



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

**AVALIAÇÃO SISTEMATIZADA DE SÓLIDOS EM EMULSÕES COLETADAS
EM DESSALGADORAS.**

MARCELE ABREU LOPES

RIO DE JANEIRO
2015

MARCELE ABREU LOPES

**AVALIAÇÃO SISTEMATIZADA DE SÓLIDOS EM EMULSÕES COLETADAS
EM DESSALGADORAS.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Mônica Costa Padilha

Co-orientador: Rogério Mesquita de Carvalho

RIO DE JANEIRO

2015

**AVALIAÇÃO SISTEMATIZADA DE SÓLIDOS EM EMULSÕES COLETADAS
EM DESSALGADORAS.**

MARCELE ABREU LOPES

Projeto final de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Banca examinadora:

Mônica Costa Padilha – Prof^a. Dsc, Orientador

Ângelo Longo Filho – Bsc. Esp, CECIERJ

João Massena Melo Filho – Prof. Dsc, UFRJ

RIO DE JANEIRO

2015

Dedico este trabalho ao meu querido
pai José Cyro (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois Ele me deu a vida, me dotou de determinação e força de vontade para superar as barreiras e conseguir alcançar os meus maiores sonhos, sendo a conclusão deste curso um deles.

Aos meus pais, José Cyro (*in memoriam*) e Beatriz pelo total apoio principalmente nas horas mais difíceis, por muitas vezes abrirem mão de suas próprias vidas em prol da minha e de minhas irmãs. Obrigada por todo amor, carinho e dedicação. Certamente essa vitória é de vocês também!

Ao meu marido e companheiro Marco Aurélio, por todas as vezes que me ouviu, que ficou ao meu lado e que cuidou com zelo e dedicação do nosso filho Bernardo para que eu conseguisse levar para frente mais este projeto. Vocês são a razão do meu viver e a minha motivação para continuar.

Às minhas grandes amigas e irmãs Ana Paula e Juliana, por me ajudar, me ouvir, me aturar e mais do que tudo, por entender os meus momentos de ausência.

Aos meus dois orientadores Mônica e Rogério pelo apoio sempre presente. Por entenderem a minha dificuldade e por contribuírem de forma tão significativa para qualidade deste trabalho. Vocês são especiais!

Aos amigos Marco Antônio, Íris, Bruno, Ricardo, Thiago, Flávio, Mateus (estagiário) e França do laboratório de Métodos Especiais do CENPES por estarem todos os dias ao meu lado, participando intensamente durante todo o curso. Pela ajuda dada nos momentos de ausência para elaboração deste trabalho.

A todos os meus amigos, que contribuíram de alguma forma para este trabalho e entenderam os momentos de dificuldade e correria que um curso de nível superior exige.

RESUMO

LOPES, Marcele Abreu. AVALIAÇÃO SISTEMATIZADA DE SÓLIDOS INORGÂNICOS EM EMULSÕES COLETADAS EM DESSALGADORAS. Orientadora: Mônica Padilha, D.sc. Projeto Final de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

A presença de emulsões ao longo da cadeia de produção pode se configurar num problema operacional e onerar bastante os custos de refino. Isso porque a água produzida juntamente com o petróleo é rica em sais inorgânicos. Alguns tratamentos são realizados a fim de reduzir a água emulsionada e também sais dissolvidos. O primeiro tratamento ocorre ainda nas unidades de produção. Posteriormente, o petróleo passará pela dessalgação para reduzir a níveis baixíssimos o teor de sal residual. Nas refinarias, a dessalgação é considerada uma operação crítica pois é o primeiro tratamento que o óleo cru recebe e a carga tratada irá alimentar as demais unidades de processamento. Portanto, o processo de dessalgação tem que ser observado com cautela porque pode comprometer várias etapas do refino. Os sais inorgânicos carregados podem se depositar gerando incrustações e também contribuir para a corrosão de linhas e equipamentos, além de desativar catalisadores. O objetivo deste trabalho é avaliar de maneira sistematizada a presença de sólidos inorgânicos em interfaces presentes em vasos de dessalgação. A partir do conhecimento a respeito da presença de sólidos associados a emulsões, é possível um melhor processamento do petróleo de forma a evitar possíveis problemas operacionais.

Palavras-chaves: petróleo, emulsões, sólidos inorgânicos, sal, dessalgação.

ABSTRACT

LOPES, Marcele Abreu. AVALIAÇÃO SISTEMATIZADA DE SÓLIDOS INORGÂNICOS EM EMULSÕES COLETADAS EM DESSALGADORAS. Orientadora: Mônica Padilha, D.sc. Projeto Final de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The presence of emulsions along the production chain, logistics and refining can be configured in an operational problem and burden enough costs refining. This is because the water produced along with oil is rich in inorganic salts. Some treatments are performed in order to reduce the emulsified water and also dissolved salts. The first treatment occurs also in the production units. Subsequently, the oil will pass through desalination to reduce low levels the residual salt content. In the refinery, the desalting is considered a critical operation because it is the first treatment that receive the crude oil and the treated charge will feed the other processing units. Therefore, the desalination process has to be seen with caution because it can compromise various stages of refining. The dragged inorganic salts can be deposited causing fouling and also contribute to corrosion of lines and equipment, and disable catalysts. The objective of this study is to evaluate in a systematic way the presence of inorganic solids interfaces present in desalination vessels. From the knowledge about the presence of solid associated emulsions, it is possible to better oil processing to avoid possible operational problems.

Keywords: oil , emulsions, inorganic solids , salt, desalting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reservatório típico de petróleo.....	13
Figura 2 – Emulsão água-óleo.	14
Figura 3 – Zona polar e hidrofílica e zona apolar e hidrofóbica.....	15
Figura 4 – Exemplos de estrutura molecular. a) asfaltenos; b) ácido naftênico.	16
Figura 5 – Ação de agentes emulsificantes.....	17
Figura 6 – Floculação das gotas de água.	18
Figura 7 – Coalescência das gotas de água.	18
Figura 8 - Ação do desemulsificante.	19
Figura 9 – Polarização das gotas.	20
Figura 10 – À direita, emulsões sem aplicação de campo elétrico. No centro, força de campo crescente. À esquerda, com campo elétrico alto.....	20
Figura 11 – Reações do equilíbrio carbonatos/bicarbonatos.	21
Figura 12 – Esquema da dessalgadora de um estágio.	24
Figura 13 – Esquema da dessalgadora de dois estágios.....	25
Figura 14 – Corte transversal da dessalgadora eletrostática.	25
Figura 15 – À direita, amostras de salmouras “tradicionais”. À esquerda, o escurecimento de amostra.....	27
Figura 16 – Conjunto de filtração.	30
Figura 17 – Conjunto de extração soxhlet.....	34
Figura 18 - Amostra coletadas na interface de dessalgadoras contendo emulsão.	36
Figura 19 – Gráfico da distribuição de sólidos totais pelas tomadas.....	38
Figura 20 – Gráfico da distribuição de tamanho de partículas do sólido da interface água-óleo.	40
Figura 21 – Gráfico da distribuição de tamanho de partículas do sólido decantado.....	41
Figura 22 – Estrutura molecular da boemita.....	42
Figura 23 – Gráfico da distribuição de sólidos totais pelas tomadas.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da quantificação de sólidos na Refinaria A.....	37
Tabela 2 - Resultados da extração sólido-líquido.....	39
Tabela 3 - Distribuição de tamanho de partícula - sólido da interface.....	41
Tabela 4 - Distribuição de tamanho de partícula - sólido decantado.....	41
Tabela 5 – Resultados da quantificação de sólidos na Refinaria B.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O – Emulsões do tipo água em óleo

AP – Água Produzida

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BSW – *Bottom sediments and water*

O/A – Emulsões do tipo óleo em água

PA – Para análise

PTFE – Politetrafluoretileno

RX – Raios-X

Sól. – Sólido

SST – Sólido suspenso total

Trycock – válvula de amostragem para teste

Mud-wash – sistema de recirculação do fundo da dessalgadora

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Água produzida	13
1.2. Emulsões	14
1.3. Sólidos inorgânicos	21
1.4. Dessalgação	22
2. OBJETIVO	28
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1. Metodologia	29
3.1.1. Amostragem	29
3.1.2. Procedimento experimental	29
3.1.2.1. Salmoura	29
3.1.2.2. Amostras coletadas na interface da dessalgadora	31
3.1.2.3. Petróleo	33
3.2. Procedimentos de caracterização	33
3.2.1. Extração sólido-líquido via soxhlet	33
3.2.2. Fluorescência e difração de raios-X	34
3.2.3. Distribuição de tamanho de partícula	35
4. RESULTADOS	36
4.1. Refinaria A	36
4.2. Refinaria B	43
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
6. REFERÊNCIAS	47
Anexo I: Standard Methods 2540C	51
Anexo II: ASTM D4807-05	52

1. INTRODUÇÃO

Na indústria de petróleo existem grandes desafios tanto na produção quanto no refino. O óleo contém contaminantes que podem dificultar bastante o seu processamento. Dentre os contaminantes mais indesejáveis, sem dúvida a água tem grande destaque. Isso porque a quantidade de água produzida pode ser elevada e também porque muitas vezes ela aparece não como água livre, mas sim na forma emulsionada. A presença de água associada ao petróleo onera bastante os custos de produção e logística e se reflete em problemas operacionais para o refino.

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, porém quando estabilizada pela presença de agentes emulsificantes, exigem tratamentos de grande complexidade.

Na composição do petróleo alguns compostos atuam na estabilidade das emulsões, como asfaltenos e ácidos naftênicos. Adicionalmente, a presença de sólidos inorgânicos na forma de pequenas partículas também contribui no mecanismo de estabilidade (LANGEVIN *et al*, 2004). Os sólidos atuam na interface água-óleo como barreiras físicas que impedem a coalescência das gotas de água.

Estes sólidos são intrínsecos a cadeia produtiva do petróleo. Eles são oriundos da produção de petróleo nos reservatórios (como sílica e areia) ou de processos de corrosão (como óxidos e sulfetos de ferro) e incrustação (como carbonato de cálcio e sulfato de bário).

