é posicionada contra um cristal especial, chamado de elemento de reflexão interna. A Figura 5 mostra o funcionamento de uma célula de ATR. Um feixe de radiação entra no cristal e sofre reflexão interna. Ao ser incidido, o feixe perde energia em comprimentos de onda característicos da absorção do material analisado. As múltiplas reflexões ao longo do comprimento de onda da amostra atenuam a intensidade da radiação.

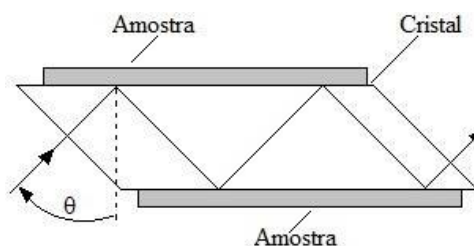


Figura 5 – Célula de ATR.

O material dos cristais utilizados nas células ATR possuem baixa solubilidade em água. Por isso, há uma menor interferência do solvente no espectro, facilitando a subtração do espectro da amostra. Em resumo, a FTIR-ATR é uma técnica rápida, não destrutiva, relativamente simples e sua aplicação tem aumentado constantemente nas mais variadas linhas de pesquisa.

2. OBJETIVOS

Levando-se em consideração a dificuldade na identificação e caracterização de ácidos naftênicos, o objetivo geral desse trabalho é contribuir para o desenvolvimento de um método para extração e caracterização desses compostos. O analito utilizado é proveniente de uma amostra real de incrustação de naftenatos de cálcio.

Para isso, alguns objetivos específicos foram considerados:

- Avaliar a eficácia de determinados solventes para a extração, com o auxílio da FTIR;
- Monitorar o método de extração para otimizar o processo descrito na literatura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos e materiais empregados para a realização deste trabalho estão detalhados nesta seção.

3.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes e solventes utilizados em todo o trabalho.

Reagente	Fornecedor
Ácido Clorídrico P.A. (HCl) 36,5-38%	ISO FAR
Ácido Naftênico Comercial	Aldrich Chemistry
Amido de milho	Maisena
Diclorometano P.A. 99,5%	ISO FAR
Hexano P.A. 99%	ISO FAR
Iodato de potássio (KIO ₃) P.A.	Reagen
Iodeto de potássio (KI) P.A.	Reagen
Isooctano P.A. 99,5%	Vetec Química Fina Ltda.
Depósito de Naftenatos de Cálcio	PETROBRAS
Sulfato de Sódio Anidro P.A. (Na ₂ SO ₄) 99%	Vetec Química Fina Ltda.
Tolueno P.A. 99,5%	ISO FAR

3.2. Lavagem da Amostra de Nafenatos de Cálcio

Por se tratar de uma amostra real, em sua composição há a presença de óleo. Dessa forma, uma lavagem com um solvente apropriado contribui para a obtenção de um produto relativamente mais limpo, livre de óleo.

Para a lavagem da amostra, 5,0g de amostra de incrustação que contém nafenatos e carbonato de cálcio são adicionados a um bécher onde são adicionados 40 mL de isooctano. A suspensão formada é mantida à temperatura ambiente, sob agitação magnética por cerca de uma hora. Em seguida o material é filtrado a vácuo. O processo se repete mais duas vezes, totalizando três lavagens com isooctano. Em seguida, o sólido isolado é colocado na estufa por 3 horas a 99°C para secagem.

3.3. Equipamentos

Nessa seção serão descritos os equipamentos empregados em todas as etapas do trabalho experimental.

3.3.1. Base para Controle de Variáveis de Processo

As extrações foram efetuadas em reatores cilíndricos de vidro com volume de 100 mL que são inseridos em uma base para controle automático de variáveis de processo modelo EasyMax 102 fabricado pela Mettler-Toledo, apresentado na Figura 6. O vaso de vidro é adaptado a uma jaqueta para controle de temperatura e da velocidade de agitação de barras magnéticas. A temperatura é controlada através de um sensor, que é inserido ao meio.

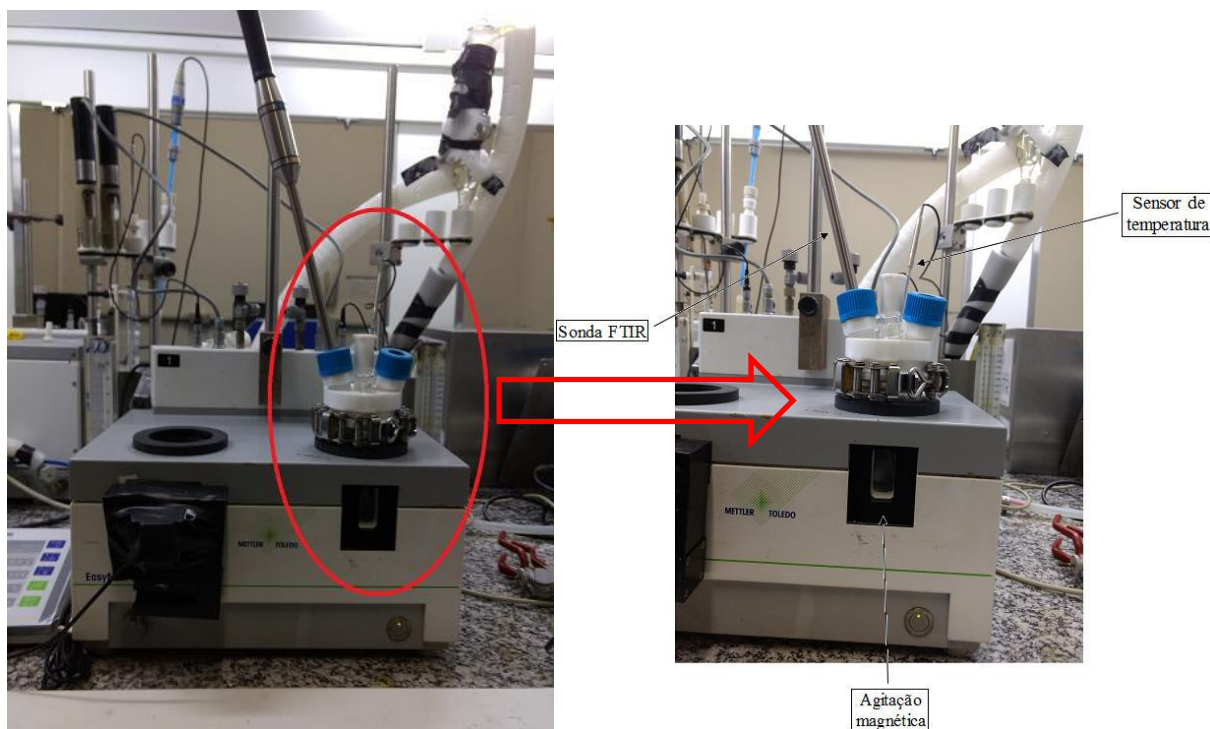


Figura 6 – EasyMax 102 Advanced.

3.3.2. Espectrômetro no Infravermelho – ReactIR iC45m

O espectrômetro ReactIR iC 45m do fabricante Mettler Toledo, visto na Figura 7, é um equipamento que contém um sensor de atenuação da reflectância total de feixe de laser que opera na faixa de $2000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

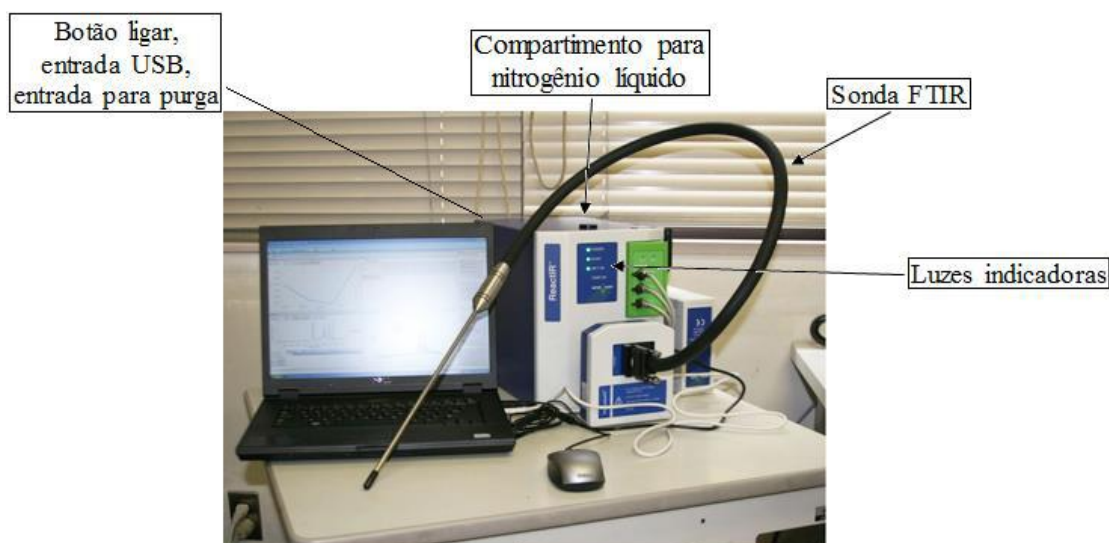


Figura 7 – ReactIR iC 45m.