Emulsões estáveis são encontradas na indústria de petróleo em várias etapas do processo produtivo. Porém o foco deste trabalho está no refino mais especificamente nas unidades de dessalgação. A escolha da dessalgadora não foi aleatória. Problemas operacionais relatados pelas refinarias, como o escurecimento da salmoura, motivou essa decisão.

1.1. Água produzida

Em geral, a água produzida é resultado da mistura de águas com duas origens diferentes. A primeira é a água de formação proveniente do próprio reservatório conforme é visto na figura 1. A outra é a água introduzida (normalmente água do mar) no sistema para recuperação avançada de óleo nos campos. (SILVA *et al*, 2007).

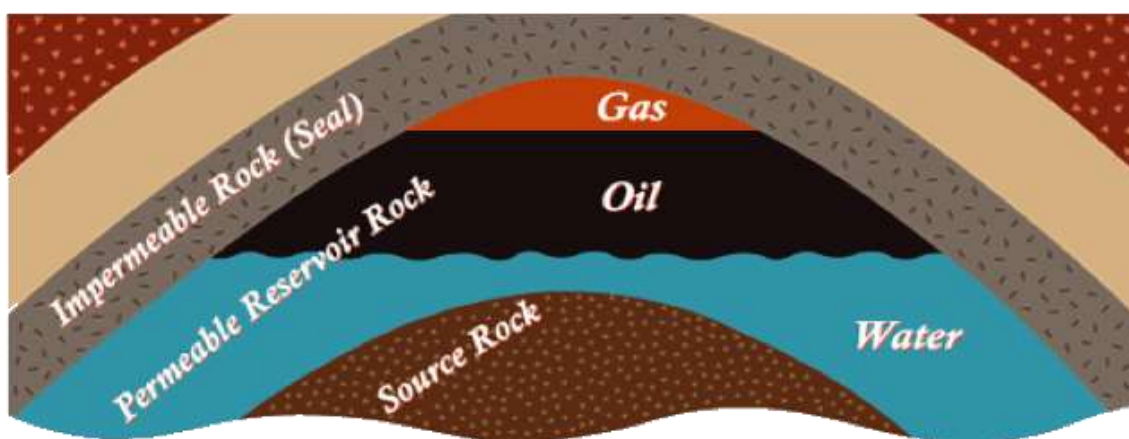


Figura 1 – Reservatório típico de petróleo.
(Fonte: <http://www.spe.uff.br/content/educacional>)

No reservatório, a água e o óleo encontram-se separados. Porém devido ao cisalhamento imposto na etapa de produção, os fluidos acabam se misturando e resultando em emulsões.

Dessa forma, o petróleo apresenta água como contaminante, sendo esta observada de duas formas: livre e emulsionada. A água livre encontra-se naturalmente separada do petróleo por decantação. A água emulsionada aparece dispersa no óleo na forma de pequenas gotículas e requer tratamento para separá-la. (SILVA *et al*, 2007).

A estabilidade de emulsões água/óleo tem se configurado como um dos maiores problemas na indústria de refino do petróleo. Promovendo dificuldades operacionais e a redução da eficiência do conjunto que promove a remoção de água e sais presentes (BRASIL, 2003). Os impactos negativos são observados tanto na produção quanto no refino e vão desde o aparecimento de depósitos,

corrosão, arraste de sais, contaminação de catalisadores até a dificuldade no tratamento dos efluentes. (CARVALHO, 2013).

1.2. Emulsões

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis constituídos por dois líquidos imiscíveis, no qual um dos fluidos encontra-se disperso no outro sob a forma de diminutas gotas.

Sistemas complexos podem se encontrados, como emulsões múltiplas de água em óleo em água (A/O/A) ou de óleo em água em óleo (O/A/O), porém as formas mais comuns são: água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A) (LANGEVIN *et al*, 2004).

Se gotas de óleo estão dispersas em água, temos uma emulsão do tipo óleo em água. Caso contrário, gotas de água dispersas no óleo formam a emulsão água em óleo conforme ilustrada na figura 2.

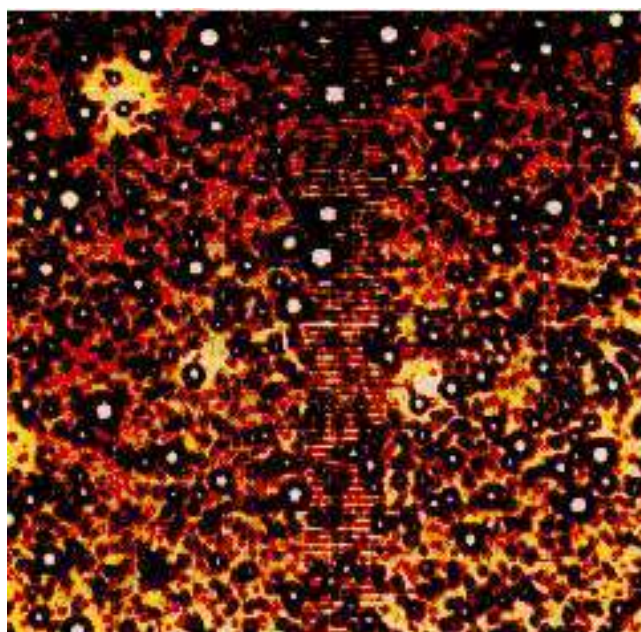


Figura 2 – Emulsão água-óleo.
(Fonte: SILVA *et al.*, 2007)

Para que uma emulsão seja considerada estável, duas condições devem ser satisfeitas:

- presença de dois líquidos imiscíveis;
- agitação do sistema para promover a dispersão;

Em geral, emulsões estáveis são obtidas na presença de agentes emulsificantes. Sem presença destes, a dispersão apesar de formada tenderá à separação das fases puras, que é, termodinamicamente, a situação de menor energia do sistema constituído por fluidos imiscíveis.

Os emulsificantes são espécies tensoativas, que apresentam em sua estrutura molecular duas regiões distintas, uma polar e hidrofílica e outra apolar e hidrofóbica como ilustrado na figura 3. Isso confere aos tensoativos dupla afinidade, tanto pela água como pelo óleo. Assim, esses emulsificantes migram e alojam-se na interface das gotas, criando uma barreira (película ou filme interfacial), que impede o contato entre as gotas, e portanto sua coalescência. A rigidez do filme irá depender da natureza e concentração de emulsificantes adsorvidos e do grau de empacotamento dessas moléculas (SILVA. *et al.*, 2007).

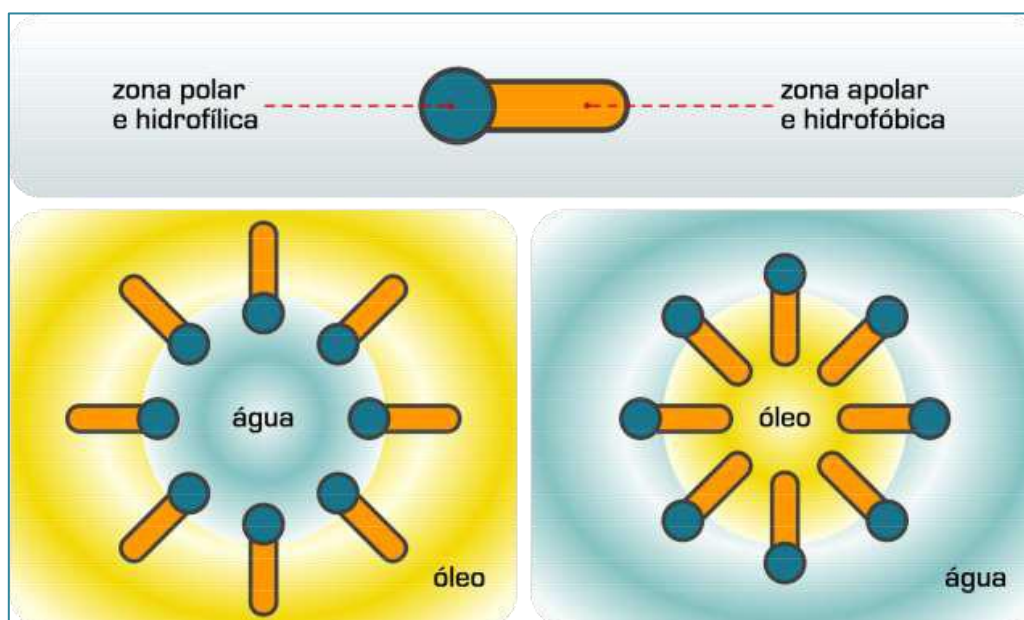


Figura 3 – Zona polar e hidrofílica e zona apolar e hidrofóbica.

(Fonte: <http://umaquimicairresistivel.blogspot.com.br/2011/05/cremes-e-locoes.html>)

O petróleo possui compostos que são responsáveis pela estabilização de emulsões, sendo os principais: os asfaltenos e os ácidos naftênicos (SJÖBLOM *et. al.* 2003, MCLEAN e KILPATRICK 1997, YEN 1998, SJÖBLOM 2001, ESE e KILPATRCK 2004). Os ácidos dão origem a naftenatos de cálcio ou sódio dependendo das características físico-químicas do óleo e da água. Na verdade, são os naftenatos que atuam como fortes estabilizantes de emulsões (ESE e KILPATRICK 2004, GALLUP *et. al.* 2007, TURNER e SMITH 2005).

Abaixo, na figura 4, seguem exemplos de estrutura molecular desses componentes.

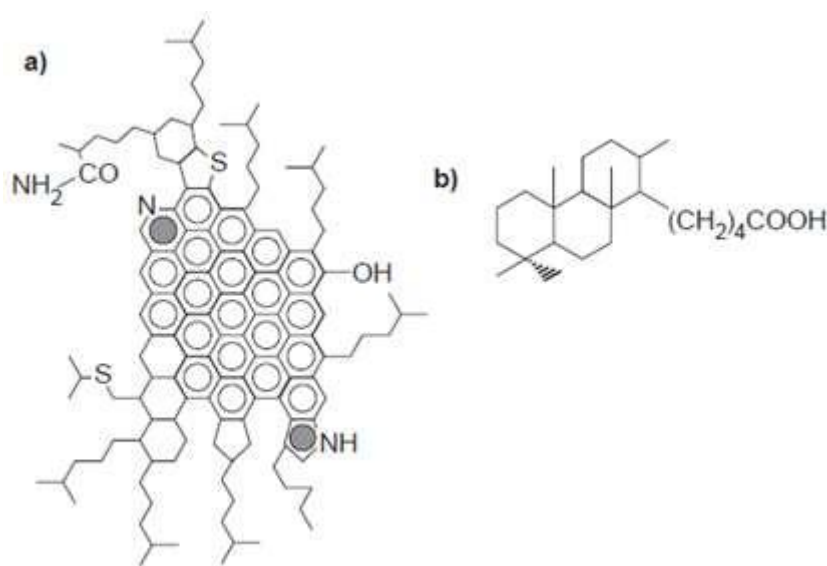


Figura 4 – Exemplos de estrutura molecular. a) asfaltenos; b) ácido naftênico.

(Fonte: Langevin *et al.*, 2004 - adaptado).

Segundo LANGEVIN *et al*, 2004 , além destes estabilizadores naturais do petróleo, os sólidos inorgânicos na forma de pequenas partículas também podem influenciar diretamente no mecanismo de estabilidade atuando na interface água-óleo (e vice-versa) como barreiras físicas que impedem a coalescência das gotas conforme a figura 5.

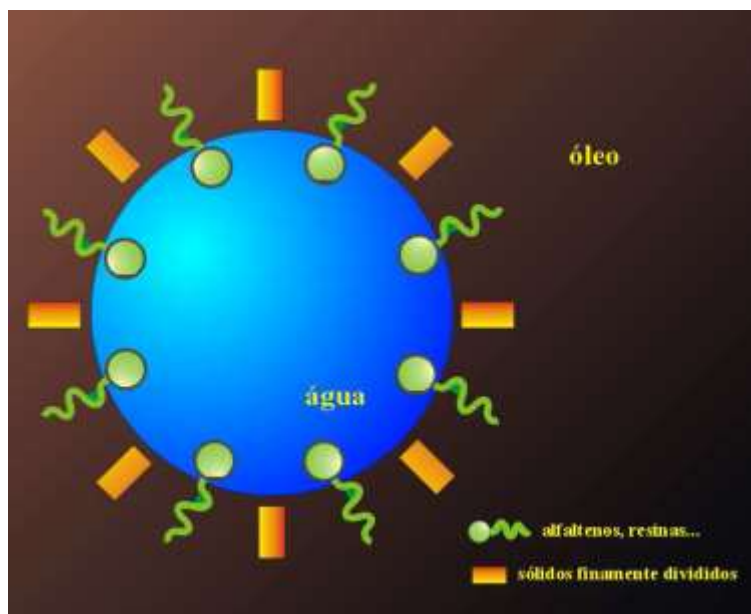


Figura 5 – Ação de agentes emulsificantes.

(Fonte: SILVA *et al.*, 2007)

Existem emulsões estáveis e de difícil tratabilidade. Outras, no entanto se separam rapidamente. Naturalmente, a diferença de densidade entre as fases facilitará a separação de parte de água por coalescência e sedimentação. No entanto, um pequeno percentual de água permanecerá emulsionado. Estas gotículas têm velocidades muito baixas de sedimentação e estão tão dispersas que possuem pouca chance de se aglutinarem em gotas maiores a fim de se sedimentarem. (WARREN, 2007)

A separação de uma emulsão de água / óleo em suas fases geralmente envolve três etapas básicas:

- Desestabilização (floculação): está relacionado ao enfraquecimento do filme interfacial das gotas de água presentes, aumentando a probabilidade de coalescência. Para isso, pode-se aumentar de temperatura e/ou adicionar um agente desmulsificante. Na figura 6, é representado o processo de floculação.

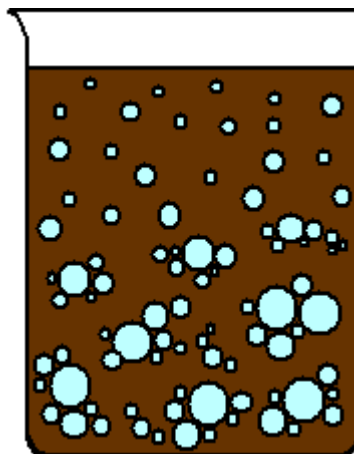


Figura 6 – Floculação das gotas de água.

(Fonte: SILVA *et al.*, 2007)

- Coalescência: processo no qual pequenas gotas dispersas se chocam e se unem para formar gotas maiores conforme observado na figura 7.

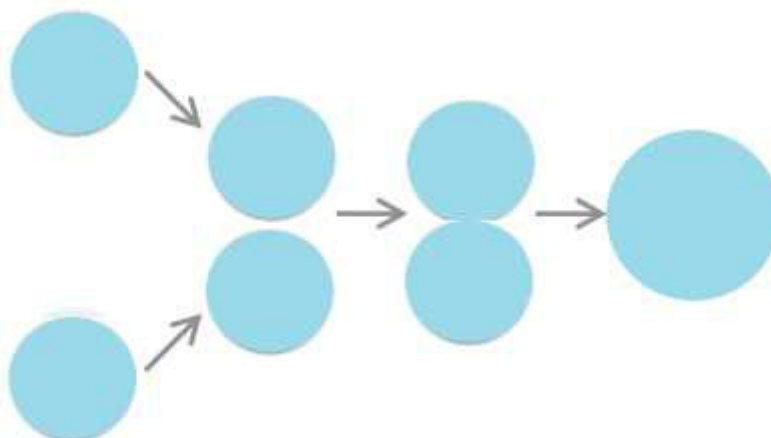


Figura 7 – Coalescência das gotas de água.

(Fonte: <http://www.themadscienceblog.com/2013/12/chemistry-of-beer-carbon-dioxide-vs.html>)

- Sedimentação: etapa na qual as gotas coalescidas se separam do óleo por decantação. É necessário dar tempo de residência para que este fenômeno ocorra.

Alguns parâmetros influenciam diretamente na estabilidade das emulsões, como: a temperatura, pressão, cisalhamento e campo elétrico, além dos agentes surfactantes naturais do petróleo.

Para tratar as emulsões, alguns métodos de desestabilização são utilizados. Dentre eles destacam-se:

- Adição de desemulsificantes: que promovem o deslocamento das espécies tensoativas da interface água-óleo, facilitando a coalescência conforme visualizado na figura 8.

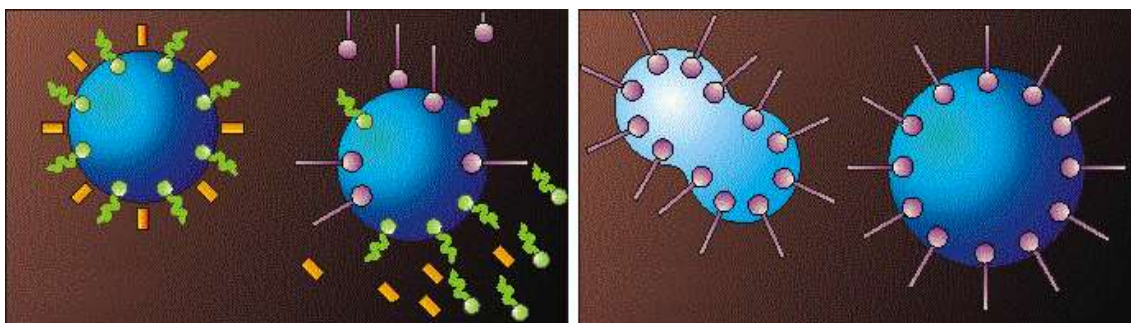


Figura 8 - Ação do desemulsificante.

(Fonte: RAMALHO, 2011)

- Aumento do teor de água: a adição de água permite o aumento do número de gotas dispersas. Isso possibilita a aproximação das gotas e aumenta a probabilidade de colisão.
- Utilização de campo elétrico: os efeitos da aplicação do campo eletrostático crescente em uma amostra de emulsão são apresentados na figura 9 e 10. As gotas carregam-se negativamente de um lado e positivamente de outro. Este processo resulta em uma atração entre as cargas opostas e num consequente alinhamento das gotas entre os eletrodos, e por fim, na coalescência das gotas.

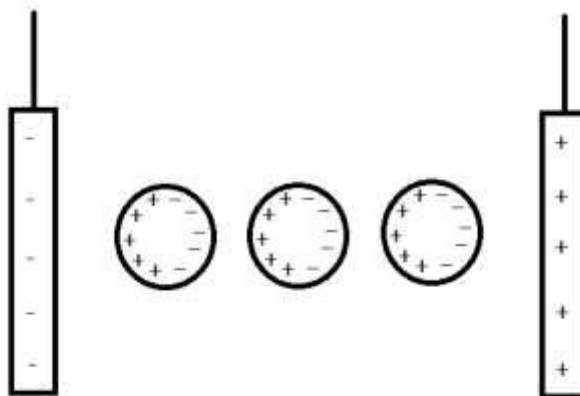


Figura 9 – Polarização das gotas.

(Fonte: <http://carlosedison.blogspot.com.br/2010/01/ref-001-dessalgacao-do-petroleo.html>)

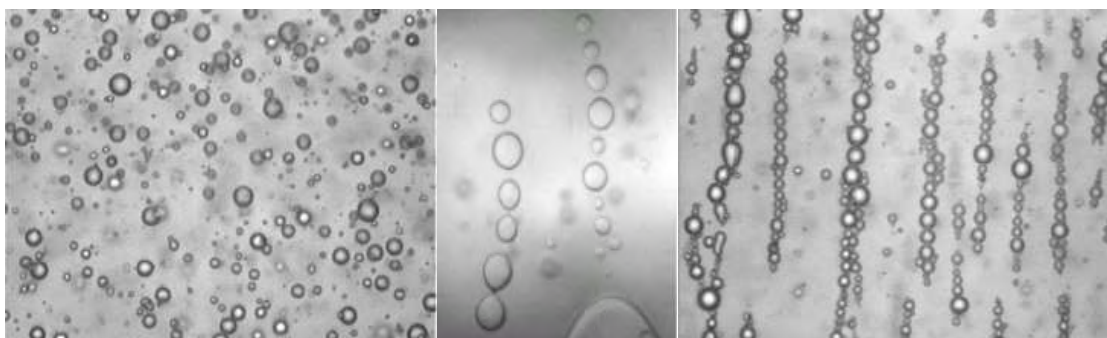


Figura 10 – À direita, emulsões sem aplicação de campo elétrico. No centro, força de campo crescente. À esquerda, com campo elétrico alto.