3.3.3. Espectrômetro no Infravermelho – Nicolet 6700

O sistema de espectroscopia Nicolet 6700–FTIR, diferente do ReactIR iC 45m, que é uma técnica in-line, o Nicolet 6700–FTIR faz o uso de pastilha de KBr para a obtenção dos espectros, impedindo sua aplicação no monitoramento em tempo real. Além disso, a faixa de varredura desse equipamento é maior, vai de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.4. Extração de Ácidos Naftênicos

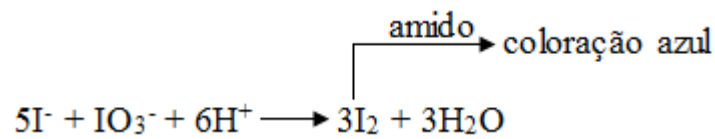
A metodologia adotada por Mohammed (2009) foi adaptada para a realização das extrações: adicionou-se ao vaso do reator EasyMax, 23 mL de HCl 3M, 80 mL de solvente (diclorometano, hexano ou tolueno) e a incrustação previamente lavada com isooctano. A mistura foi submetida a agitação magnética (300 rpm) e temperatura controlada de 25 °C. A sonda do ReactIR iC 45m foi inserida na fase orgânica. Ao término da extração, sucessivas lavagens com água Milli-Q foram feitas até que o pH da fase aquosa ficasse próximo do pH da água Milli-Q (6,5), sugerindo a completa remoção do HCl do meio reacional. Adicionou-se o solvente a cada extrato para que todos atingissem o mesmo volume final.

3.5. Quantificação dos Ácidos Naftênicos

Primeiramente pesou-se um balão vazio onde foram adicionados 5,0 mL de extrato de AN e evapora-se o solvente a pressão reduzida. Após a secagem, pesa-se novamente o balão, contendo agora somente AN. Essa massa é subtraída da massa do balão e dividida por 5,0 mL, obtendo-se, então, a massa de AN extraída por mililitro.

3.6. Identificação de Ácidos Carboxílicos pelo Ensaio do Iodeto-Iodato

Como os ácidos naftênicos são insolúveis em água, a utilização de indicadores ácido – base não é muito eficiente. Portanto, a reação com o sistema iodeto-iodato, que leva à formação de iodo na presença de amido, é a escolha mais correta a se fazer. A reação possui grande sensibilidade, podendo ser utilizada com volumes e concentrações pequenas (Lachter, 2015):



O procedimento usado foi o mesmo descrito por Lachter (2015), com algumas adaptações:

Tratou-se a amostra com algumas gotas de solução de iodeto de potássio. Em um tubo de ensaio, o sistema é aquecido por cerca de 5 minutos em banho-maria sem agitação. Após o sistema esfriar, adicionou-se algumas gotas de suspensão de amido. Então, adicionou-se à mistura, gotas da solução de iodato. Ela foi aquecida por cerca de 5 minutos em banho-maria. O aparecimento de uma coloração azul indica a presença de grupamento ácido na amostra. Caso a coloração do sistema se mantenha inalterada, não há a indicação da presença de grupamento ácido na mistura.

O modo de preparo das soluções empregadas para esses ensaios está descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Modo de preparo das soluções de I^- e IO_3^- e suspensão de amido.

Reagente	Modo de preparo das soluções/suspensão
KI (Iodeto de potássio)	Dissolve-se 0,2g de KI em 10mL de água previamente fervida. A solução deve permanecer incolor.
KIO ₃ (Iodato de potássio)	Dissolve-se 0,4g de KIO ₃ em 10mL de água previamente fervida.
Suspensão de amido	Suspende-se 10g de amido de milho em, aproximadamente, 5mL de água. Essa pasta é adicionada a 10mL de água em ebulição, ferve-se por um minuto e, em seguida, deixa-se esfriar. Essa suspensão deve ser preparada no mesmo dia de uso.

O fluxograma da Figura 8 apresenta, de maneira resumida, um esquema do método de extração empregado nesse trabalho, com o intuito de facilitar a compreensão de todas as etapas desenvolvidas e dos resultados obtidos.

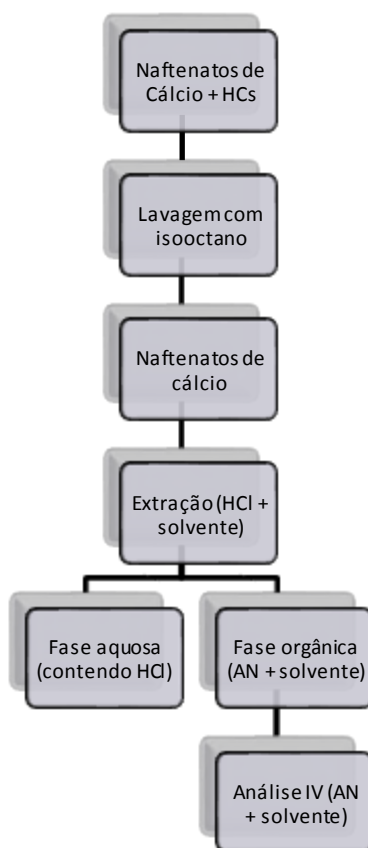


Figura 8 – Diagrama de blocos descritivos relativos às etapas realizadas nesse trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tópicos listados nessa seção apresentarão os resultados obtidos e as respectivas discussões.

4.1. Lavagem com Isooctano

A primeira etapa, de acordo com a Figura 8, é a lavagem da amostra com isooctano para retirar o excesso de óleo, tendo em vista que se trata de uma amostra real. Ou seja, essa etapa foi necessária para a obtenção do analito com menos impurezas provenientes do óleo.

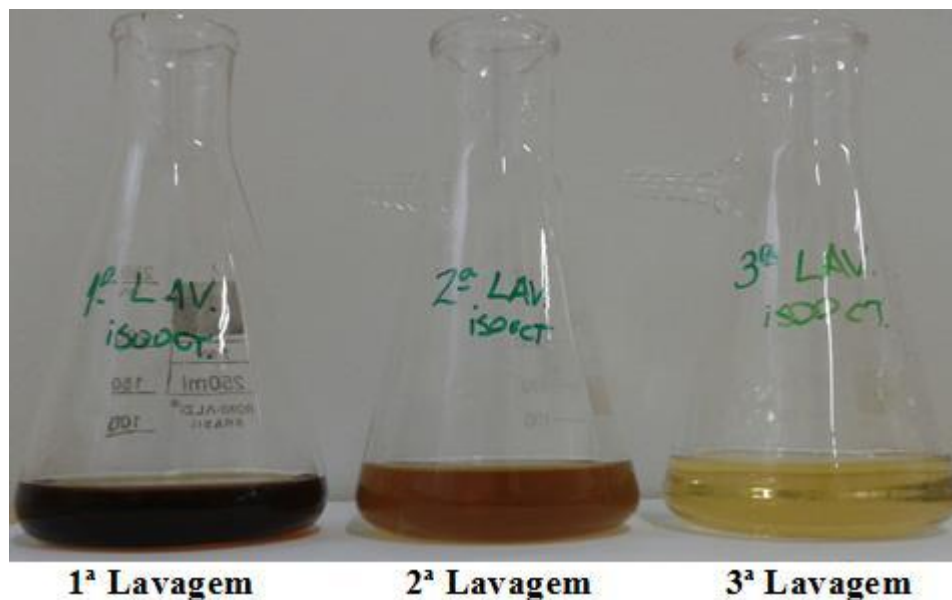


Figura 9 – Isooctano após lavagem da incrustação de naftenatos de cálcio.

Três lavagens foram feitas para uma maior eficácia da etapa. Como pode ser visto na Figura 9, o excesso de óleo presente na amostra diminuiu com o decorrer da lavagem. Entretanto, foi necessário analisar as três soluções pós-lavagem para verificar se houve extração de ácidos naftênicos da amostra ou não. Nesse caso, um simples teste foi realizado, o ensaio do iodeto-iodato.

Esse ensaio pode ser realizado para amostras em pequenas quantidades. Foi realizado para todas as soluções de isooctano pós-lavagem e o resultado, para todos, foi de negativo para

ácido, como mostra a Figura 10. Ou seja, o isooctano não extraiu ácidos orgânicos da incrustação.

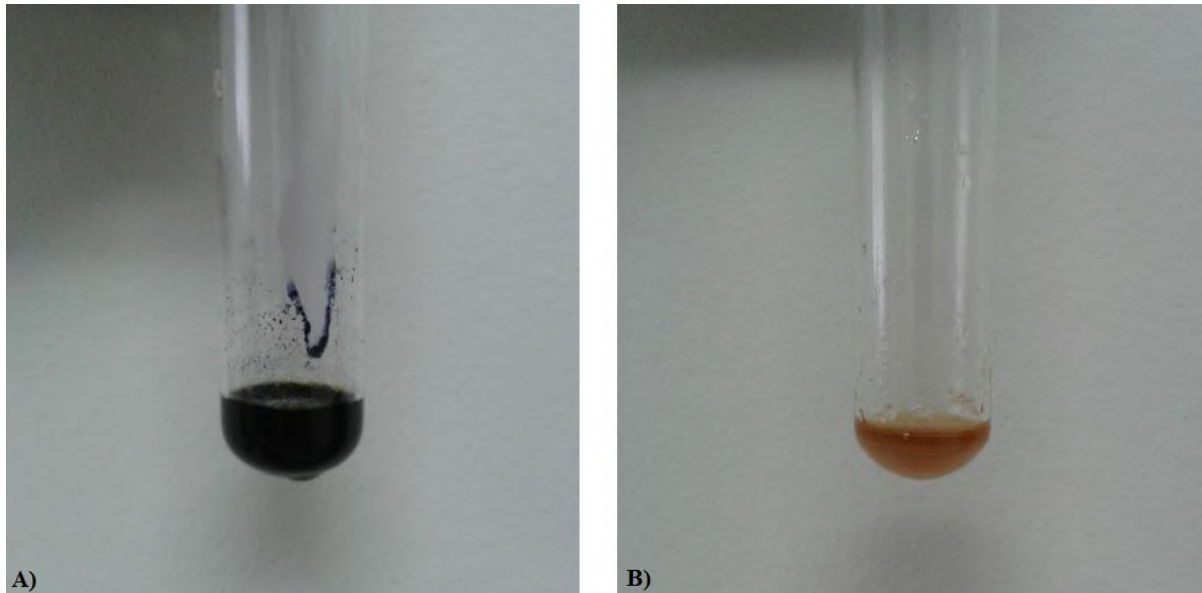


Figura 10 – Teste iodeto/iodato para: A) ácido benzoico (amostra padrão); B) isooctano da 1ª lavagem.

A Tabela 3 mostra os valores das massas antes e depois das lavagens. Onde a massa obtida depois da lavagem é a utilizada na extração com o solvente orgânico.

Tabela 3 – Valor das massas empregadas nas lavagens executadas para os três solventes utilizados na extração.

Extração com	Massa antes da lavagem	Massa depois da lavagem
DCM	5,0005g	4,5283g
DCM Duplicata	5,0301g	4,5024g
Hexano	5,0677g	4,6493g
Hexano Duplicata	5,0360g	4,4817g
Tolueno	5,0108g	4,5320g
Tolueno Duplicata	5,0668g	4,6179g

A diferença nas massas obtidas após a lavagem está relacionada a não homogeneização dela.

4.2. Extração e Quantificação de Ácidos Naftênicos no Depósito

Antes da escolha dos três solventes utilizados nesse trabalho, dois outros foram testados nas extrações de ácidos naftênicos, metilisobutilcetona e acetato de etila. Os dois não foram utilizados por apresentarem em sua estrutura, o grupamento C=O. Mesmo não sendo pertencente a um ácido, esse grupo funcional interferiria no espectro de absorção no infravermelho durante as extrações. Sendo assim, os solventes utilizados e que extraíram uma quantidade significativa de material da incrustação foram os listados abaixo:

- Diclorometano;
- Hexano;
- Tolueno.

Após a lavagem da incrustação com isooctano a extração dos ácidos naftênicos contidos na incrustação de naftenatos de cálcio, foi monitorada por ATR-FTIR em tempo real. Levando em consideração a lei de Lambert–Beer, sabe-se que a intensidade do sinal é diretamente proporcional a concentração da espécie presente no meio. Depois de adicionar a amostra ao solvente, a intensidade do sinal correspondente a banda da carbonila aumenta com o progresso da extração, indicando um aumento na concentração de ácidos naftênicos no meio. Dessa maneira, foi possível determinar em que momento ela se deu por completo, quando o sinal estabilizou. Além do mais, para verificar se os procedimentos realizados são reprodutíveis, duplicatas de cada experimento foram executadas. Os espectros no infravermelho dos solventes utilizados nas extrações, destacando suas principais bandas de absorção, estão representados nas Figuras 11, 12 e 13.

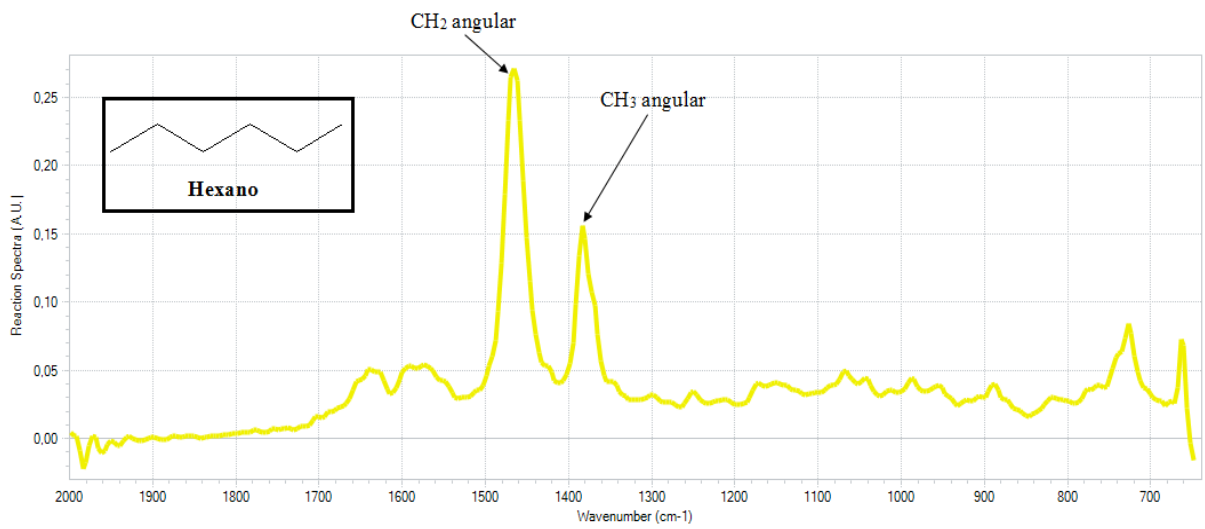


Figura 11 – Espectro do hexano.