(Fonte: ASKE *et al.*, 2002)

- Utilização de força centrífuga: é um processo de separação físico-mecânico. As centrífugas são equipamentos providos de um rotor capaz de girar com velocidades elevadas, dando origem a campo centrífugo que permite separar fases. Uma fase (sólida ou líquida) se movimenta através da outra (líquida) e se separa dela devido à força centrífuga que atua sobre as partículas de tamanhos e densidades diferentes. Assim, a água emulsionada é separada do óleo e também dos sólidos potencialmente presentes.

1.3. Sólidos inorgânicos

Os sólidos presentes no petróleo são constituídos por partículas oriundas da formação que acabam sendo arrastadas durante a produção do petróleo. Esses sólidos são minerais como: silicatos, argilas, quartzo e feldspato.

Além destes, alguns são formados ou precipitam em função de ocorrências operacionais. Essas situações indesejáveis podem surgir advindas do próprio processo produtivo. A adição de água do mar, por exemplo, que é rica em sulfato, favorece a proliferação de bactérias redutoras. Tais bactérias consomem sulfato e geram gás sulfídrico (H_2S) em função de seus processos anaeróbicos, com isso a concentração de H_2S sofre um aumento. O gás pode ser dissolvido no óleo, carreado e ocasionar problemas de corrosão formando como produtos principais óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro.

Adicionalmente, em função da composição da água produzida pode ocorrer a formação de incrustação. Durante a produção, há alteração das condições de pressão e temperatura na corrente produzida. Isso acarreta a perda do CO_2 (potencialmente presente) para sistemas de alívio de pressão provocando um deslocamento no equilíbrio da reação no sentido da formação de carbonatos e bicarbonatos, conforme figura 11. Conseqüentemente, há a precipitação de carbonatos (principalmente o carbonato de cálcio) resultando na formação de incrustações (ALI e ALQAM 2000).

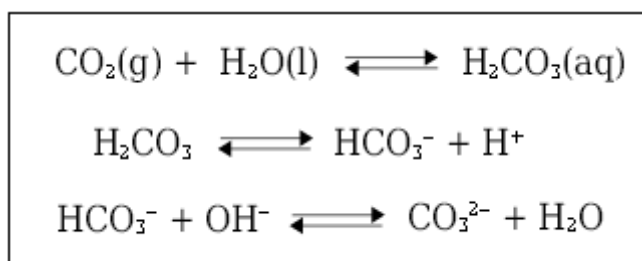


Figura 11 – Reações do equilíbrio carbonatos/bicarbonatos.

(Fonte: <http://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema06.pdf>)

Ainda é possível a formação de sulfato de bário que ocorre devido à incompatibilidade da água de formação, presente no reservatório, com a água

do mar que é injetada para estimular a produção. A água de formação contém bário em quantidade razoáveis enquanto a água de injeção é rica em sulfato.

Por causa dos casos relatados, os sólidos inorgânicos constituem-se um problema e devem ser tratados de maneira conveniente para minimizar ocorrências operacionais ao longo da cadeia de produção, logística e refino.

1.4. Dessalgação

O petróleo produzido não se encontra em condições adequadas ao refino, pois contém grande quantidade de contaminantes. Por isso, as unidades de produção são dotadas de instalações destinadas a efetuar o processamento primário dos fluidos, ou seja, a separação gás/óleo/água.

Inicialmente, os fluidos serão separados por ação da gravidade. Porém, os separadores gravitacionais removem apenas a água livre. Como comentado anteriormente, a água emulsionada requer tratamento adicional para atender às especificações das refinarias. Estas especificações limitam o teor de BS&W (bottom sediments and water - teor de água e sedimentos) em no máximo 1% em volume e o teor de sais dissolvidos na água em no máximo 570 mg/L de sais no óleo (SILVA *et al*, 2007). Adicionalmente, um tratador eletrostático (para tratamento de óleo) tem como objetivo reduzir o teor de água emulsionada, a fim de enquadrar o óleo, nos padrões de qualidade estabelecidos para o refino.

Embora o petróleo ao longo dos sistemas de produção, tenha passado por um processamento primário que resulta em diminuição significativa do volume de água, ainda não é possível o refinamento direto deste. Sendo assim, ao chegar às refinarias, o petróleo, chamado comumente de óleo cru, é submetido ao processo de dessalgação. Este processo consiste na adição de água de lavagem para remoção de sal residual a níveis extremamente baixos.

A injeção de água de diluição injetada no petróleo tem as seguintes finalidades básicas:

- a) diluir a água emulsionada com o óleo e, conseqüentemente, reduzir o teor de sais na água residual do petróleo dessalgado;
- b) solubilizar eventuais cristais de sais dispersos no seio do petróleo;
- c) reduzir o espaçamento entre as gotículas de água.

Ao adicionar a água, algumas gotas sedimentam por ação da gravidade. Porém, em emulsões estáveis, este processo não ocorre naturalmente ou em tempo razoável. Por isso, parte da água que permanece emulsionada no óleo, necessita de mecanismos que favoreçam a coalescência com a formação de gotas maiores que sejam capazes de se resolver em um tempo curto. Esses mecanismos podem ser um simples aquecimento, que reduza a viscosidade do óleo, emprego de agentes químicos e/ou aplicações de campos elétricos ou magnéticos (COUTINHO, 2005).

A velocidade da sedimentação das gotas é regida pela Lei de Stokes. Ela é uma consequência da diferença das densidades entre as fases e pode ser calculada, para emulsões diluídas, pela equação:

$$u_s = \frac{d^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{18 \cdot \mu_{fc}}$$

Onde:

u_s = velocidade de sedimentação

d = diâmetro da gota (m),

$\Delta\rho = (\rho_d - \rho_c)$ = variação da massa específica da fase dispersa (kg/m^3), e da massa específica da fase contínua (kg/m^3),

μ_{fc} = viscosidade dinâmica da fase contínua (kg/m.s) e

g = aceleração da gravidade (m/s^2)

Pela Lei de Stokes, a velocidade de sedimentação aumenta linearmente com a diferença de densidade e com o quadrado do diâmetro de gotas. A viscosidade da fase contínua é inversamente proporcional. O aumento da temperatura influencia a velocidade de sedimentação porque reduz a viscosidade do óleo e aumenta a diferença de densidade das fases.

Num sistema de dessalgação com um estágio, o óleo bombeado é aquecido e recebe uma corrente de água de lavagem (ou de diluição). Este petróleo bombeado na entrada da dessalgadora possui excesso de sal sendo denominado de petróleo salgado.

Estes fluidos passam por uma válvula misturadora que visa aumentar o cisalhamento imposto ao sistema.

No vaso de sedimentação, é aplicado um campo elétrico à emulsão resultante. Este campo intensifica a coalescência, aumentando a força de atração entre as gotas e promovendo a separação da água. Após a separação, o petróleo contendo níveis reduzidos de sal (dessalgado) é drenado na parte superior do vaso e na parte inferior, a salmoura (água com elevado teor de sal) é separada para tratamento.

O esquema da figura 12 ilustra um sistema de dessalgação com apenas um estágio. Nele, a água é injetada após o aquecedor, entretanto esta injeção poderia ser realizada antes do aquecedor. Este sistema de fase única tem o inconveniente de requerer demasiada quantidade de água de diluição, caso contrário, ele pode ser incapaz de atingir a concentração de sal desejada (WARREN, 2007).

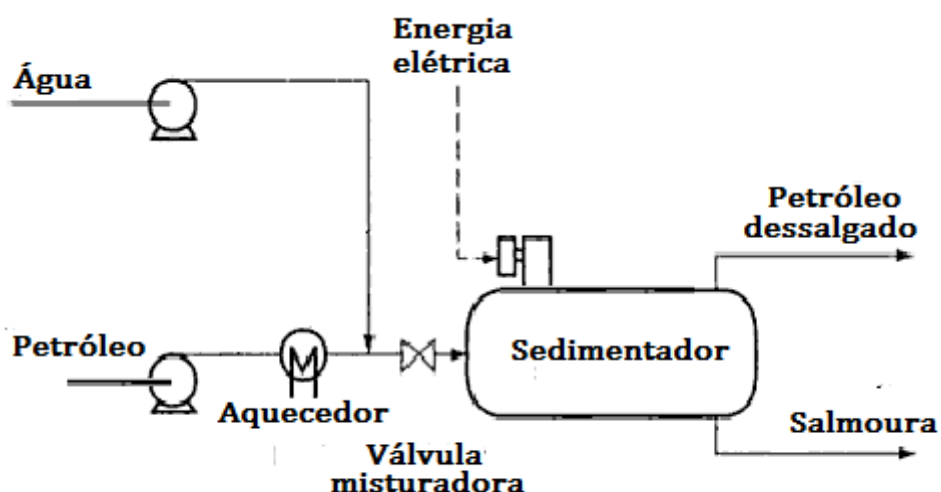


Figura 12 – Esquema da dessalgadora de um estágio.

(Fonte: <http://carlosedison.blogspot.com.br/2010/01/ref-001-dessalgacao-do-petroleo.html>)

A dessalgação pode ser realizada em dois ou mais estágios conforme a figura 13. Cada estágio está associado a um tanque de sedimentação. O petróleo parcialmente dessalgado no primeiro estágio é levado para o segundo estágio para uma segunda dessalgação. O arranjo pode envolver reciclo interno e externo. Na figura 14, apresenta-se um corte transversal da dessalgadora. Nela podemos ver os eletrodos e a sedimentação das gotas coalescidas.

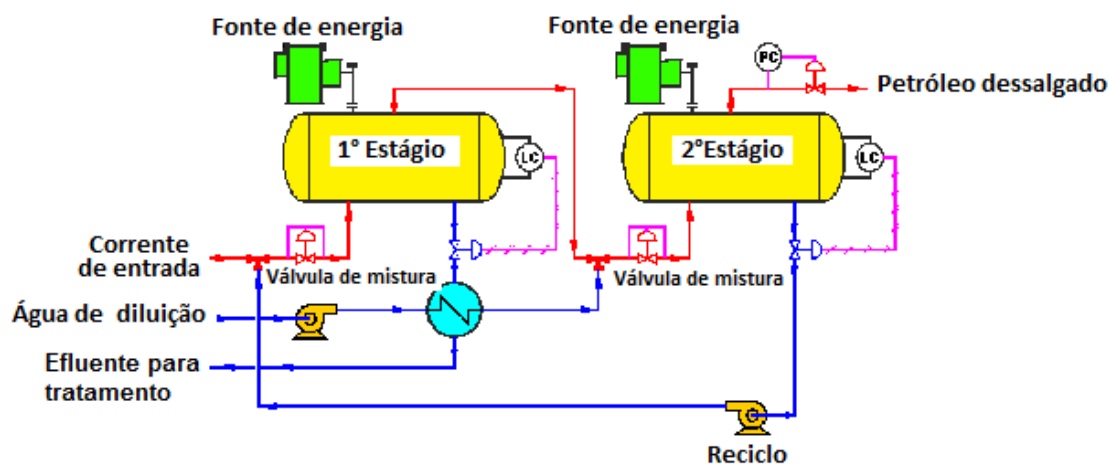


Figura 13 – Esquema da dessalgadora de dois estágios.

(Fonte:

http://www.gastecheng.com/p_big_image.php?image=desalter_figure_3&back=%2Fp_desalters_more.php&caption=TYPICAL+TWO+STAGE+DESALTING+TRAIN+WITH+RECYCLE - adaptado)

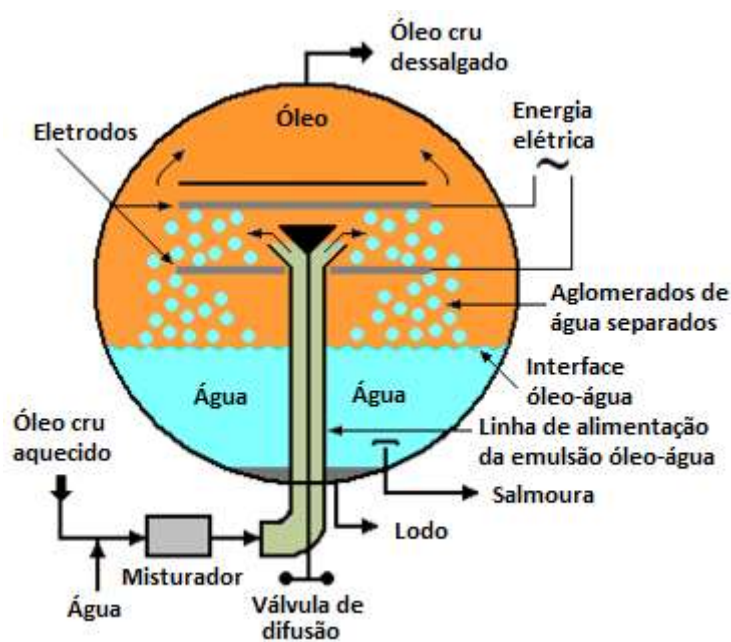


Figura 14 – Corte transversal da dessalgadora eletrostática.

(Fonte: http://en.citizendium.org/wiki/Crude_oil_desalter - adaptado)

A coalescência das gotículas de salmoura é acelerada por um campo elétrico muito intenso, acima de 10 mil volts. Este fenômeno é induzido pelo efeito de polarização resultante de uma fonte elétrica externa.

Para melhor qualidade, produtividade e eficiência operacional, deve-se acompanhar o processo de dessalgação. Alguns parâmetros operacionais são relevantes para a dessalgação de petróleos, são eles:

- Temperatura
- Formação da emulsão
- Tempo de residência
- Força elétrica
- Altura da interface

No caso específico da interface, os níveis devem ser controlados. Quando o nível da interface está elevado pode haver sobrecarga dos eletrodos por curto-circuito. Além disso, para níveis altos de interface, o tempo de residência do petróleo na dessalgadora também é reduzido. Pode ocorrer arraste de óleo pela salmoura quando o nível da interface está baixo. E o inverso também é verdadeiro; quando o nível da interface está alto, pode ocorrer arraste de salmoura no óleo. Ambos os casos são indesejáveis.

A ocorrência de emulsões estáveis pode resultar em uma camada extensa de emulsão. Entretanto, o tempo de residência na dessalgadora normalmente não é suficiente para a devida separação de fases. Um dos fatores que pode estar contribuindo para este fenômeno é a presença de sólidos inorgânicos na estabilização da emulsão (SJÖBLOM *et al*, 2003).

Pelas razões apresentadas, torna-se importante conhecer melhor a interface principalmente no que se refere à formação de emulsões estáveis; neste caso associado a sólidos inorgânicos como agentes estabilizadores.

A motivação deste trabalho reside exatamente nisto, pois foram observados alguns problemas operacionais provocados por aparecimento de sólidos. O primeiro problema relaciona-se à quantidade de óleo e sólidos na salmoura. O surgimento de uma coloração escura diferente da habitual nas salmouras predizia que o processo de dessalgação não estava ocorrendo conforme era esperado. Além disso, observou-se o aparecimento de depósitos em trocadores de calor e também em fornos da refinaria. Estes fatos prejudicam a continuidade operacional e oneram os custos do refino. Por isso,

houve uma necessidade de um melhor entendimento sobre a atuação desses sólidos, da sua quantificação e caracterização.

Abaixo, na figura 15, seguem algumas fotos das amostras para o melhor entendimento do problema relatado.



Figura 15 – À direita, amostras de salmouras “tradicionais”. À esquerda, o escurecimento de amostra.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de metodologia sistematizada para avaliação da presença e quantificação de sólidos inorgânicos em interface de emulsões oriundas de dessalgadoras, fornecendo informações importantes para um processamento mais adequado e menos custoso às refinarias. Essas informações são importantes para um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem nos vasos de dessalgação.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Metodologia

3.1.1. Amostragem

As dessalgadoras são dotadas de válvulas de amostragem nas laterais. Elas são chamadas de *trycocks*, que traduzindo do inglês, seriam válvulas de amostragem para teste. Estão no vaso de dessalgação para verificação de parâmetros como nível e espessura da camada de interface.

As *trycocks* são numeradas em ordem crescente de altura (em metro), sendo a 1, a menor altura. Neste trabalho, serão chamadas de tomadas ou de ponto de coleta.

Num processo de dessalgação ideal, não deveria ocorrer a presença de emulsão na interface do sistema. Porém não necessariamente é o que ocorre na prática.

Para uma avaliação da ocorrência de emulsões, foram coletadas amostras em diversas tomadas da dessalgadora, além de salmoura, do petróleo de entrada (salgado) e de saída (dessalgado) de duas refinarias. Elas foram identificadas com Refinaria A e Refinaria B.

Vale ressaltar que as refinarias possuem arranjos diferentes nas unidades de dessalgação. Algumas têm um número maior de tomadas que outras em função do projeto de construção e montagem do equipamento.

3.1.2. Procedimento experimental

3.1.2.1. Salmoura

Nas amostras de salmoura, para quantificação de sólidos suspensos totais em água foi utilizada a norma Standards Methods 2540C modificada (anexo 1). A norma recomenda membranas de fibra de vidro, porém foram utilizadas membranas de acetato de celulose de 0,45 μm porque estas apresentam diâmetro de poro menor.

Esta norma consiste em realizar uma filtração quantificada da fase aquosa em membrana de acetato de celulose 0,45 µm, ou seja, a membrana é pesada antes e após a realização do procedimento. O aumento em peso do filtro representa os sólidos suspensos totais. Caso a filtração leve mais que 10 min, o volume da amostra deve ser reduzido. Ao término da filtração, a membrana é colocada para secar em estufa a 60°C sob vácuo. Depois de seca, a membrana com o sólido é pesada. Repetir o procedimento de secagem e pesar novamente até que se atinja peso constante.

Na figura 16 segue uma ilustração do kit de filtração utilizado para este procedimento.

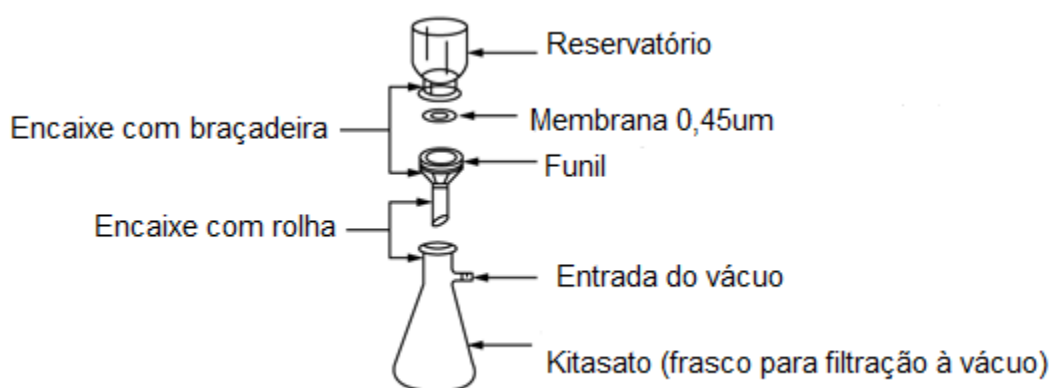


Figura 16 – Conjunto de filtração.

(Fonte: ASTM D4807-05 2015 - adaptado)

Para calcular os sólidos suspensos totais:

$$SST(mg/L) = \frac{(A - B) \times 1000}{Volume\ da\ amostra\ (mL)}$$

Onde:

A = peso do filtro + peso do resíduo seco (mg)

B = peso do filtro (mg)

3.1.2.2. Amostras coletadas na interface da dessalgadora

Em função da suspeita da ocorrência de emulsões, todas as amostras recebidas foram homogeneizadas e transferidas para um funil de separação. Estas foram deixadas em repouso para que houvesse separação das fases. Após isto, foram observadas quatro fases distintas. Estas foram tratadas individualmente em função de suas características. São elas:

- a) Fase aquosa
- b) Interface
- c) Fase oleosa
- d) Sólidos residuais presentes na vidraria

- a) Fase aquosa

A fase aquosa foi drenada do funil e seu volume foi medido. Foi utilizada nesta fase a norma Standards Methods 2540C (modificada) conforme realizado também na salmoura. A medição do volume é importante para os cálculos dos resultados obtidos.