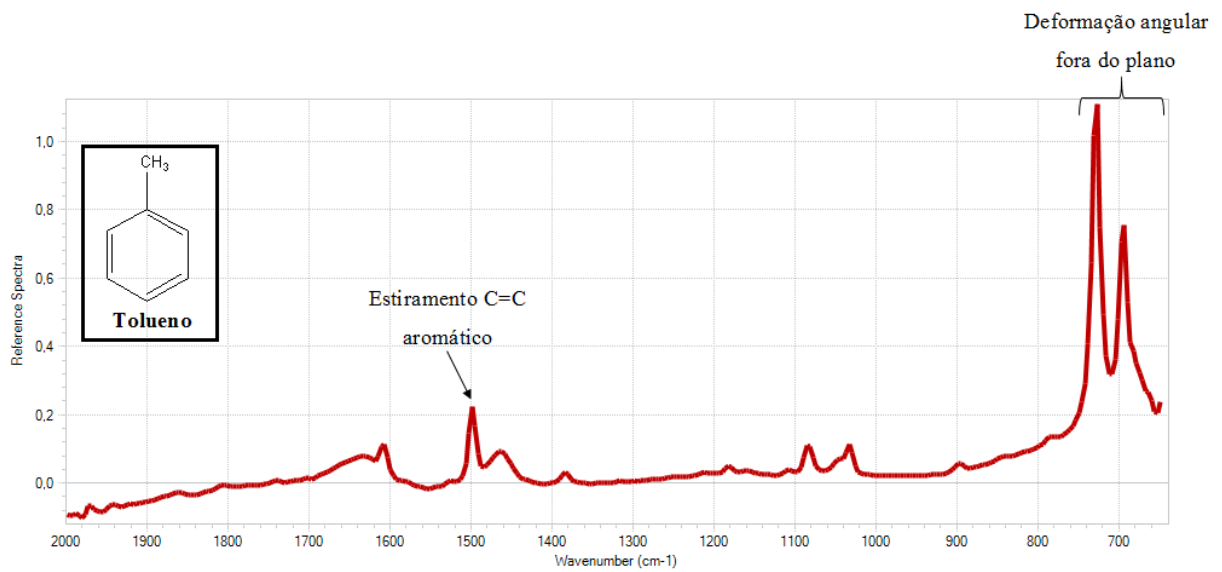


Figura 12 – Espectro do tolueno.

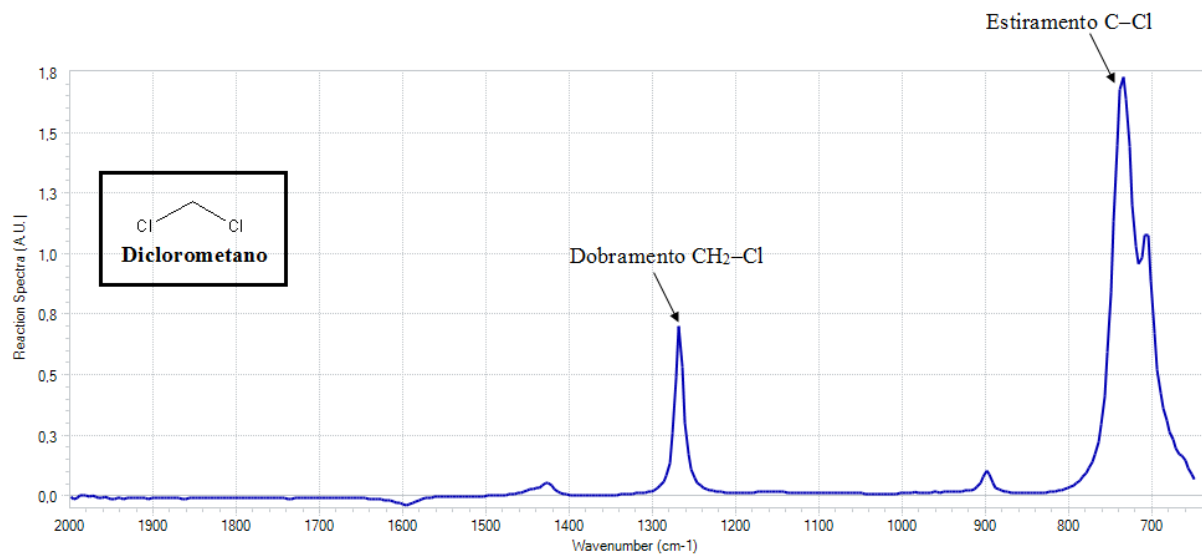


Figura 13 – Espectro do diclorometano.

A Figura 14 ilustra alguns espectros obtidos em diferentes tempos de extração de ácidos naftênicos usando hexano.

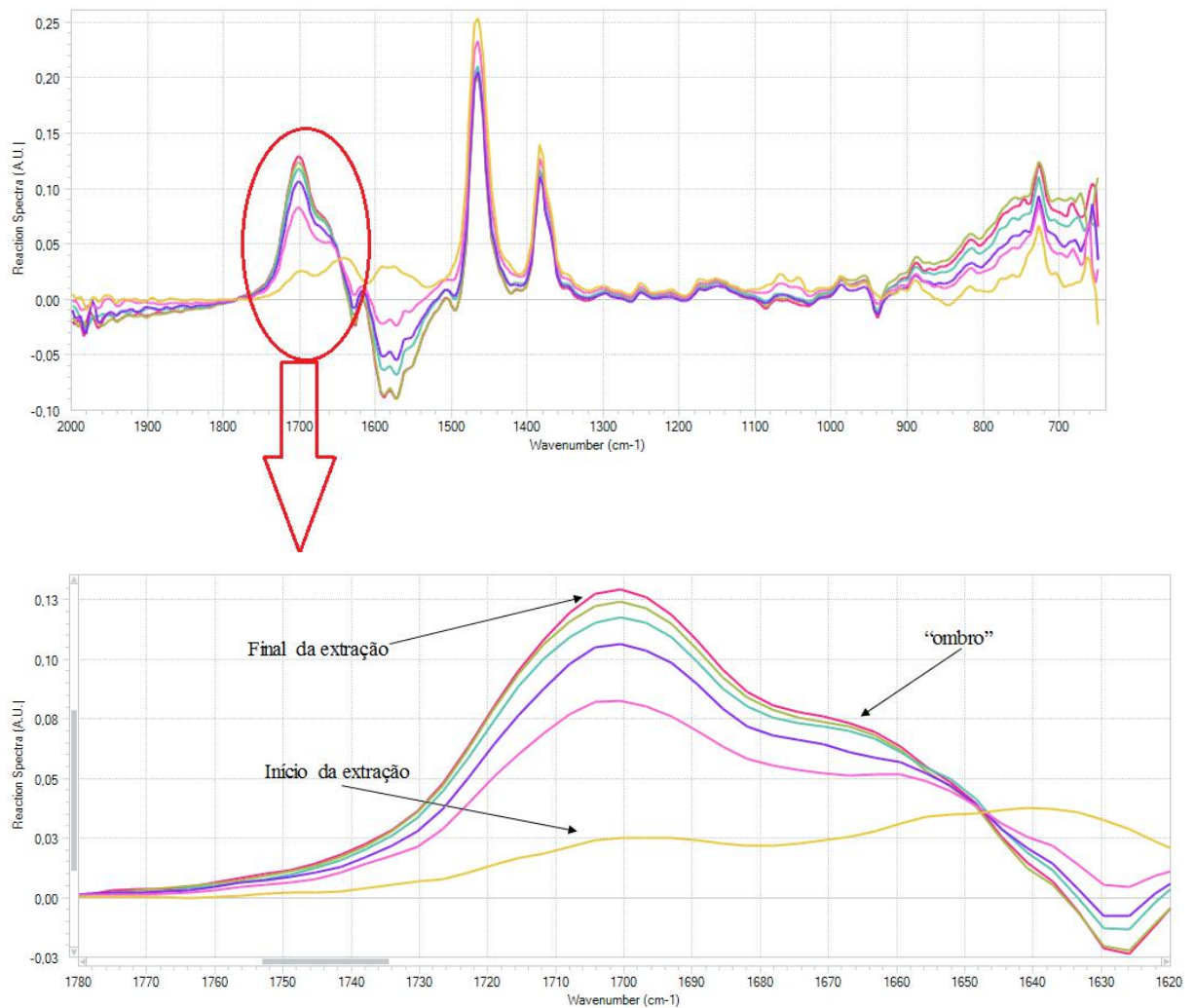


Figura 14 – Espectros obtidos durante a extração de AN em hexano.