- a) Interface

A interface foi drenada para um tubo de centrífuga previamente tarado. Para efeito de comparação, e, principalmente em função da dificuldade de definição visual do que realmente seria interface, optou-se por definir um volume de interface a ser retirado. Logo, foi determinado um volume de 100mL. Este volume abrange um pouco de fase aquosa, a interface propriamente dita e também um pouco de fase oleosa. A interface foi centrifugada nas seguintes condições: 11200 rpm, por 30 min, a temperatura ambiente (25°C). Após a centrifugação, a interface foi vertida para uma proveta e os volumes de óleo e água são medidos. O volume de água encontrado aqui será somado ao medido anteriormente, perfazendo o volume total de água.

Os sólidos da interface compactados no fundo do tubo foram lavados com ciclohexano para retirada do óleo residual e centrifugado novamente nas

mesmas condições. Esta etapa foi repetida até que o solvente ficasse claro. O ciclohexano oriundo da lavagem foi descartado. O tubo contendo o sólido foi colocado na estufa para secar e posteriormente pesado.

b) Fase oleosa

A fase oleosa foi totalmente drenada e nela foi aplicada a norma ASTM D4807-05 modificada (anexo 2) que abrange a determinação de sedimento em óleos em bruto por filtração em membrana. A norma recomenda a utilização de membranas de nylon. A membrana usada foi a PTFE 0,45µm de porosidade porque estas suportam temperaturas mais altas.

Segundo a norma ASTM D4807-05, 10 gramas de óleo bruto foram dissolvidos em 100 mL de tolueno. A solução foi aquecida a 90°C por 15 minutos e filtrada sob vácuo a quente através de uma membrana de PTFE (0,45 µm). O conjunto de filtração utilizado é o mesmo ilustrado na figura 12. Após a filtração, a membrana foi lavada com solvente. O filtro com resíduo foi seco em estufa e pesado para dar o resultado final.

Calcular o percentual em massa de sedimentos da seguinte maneira:

$$S = \frac{m_2 - m_1}{m_s} \times 100$$

Onde:

S = teor de sedimento da amostra (%m/m),

m₁ = massa de filtro (g),

m₂ = massa do filtro com o sedimento (g),

m_s = massa da amostra (g).

c) Sólidos da vidraria

Ao final do procedimento de separação, alguns sólidos ficaram aderidos à parede dos recipientes utilizados. Para a determinação de sólidos totais, era necessária a quantificação destes. Por isso, as vidrarias (funil de separação e frasco original da amostra) foram lavadas com ciclohexano. O solvente de

lavagem foi vertido para um tubo de centrífuga tarado. Após a centrifugação, o solvente foi descartado e o tubo contendo o sólido foi colocado na estufa para secar e posteriormente foi pesado.

Os sólidos totais abrangem todos os sólidos quantificados nas frações, conforme equação abaixo.

$$S_{\text{total}} = S_{\text{fase aquosa}} + S_{\text{interface}} + S_{\text{fase oleosa}} + S_{\text{vidraria}}$$

3.1.2.3. Petróleo

Os petróleos de entrada e de saída receberam o mesmo tratamento dados às fases oleosas das emulsões. Foi aplicada a norma ASTM D4807-05 (modificada).

3.2. Procedimentos de caracterização

3.2.1. Extração sólido-líquido via soxhlet

Os sólidos obtidos podem ser resultado de uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos. Para serem convenientemente analisados, foi necessário realizar a separação desses compostos, uma vez que existe uma dificuldade de análise direta destes sólidos. A extração utilizou uma sequência de solventes com variação de polaridade. O procedimento é iniciado com heptano, que extrai espécies apolares como parafinas. A escolha foi feita porque este tem um maior poder de solvatação (em virtude do tamanho da cadeia) se comparado com pentano e hexano. Na sequência, foi utilizado um solvente aromático, o tolueno, para solubilização de compostos poliaromáticos como asfaltenos. Os solventes foram selecionados a partir da escala de polaridade obtida na série eluotrópica de Snyder (1974). Vale ressaltar que esta escala de polaridade aplicada é baseada na composição do petróleo (CARVALHO, 2013).

Esta análise consiste numa extração exaustiva com solvente a quente em uma amostra sólida. Por causa do desenho do sistema, vapores de

solvente aquecidos encontra uma região mais fria, se condensa e goteja sobre o cartucho que contém a amostra. O sifão acoplado ao extrator permite o refluxo contínuo do solvente. Quando o solvente atinge a altura do sifão, ele retorna ao balão original. Para cada solvente, o término da extração é considerado quando o solvente em contato com a amostra não apresenta mais coloração. O extrato resultante é evaporado sob jato de nitrogênio até peso constante. Todos os extratos são quantificados bem como o resíduo insolúvel que sobra no cartucho.

Segue uma ilustração do conjunto de extração soxhlet na figura 17.

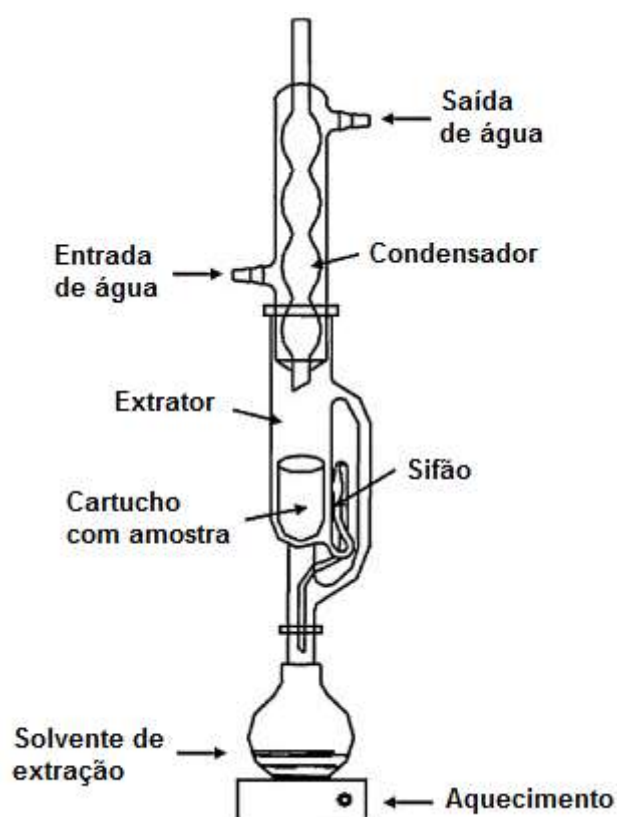


Figura 17 – Conjunto de extração soxhlet.

(Fonte: <http://mkshelford.blogspot.com.br/2013/03/soxhlet-extraction-introduction.html>)

3.2.2. Fluorescência e difração de raios-X

A fração inorgânica da amostra está contida no resíduo insolúvel obtido no final da extração. Esta fração foi analisada por fluorescência de raios-X, que resulta na quantificação semi-quantitativa dos elementos presentes, mais especificamente de metais. Para a análise, utiliza-se 0,5g de amostra. Os

resultados são expressos em porcentagem em função de massa, sendo o limite de detecção de 0,5 %.

A difração de raios-X tem como objetivo a identificação de fases cristalinas na amostra. O resultado obtido é analisado para identificação das substâncias presentes na amostra, desde que estejam na forma cristalina. Caso exista a presença de fases amorfas no resíduo, torna-se difícil obter uma informação por este método. A massa de amostra utilizada é de 0,5 a 1,0 g.

3.2.3. Distribuição de tamanho de partícula

A avaliação da distribuição de tamanho de partículas foi realizada utilizando equipamento de difração a laser.

Os sólidos foram dispersos em um solvente (óleo mineral) de modo a permitir o ajuste da opacidade entre 10 e 40 %. O *background* foi realizado antes do início das medidas. Todas as determinações foram realizadas a temperatura de 25°C e em triplicata.

Os valores de diâmetros de partícula obtidos, $D(0,1)$; $D(0,5)$ e $D(0,9)$, são descritos da seguinte forma:

- $D(0,1)$: 10% das partículas possuem valores de diâmetro menores que o determinado na medida realizada;
- $D(0,5)$: 50% das partículas possuem valores de diâmetro menores que o determinado na medida realizada;
- $D(0,9)$: 90% das partículas possuem valores de diâmetro menores que o determinado na medida realizada.

4. RESULTADOS

4.1. Refinaria A

Nesta refinaria, o vaso de dessalgação possui 8 *trycocks* (tomadas), nas quais foram realizadas as coletas. As amostras são classificadas por tipo:

- a) Petróleo, caso contenha apenas óleo,
- b) Emulsão, caso contenha água e óleo,
- c) Água.

Os resultados são apresentados como sólidos totais e sólidos encontrados na interface das amostras. O teor de sólidos totais serve de comparação entre as tomadas para avaliação do perfil de distribuição destes ao longo do sistema. Os sólidos da interface são formados por espécies que provavelmente estariam associadas à estabilidade de emulsão (figura 18).



Figura 18 - Amostra coletadas na interface de dessalgadoras contendo emulsão.

Após a realização dos procedimentos descritos, os resultados encontrados são apresentados abaixo.

Tabela 1 - Resultados da quantificação de sólidos na Refinaria A.

Tomadas	1	2	3	4	5	6	7	8
Sól. Totais	0,30%	0,30%	0,30%	1,16%	0,44%	0,12%	0,15%	0,09%
Sól. Interface	1,41%	1,86%	1,33%	3,09%	2,11%	-	-	-
Água separada	500mL	640mL	550mL	400mL	510mL	-	-	-
Óleo separado	30mL	25mL	20mL	35mL	30mL	-	-	-
Tipo de amostra	Emulsão	Emulsão	Emulsão	Emulsão	Emulsão	Petróleo	Petróleo	Petróleo

Com os dados obtidos, observa-se que há uma concentração de sólidos na tomada 4 em termos de sólidos totais (Figura 19). Embora em um primeiro momento seja observada a presença de emulsões nas camadas de 1 até a 5, verifica-se que a quantidade de óleo presente é relativamente baixa (entre 4 e 8 %). Quando se observa a tomada 6, não há a presença de água, sendo a amostra classificada como petróleo. Dessa forma, embora haja a presença de emulsão e sólidos, tem-se uma interface no equipamento relativamente bem resolvida quando o referencial é o petróleo.

Quando observamos os dados de sólidos da interface das amostras, fica evidente que os sólidos migram preferencialmente para a interface. Possivelmente estes sólidos atuam na estabilização da emulsão e por esta razão, preferem a interface.

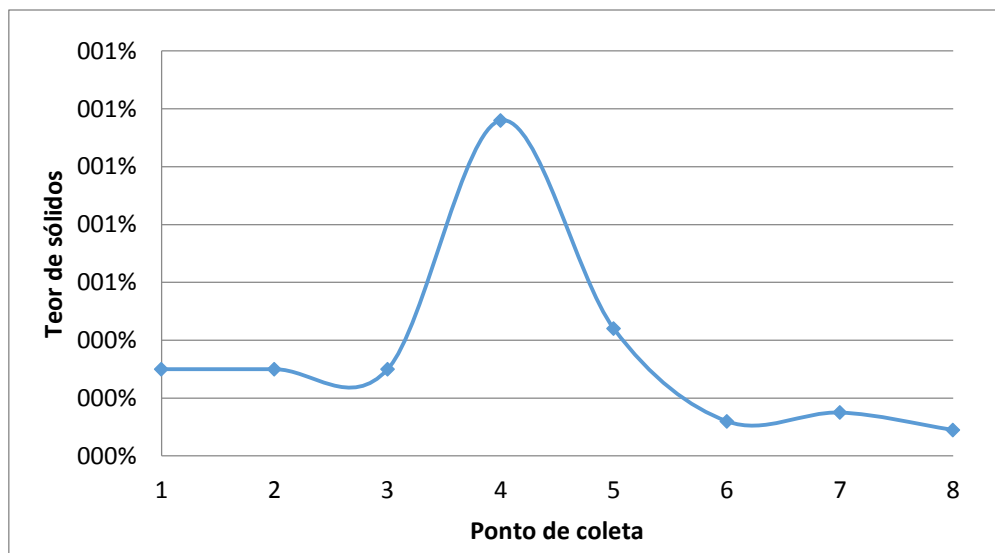


Figura 19 – Gráfico da distribuição de sólidos totais pelas tomadas.

Nesta refinaria, foram analisadas também as amostras de petróleo de entrada e de saída da dessalgadora e a salmoura. Os dados seguem abaixo.

Petróleo de entrada = 0,050 %

Petróleo de Saída = 0,043 %

Salmoura, SST= 21,0 mg/L

Não se observa uma diferença significativa entre os teores de sólidos dos petróleos de entrada e de saída. Porém, não se pode concluir muito a respeito destes dados porque eles são pontuais e dependem muito da maneira como as amostras foram coletadas. Analisando os resultados obtidos nas tomadas, percebe-se que eles são maiores que os obtidos nas amostras de petróleo. Dessa forma, não se pode afirmar que estes tenham necessariamente relação. Eles podem ser resultado do acúmulo de sólidos na dessalgadora ao longo do tempo de operação. Porém isto é apenas uma hipótese não sendo possível comprovar neste momento. Para melhor avaliação, seria necessário um maior número de amostras e um planejamento mais adequado de amostragens.

Pelo resultado de sólidos suspensos na salmoura, conclui-se a presença de sólidos é irrelevante. Isto corrobora a observação visual da amostra de salmoura - uma salmoura clara e sem a presença de sólidos.

No entanto, a depender das condições operacionais poderá ocorrer um aumento da espessura da interface e ainda um deslocamento desta para a salmoura, tendo em vista a presença de emulsão da tomada 1 a 5. Isso poderá acarretar em um escurecimento da água devido ao arraste de emulsão (e por consequência, sólidos).

Adicionalmente, foi observada a ocorrência de sólidos no filtro do sistema *mud-wash* da dessalgadora. *Mud-wash* é composto por uma série de bicos injetores no fundo do equipamento onde há recirculação da salmoura por meio de uma bomba. O fluido passa por um filtro antes de retornar ao vaso. Este sistema tem o objetivo de evitar sólidos no fundo do vaso através da criação de uma circulação na sua parte inferior. Na ocasião, o filtro desta bomba entupiu e o sólido foi coletado para análise.

Como foi verificada uma alta concentração de sólidos na tomada 4, não faria sentido a existência desses sólidos decantados, exceto se as características dos mesmos fossem diferentes. Por isso, houve a necessidade da caracterização dos sólidos a fim de elucidar essa questão.

Inicialmente, foi realizado o procedimento de extração sólido-líquido com a separação da parte orgânica / inorgânica. Seguem os resultados encontrados na tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da extração sólido-líquido.

Amostras	% Heptano	% Tolueno	% Res insolúvel
Sólido interface	19.25	3.90	69.21
Sólido decantado	35.19	0.83	42.79

Obs.: A recuperação não foi de 100% provavelmente por perda de leves e água.

Observa-se um percentual elevado de inorgânicos nas amostras, o que é representado pelo % resíduo insolúvel. Pelos resultados, é possível afirmar que em ambas as amostras a presença de compostos inorgânicos é significativa.

Os extratos em heptano representam os compostos apolares, como parafinas. Ambos possuem um teor relevante, mas as parafinas não interferem na estabilidade de emulsões, pois são constituídas apenas por hidrocarbonetos saturados.

A principal diferença reside na recuperação de solúveis em tolueno. Esta fração concentra espécies polares do petróleo, com características aromáticas, como por exemplo asfaltenos. Nos sólidos da interface, embora seja observada uma alta concentração de inorgânicos, deve-se levar em consideração a possível existência de asfaltenos para o sólido recolhido na interface (3,90%) e a contribuição destes no mecanismo de estabilização de emulsões. Ademais, os asfaltenos podem adsorver-se na superfície dos sólidos inorgânicos, alterando-a. Esta adsorção pode ter um efeito sinérgico e aumentar a sua contribuição para a estabilidade de emulsões. (VRALSTAD et. al. 2008, SULLIVAN e KILPATRICK 2002, DUDASOVA et. al. 2008). Isso porque a ocorrência de emulsões estabilizadas por sólidos com a superfície alterada devido à adsorção de agregados asfaltênicos pode ocorrer com baixa concentração de asfaltenos e sólidos (desde que as partículas sejam suficientemente pequenas para permanecerem ativas na interface) (SZTUKOWSKI e YARRANTON 2005).

No sólido decantado, a fração solúvel em tolueno é menor quando comparada com a encontrada no sólido da interface.

A partir da obtenção do resíduo insolúvel (parte inorgânica), foi realizada análise de distribuição de tamanho de partícula nos sólidos obtidos, visando verificar possíveis diferenças que justifiquem os comportamentos apresentados. Os sólidos decantados poderiam apresentar um maior tamanho de partícula, e por isso, decantar. Os resultados obtidos estão representados na figura 20 e 21, bem como nas tabelas 3 e 4.

1. Sólidos da interface água-óleo.

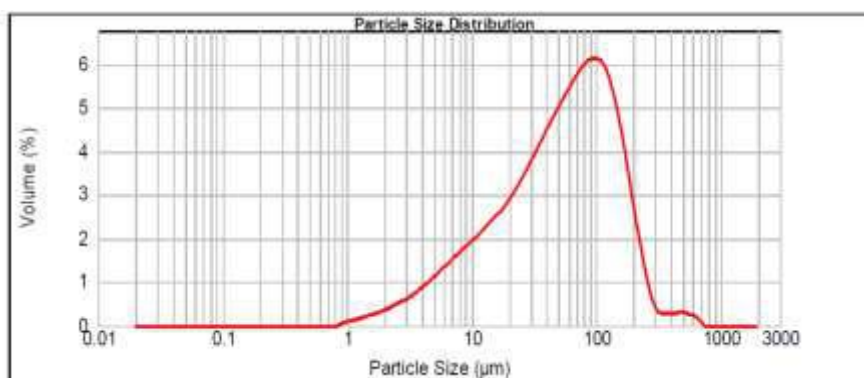


Figura 20 – Gráfico da distribuição de tamanho de partículas do sólido da interface água-óleo.

Tabela 3 - Distribuição de tamanho de partícula - sólido da interface.

Parâmetros	A (μm)
D(0,1)	8,319
D(0,5)	55,388
D(0,9)	162,840

2. Sólidos decantados no vaso de dessalgação.

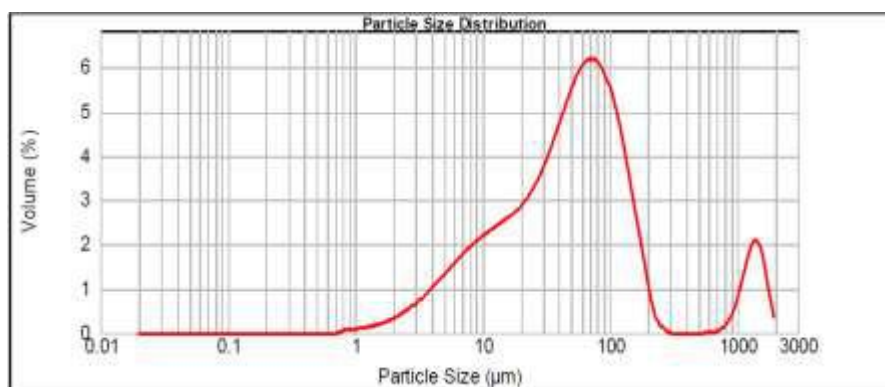


Figura 21 – Gráfico da distribuição de tamanho de partículas do sólido decantado.

Tabela 4 - Distribuição de tamanho de partícula - sólido decantado.

Parâmetros	A (μm)
D(0,1)	7,606
D(0,5)	51,239
D(0,9)	168,370

Os resultados observados de distribuição de tamanho de partícula não são suficientemente diferentes para justificar o comportamento observado nos sólidos, pois basicamente ambos possuem distribuição de tamanho relativamente semelhantes.