A absorção referente à carbonila dos ácidos nafiênicos ocorreu em 1700 cm^{-1} . Analisando-a, é possível visualizar um aumento gradual do sinal monitorado, esse aumento ocorre com o decorrer do tempo e, conseqüentemente, com o decorrer da extração. Ou seja, a intensidade do sinal aumenta à medida que a extração acontece. Além disso, um “ombro” pode ser visto e seu aparecimento pode ser atribuído à presença de água no meio que é oriunda da água presente na fase inorgânica (HCl aquoso).

A Figura 15 mostra os espectros em 3D da extração em hexano, destacando o aumento gradual da intensidade da banda C=O de ácidos carboxílicos.

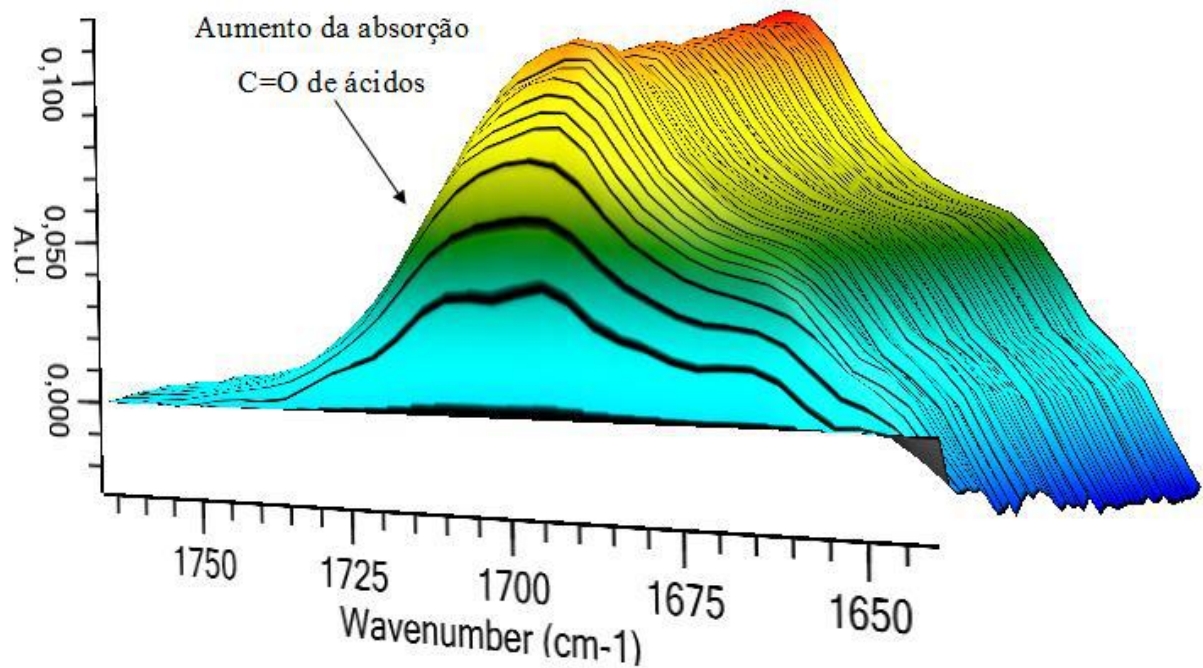


Figura 15 – Espectros 3D do monitoramento em tempo real da extração no solvente hexano.

Após certo tempo, houve a estabilidade do sinal monitorado. Permanecendo constante por quase todo o restante do experimento. Com base no monitoramento do sinal da carbonila foi possível estimar o tempo de extração nos diferentes solventes estudados. A Figura 16 ilustra o gráfico das linhas de tendência da extração em hexano.

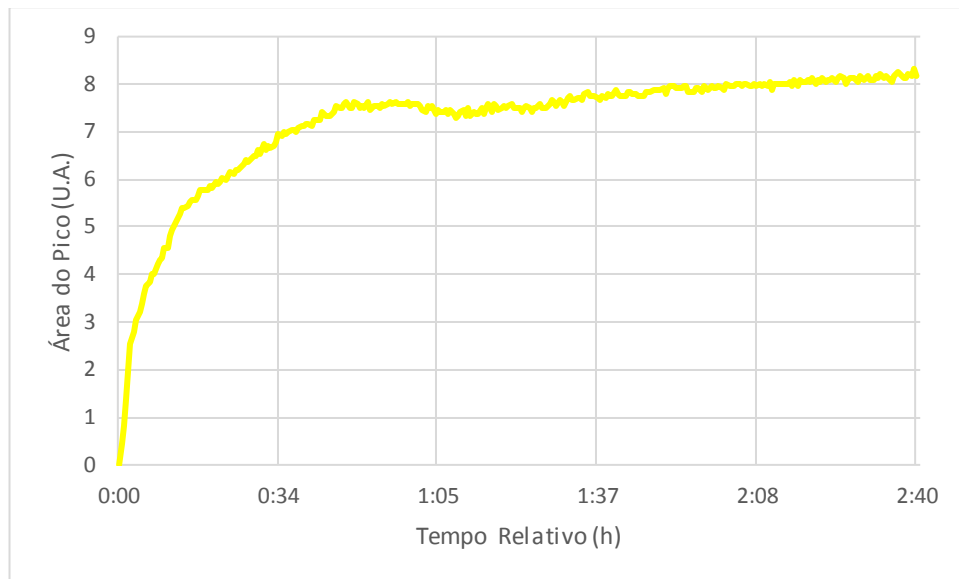


Figura 16 – Monitoramento da absorção da carbonila (1700 cm^{-1}) durante a extração realizada utilizando o hexano como solvente.

Como mostra a Figura 16, a extração ocorreu por cerca de quarenta minutos, até que houvesse uma estabilização do sinal por, aproximadamente, 1 hora. Logo, sem variações bruscas de sinal, assim como ocorreu no início, encerrou-se o experimento de extração para esse solvente.

As Figuras 17-19 mostram o monitoramento da extração de ácidos naftênicos empregando o solvente tolueno.

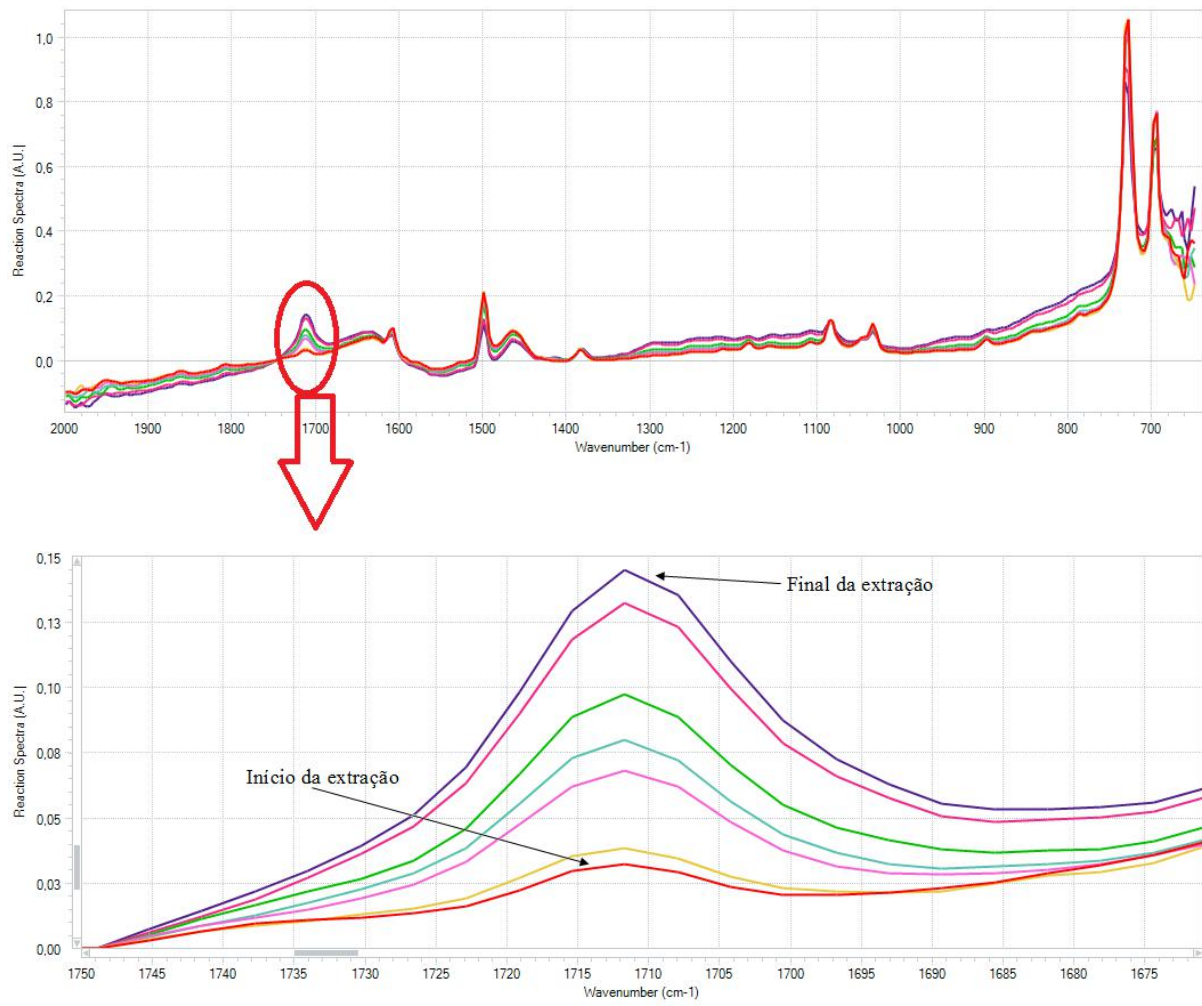


Figura 17 – Espectros obtidos durante a extração de AN em tolueno.

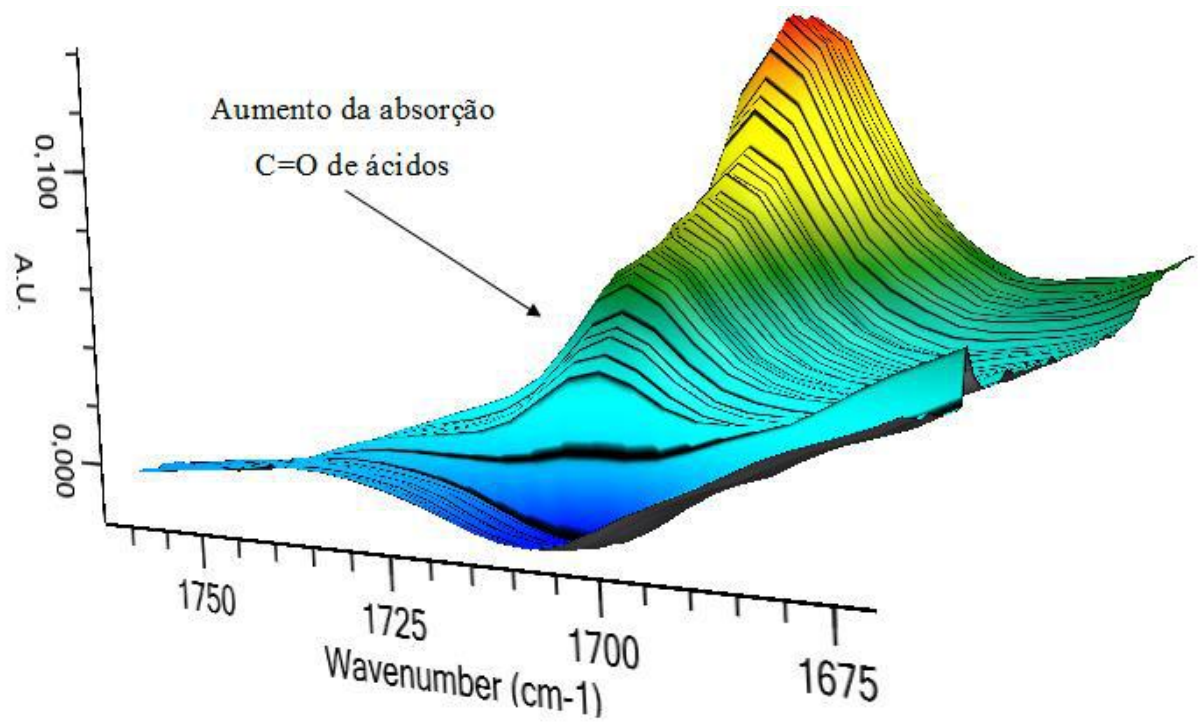


Figura 18 – Espectros 3D do monitoramento em tempo real da extração no solvente tolueno.

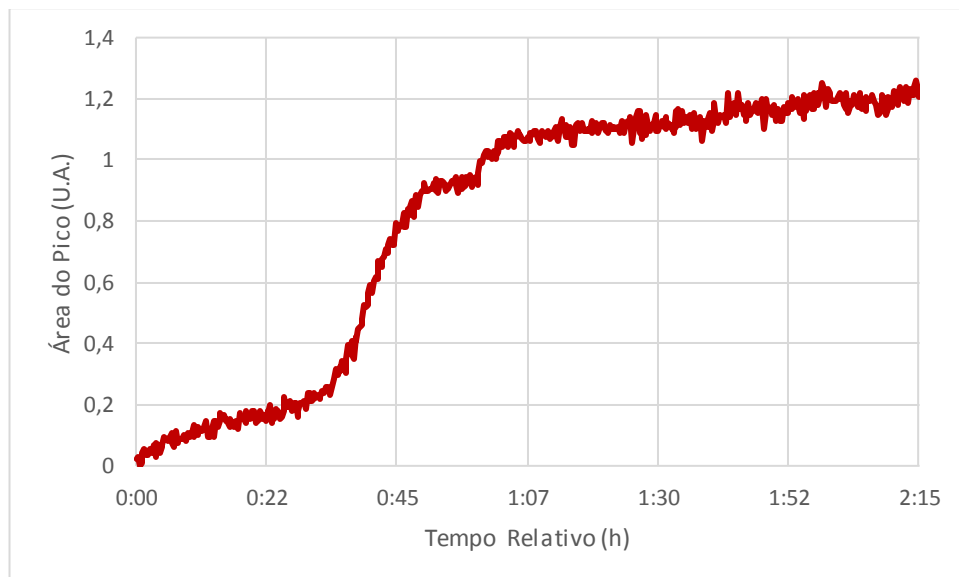


Figura 19 – Monitoramento da absorção da carbonila durante a extração realizada utilizando o tolueno como solvente.

Diferente do hexano, a extração do AN em tolueno levou 1 hora para estabilizar o sinal monitorado, além de não apresentar o “ombro” relativo à água presente no solvente.

De acordo com a metodologia descrita por Mohammed (2009), o tempo necessário para a extração foi de 25h. Pela análise das Figuras 16 e 19, verificamos que esse tempo não é necessário, pois a extração durou um tempo médio de 3h. Sendo assim, não há a necessidade de realizar a extração pelo mesmo período de tempo descrito por Mohammed (2009).

Já na utilização do diclorometano, o monitoramento não foi efetivo visto que a absorção da água sobrepôs a absorção relativa à carbonila dos ácidos naftênicos, como pode ser visto na Figura 20.

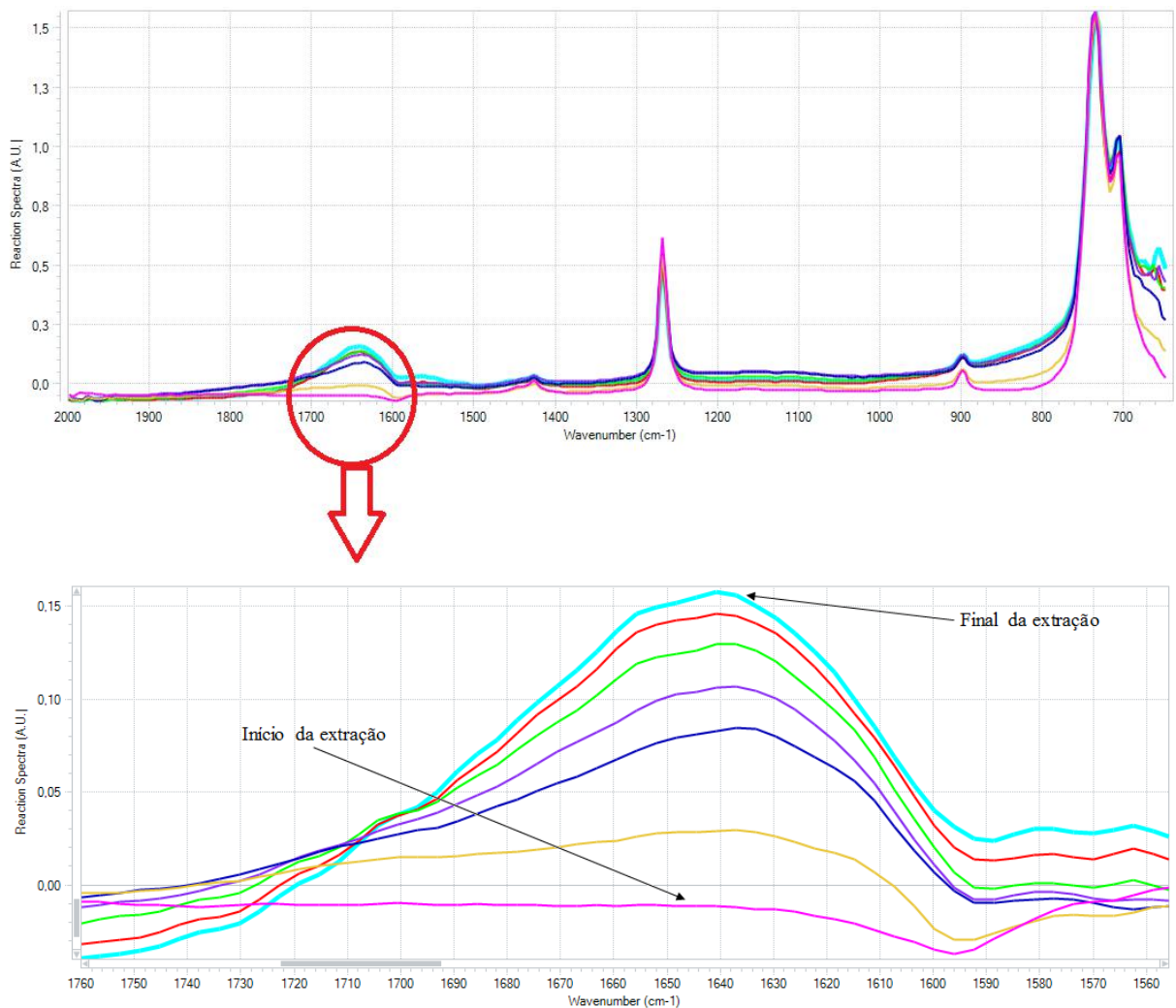


Figura 20 – Espectros da extração de AN em diclorometano.

Deve-se observar na Figura 20, que o centro da banda que sofreu variação, não corresponde aos 1700 cm^{-1} relacionados à carbonila dos ácidos naftênicos. O máximo dessa banda ocorre em 1640 cm^{-1} , que coincide com a absorção da água. O aumento da concentração de água se deve à evaporação do diclorometano ocorrida durante o processo de extração, pois o diclorometano tem ponto de ebulição igual a $39,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso pode ter ocorrido por não ter sido utilizado um condensador de refluxo no vaso onde foi feita a extração. O espectro da água mostrado na Figura 21, reforça a observação de que a banda presente na Figura 20 não corresponde aos ácidos naftênicos.

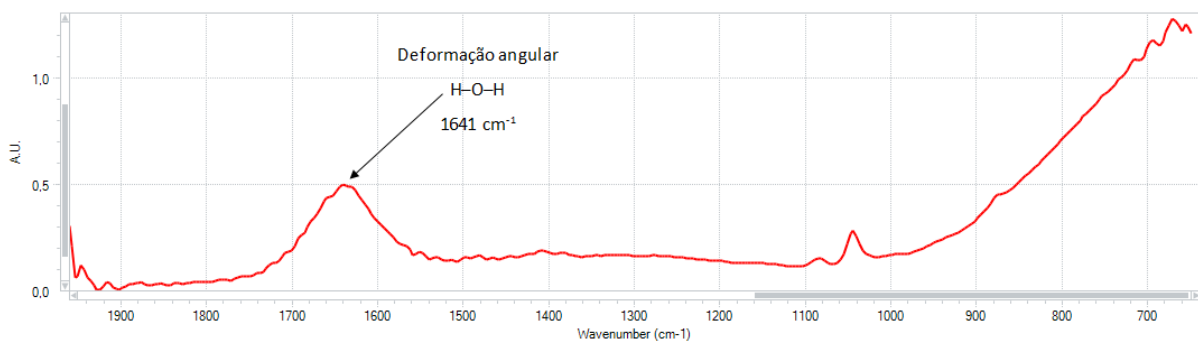


Figura 21 – Espectro na região do infravermelho da água.

A água apresenta diferentes percentuais de solubilidade nos diferentes solventes utilizados nesse trabalho. O diclorometano possui ponto de ebulição em torno de $39,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou seja, é um solvente relativamente volátil. No decorrer do processo de extração, ele evapora, mesmo com a temperatura do meio controlada. Dessa maneira, por estar em uma concentração cada vez menor, à medida que a extração ocorre, água pode ser incorporada ao solvente, aumentando a intensidade da banda visualizada no monitoramento, característica de água, sobrepondo-se a banda da carbonila ácida. As solubilidades dos três solventes em água são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Solubilidade dos solventes em água a 25°C (Yalkowsky, 2003).

	Densidade a 25°C (g/cm³)	Solubilidade em H₂O a 25°C (g/L)
DCM	1,3266	19,60
Hexano	0,6606	1,40×10 ⁻¹
Tolueno	0,8623	4,70×10 ⁻¹

O processo de extração foi monitorado em tempo real com a seleção da banda vibracional que corresponde ao estiramento C=O dos ácidos carboxílicos. Em resumo, visualizou-se na Figura 20 um “ombro”, em torno de 1640 cm⁻¹, atribuído à presença de água no meio. Além disso, observou-se as absorções em 1712 cm⁻¹ com tolueno como solvente e em 1701 cm⁻¹ com hexano.

Como não foi possível monitorar a extração em DCM em tempo real, foi utilizado um equipamento dispersivo (Nicolet 6700). A banda em 1706 cm⁻¹ observada na Figura 22 mostra que esse solvente conseguiu extrair os ácidos naftênicos.

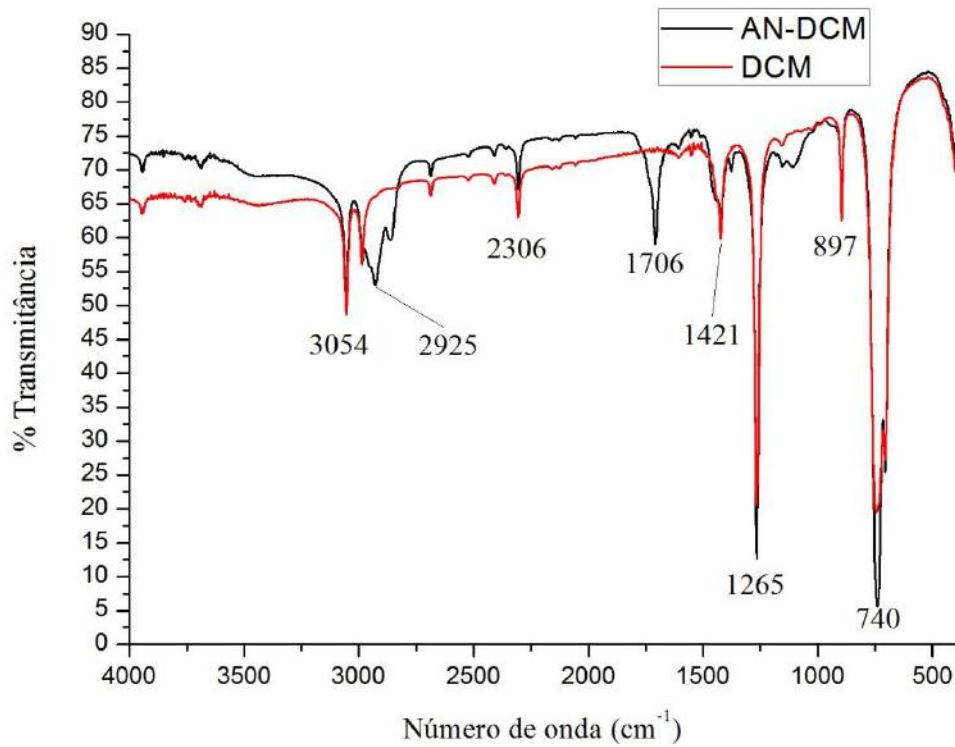


Figura 22 – Espectros na região do infravermelho do extrato de ácidos naftênicos (AN-DCM) em diclorometano (DCM).

Por se tratar de um trabalho comparativo, todos os procedimentos foram iguais para os três solventes testados. Dessa maneira, ao final dos experimentos, todos os extratos foram levados ao mesmo volume de 250mL. Ao realizar a diluição, atinge-se uma menor concentração de ácidos presentes no extrato, por isso há uma menor probabilidade de detectá-los no IV.

Para determinar o quanto cada solvente extraiu, ou seja, a concentração final presente em cada solvente, calculou-se o percentual extraído tendo como base a massa de naftenatos de cálcio. O resultado obtido é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Quantificação de AN em seus respectivos solventes.

Extrato em	Massa de AN extraída (g)	Massa de AN inicial (g)	AN recuperado	Percentual médio	Constate dielétrica do solvente
DCM	0,8448	4,5283	18,66%	16,24%	9,1
DCM Duplicata	0,6224	4,5024	13,82%		
Hexano	0,0512	4,6493	1,10%	1,98%	1,88
Hexano Duplicata	0,128	4,4817	2,86%		
Tolueno	0,4544	4,532	10,03%	12,17%	2,38
Tolueno Duplicata	0,6608	4,6179	14,31%		

Pela análise das massas recuperadas ao final do processo, verificou-se que o diclorometano foi o melhor solvente em comparação aos outros dois testados. Com ele, a recuperação foi maior, seguida do tolueno e hexano, respectivamente.

É importante citar novamente que a amostra de depósito contendo incrustação de naftenatos de cálcio, após trituração, não foi homogeneizada. Por esse motivo, houve variação na quantidade de massa recuperada.

Em relação à ordem de eficiência dos solventes apresentada na Tabela 5, ela segue a ordem de suas polaridades.

5. CONCLUSÕES

A espectroscopia na região do infravermelho se mostrou eficiente no monitoramento, em tempo real, da extração de ácidos naftênicos somente para o hexano e o tolueno. O mesmo não ocorreu quando o solvente utilizado foi o diclorometano porque a quantidade de água absorvida pelo solvente foi maior do que a quantidade de ácidos naftênicos extraída.

O aumento nas massas de ácidos naftênicos recuperadas tem relação direta com as polaridades dos solventes empregados.

6. PERSPECTIVAS

Pode ser citada como perspectiva uma lavagem com maior controle de perda de massa. Além disso, em relação às extrações, deve-se adicionar um condensador para evitar perda do solvente por evaporação. E para realizar análise de cromatografia gasosa acoplada com o espectrômetro de massas, o extrato obtido ao término das extrações não deve ser diluído.

7. BIBLIOGRAFIA

- BRIENT, J.A., WESSNER, P.J., DOYLE, M.N., 1995. Naphthenic acids. In: Kroschwitz, J.I. (Ed.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed. John Wiley & Sons, New York, pp. 1017-1029.
- CHAND, Priyanka et al. Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean oil. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 23, n. 2, p.989-992, 19 fev. 2009.
- GOLDSZAL, A.; HURTEVENT, C.; ROUSSEAU, G.; Scale and Naphthenate Inhibition in Deep-Offshore Fields. *SPE 74661*, in: Presented at the SPE Oilfield Scale Symposium, held in Aberdeen, 2002.
- GRUBER, Liliane Dailei Almeida et al. ÁCIDOS NAFTÊNICOS NO PETRÓLEO. **Química Nova**, Porto Alegre, v. 35, n. 7, p.1423-1433, 15 maio 2012.
- LACHTER, Elizabeth Roditi; GIL, Rosane Aguiar da Silva San (Org.). Análise Funcional: Ácidos Carboxílicos. In: LACHTER, Elizabeth Roditi; GIL, Rosane Aguiar da Silva San (Org.). **Apostila de Análise Orgânica I**. Rio de Janeiro: Ufrj, 2015. p. 31.
- MAPOLELO, Mmilili M. et al. Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **International Journal Of Mass Spectrometry**, [s.l.], v. 300, n. 2-3, p.149-157, mar. 2011.
- MOHAMMED, Murtala A.; SORBIE, Ken S.. Naphthenic acid extraction and characterization from naphthenate field deposits and crude oils using ESMS and APCI-MS. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Edinburgh, Scotland, UK, v. 349, n. 1-3, p.1-18, out. 2009.
- MOREIRA, A. P. D.; TEIXEIRA, A. M. R. F.. COMPARISON OF NAPHTHENIC ACID DERIVATIZATION EFFECTIVENESS BY DISTINCT REAGENTS. **Brazilian Journal Of Petroleum And Gas**, Niterói, v. 3, n. 2, p.057-065, mar. 2009.
- MOUMNE, Roba; LAVIELLE, Solange; KAROYAN, Philippe. Efficient Synthesis of β 2 - Amino Acid by Homologation of α -Amino Acids Involving the Reformatsky Reaction and Mannich-Type Imminium Electrophile. **The Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 71, n. 8, p.3332-3334, abr. 2006.

- PASSADE-BOUPAT, N. et al.; Risk Assessment of Calcium Naphtenates and Separation Mechanisms of Acidic Crude Oil. *SPE 155229*, in: Presented at the SPE Oilfield Scale Symposium, held in Aberdeen, 2012.
- PAVIA, Donald L. et al. **MICROSCALE AND MACROSCALE TECHNIQUES IN THE ORGANIC LABORATORY**. Belmont: Thomson Learning, 2002.
- PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.. **Introduction to Spectroscopy**. 3. ed. Bellinghan: Thomson Learning, 2001.
- ROUSSEAU, G.; ZHOU, H.; HUERTEVENT, C.; Calcium Carbonate and Naphtenate Mixed Scale in Deep-Offshore Fields. *SPE 68307*, in: Presented at the SPE Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, 2001.
- SAAB, J. et al.; Quantitative Extraction Procedure of Naphtenic Acids Contained in Crude Oils. Characterization with Different Spectroscopic Methods. **Energy & Fuels**, Villeurbane Cedex, v. 19, n. 2, p.525-531, mar. 2005.
- SCOTT, Angela C.; YOUNG, Rozlyn F.; FEDORAK, Phillip M.. Comparison of GC-MS and FTIR methods for quantifying naphtenic acids in water samples. **Chemosphere**, Edmonton, Alberta, Canada, v. 73, n. 8, p.1258-1264, nov. 2008.
- SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R.. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. ed. [s.i.]: Thomson Learning, 2007.
- SOLOMONS, T.w. Graham; FRYHLE, Craig B.. **Organic Chemistry**. 10. ed. [s.i.]: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- TURNER, M.S.; SMITH, P.C.; Controls of Soap Scale Formation, Including Naphtenate Soaps - Drivers and Mitigation. *SPE 94339*, in: Presented at the SPE Oilfield Scale Symposium, held in Aberdeen, 2005.
- YALKOWSKY, Samuel H.; HE, Yan; JAIN, Parijat. **Handbook of Aqueous Solubility Data**. 2. ed. Boca Raton: Crc Press, 2003.