Uma segunda possibilidade para decantação de parte dos sólidos pode estar relacionada a composição química diferente entre as fases. Como estes

são majoritariamente inorgânicos, os resíduos insolúveis obtidos na extração foram enviados para análise de raios-X a fim de elucidar a composição.

Nos sólidos da interface, a análise de raios-X comprovou a presença **majoritária de carbonato de cálcio e sulfetos de ferro**.

Os sulfetos de ferro são oriundos de processos corrosivos. A presença destes compostos sugere a possibilidade de formação de emulsões estabilizadas por estes sólidos inorgânicos. Sulfetos de ferro podem atuar como na interface resultando em emulsões estáveis, sem a necessidade de uma substância orgânica estar adsorvida a superfície dos particulados (LEHMANN e FIROUZKOUHI 2008).

O carbonato de cálcio está relacionado a processos de incrustação. Este sólido tem mais afinidade pela água, mas é passível de interações com moléculas aromáticas como os asfaltenos e desta forma, atuar na interface estabilizando a emulsão (VRALSTAD et. al. 2008, SULLIVAN e KILPATRICK 2002, DUDASOVA et. al. 2008).

No sólido decantado, as análises de fluorescência e difração de raios-X indicam presença **majoritária de substâncias contendo alumínio**. Em menores proporções foram observados: ferro, enxofre, cálcio, sílcio e magnésio. A substância observada por difração foi boemita - $\text{AlO}(\text{OH})$, provavelmente provenientes do reservatório. A estrutura da boemita é apresentada na figura 22.

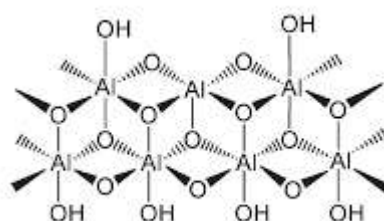


Figura 22 – Estrutura molecular da boemita.

(Fonte: FERREIRA, 2010)

Os sólidos possuem composição química variada e também são oriundos de processos distintos da cadeia produtiva. Isso indica uma possível justificativa para o comportamento apresentado.

4.2. Refinaria B

Para uma avaliação mais objetiva da metodologia desenvolvida, foi realizada a análise de um segundo conjunto de amostras. Neste caso, o vaso de dessalgação é composto por 9 tomadas, onde foram coletadas as amostras. Aqui as amostras também foram classificadas. Os resultados são expressos considerando a amostra total (sólidos totais) e apenas a interface (sólidos da interface) sendo apresentados na tabela 5 e melhor observados na figura 23.

Tabela 5 – Resultados da quantificação de sólidos na Refinaria B.

Tomada	Tipo	Teor de sólidos
1	Emulsão	Considerando amostra total: 0,30 % Considerando interface: 2,84 %
2	Emulsão	Considerando amostra total: 0,25% Considerando interface: 1,62%
3	Emulsão	Considerando amostra total: 0,29 % Considerando interface: 1,01 %
4	Emulsão	Considerando amostra total: 0,23 % Considerando interface: 0,44 %
5	Emulsão	Considerando amostra total: 0,06 % Considerando interface: 0,11 %
6	Petróleo	0,030%
7	Petróleo	0,019%
8	Petróleo	0,028%
9	Petróleo	0,024%

Inicialmente, se observam teores de sólidos menores nesta refinaria do que os apresentados na anterior. Porém não se observa uma concentração de

sólidos em uma tomada específica. Os teores mais elevados de sólidos estão distribuídos nas primeiras tomadas, conforme se pode verificar com a análise da figura 23. Em um primeiro momento, isto sugere que as emulsões tenham comportamentos similares entre si. No entanto, não necessariamente isto é verdade. As amostras coletadas nas tomadas 1 e 2 (mais próximas a salmoura) possuem uma concentração mais elevada de sólidos na interface (da amostra). Dessa forma, é possível que estas apresentem em maiores quantidades de sólidos que favoreceriam a estabilidade da emulsão. A inferência de emulsões mais estáveis é coerente com a ocorrência operacional observada, pois foi observado um escurecimento da salmoura. Esta não foi analisada, mas visualmente continha grande quantidade de óleo e sólidos arrastados.

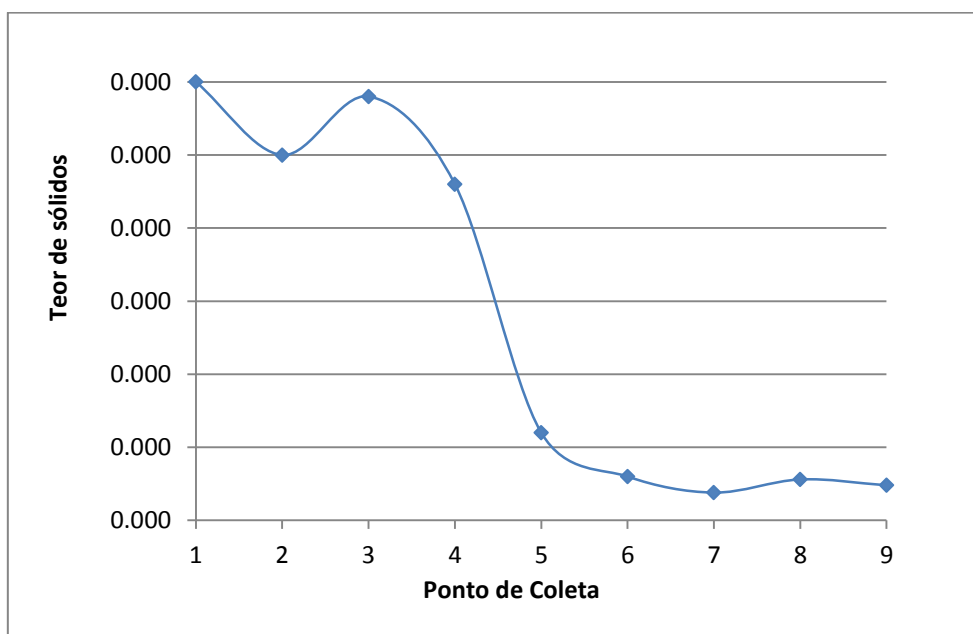


Figura 23 – Gráfico da distribuição de sólidos totais pelas tomadas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após o uso da metodologia sugerida, pode-se concluir que:

- Na refinaria A, foi observado uma maior concentração de sólidos totais na tomada 4. Embora tenham sido coletadas amostras classificadas como emulsões nas tomadas de 1 a 5, com a presença de emulsão, verificou-se que a interface do equipamento é relativamente bem resolvida. Além disso, percebe-se um teor elevado de sólidos considerando tanto os sólidos totais quanto os da interface. Estes sólidos migram preferencialmente para a interface porque provavelmente atuam na estabilização das emulsões. As análises de caracterização confirmam a presença majoritária de compostos inorgânicos. O conjunto de dessalgação parece funcionar bem o que pode ser comprovado pelo aspecto observado na salmoura que se apresenta clara e sem arraste de óleo e sólidos.
- Na refinaria B, se observam teores de sólidos menores. Isso pode estar relacionado a diversos fatores, dentre eles a utilização de petróleos diferentes. As primeiras tomadas apresentam teores mais elevados de sólidos totais. Porém, tratando especificamente das interfaces das amostras, as tomadas 1 e 2 apresentaram teores maiores de sólidos o que sugere uma emulsão estável. Dessa forma, é possível que estas apresentem maiores quantidades de sólidos que favoreceriam a estabilidade da emulsão. Isso corrobora com o aspecto visual da salmoura, escurecida e com óleo e sólidos arrastados.

Mediante as observações da metodologia empregada e pelos resultados obtidos, foi possível evidenciar a presença de sólidos inorgânicos em emulsões de dessalgadoras, provavelmente, atuando no processo de estabilização destas. Pode-se concluir que a metodologia foi empregada com sucesso.

Os resultados obtidos forneceram informações relevantes às refinarias a respeito dos sólidos que atuam nas emulsões, e, subsidiando ações para evitar o aumento da camada de emulsão em dessalgadoras.

Os próximos passos para um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem em dessalgadoras poderiam ser:

- análise da densidade e da morfologia dos sólidos decantados e da interface,
- uma avaliação mais sistematizada a fim de comprovar a ocorrência ou não de acúmulo de sólidos ao longo do tempo de operação da dessalgadora e sua possível relação com os sólidos encontrados.

6. REFERÊNCIAS

ALI, M. F., ALQAM, M. H. ***The Role of Asphaltenes, Resins and Other Solids in the Stabilization of Water in Oil Emulsions and its Effects on Oil Production in Saudi Fields.*** *Fuel*. 79, 1309-1316, 2000.

American Public Health Association (APHA). ***Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – method 2540B, C D e E*** - edição online disponível em www.standardmethods.org.

American Society for Testing and Materials, ASTM D4807 05, ***Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration***, 2015.

ASKE, N., KALLEVIK, H. e SJOBLOM, J. ***Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy.*** *The Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, Ugelstad Laboratory, N-7491 Trondheim, Norway.* 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação - Referências - Elaboração. 1 ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2002. 24 p.

BRASIL, N. I., **Tratamento de Petróleo – Desidratação/Dessalgação de Petróleos**, Comunicação interna PETROBRAS S.A, Brasil, 2003.

BRESCIANI, A. E. **Análise do processo de dessalgação de petróleo. Otimização do uso de água.** Dissertação (Doutorado) – USP, 2009.

CARDOZO, F. A. **Avaliação de propriedades de correntes oleosas da indústria de petróleo via condutivimetria.** Dissertação (Mestrado), Universidade Tiradentes, 2007.

CARVALHO, R. M., **Avaliação da Utilização da Espectroscopia Acústica na Análise de Sistemas Multifásicos de Petróleo**, Dissertação (Doutorado) – EQ/UFRJ, 2013.

CUNHA, P. S. M. D. **Modelagem Matemática do Processo de Desidratação Eletrostática de Petróleos**, Dissertação (Mestrado) – EQ/ UFRJ, 2008.

DUDÁSOVÁ, D., SIMON, S., HEMMINGSEN, P. V., SJOBLOM, J. ***Study of Asphaltenes Adsorption onto Different Minerals and Clays Part 1. Experimental Adsorption with UV depletion Detection.*** *Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects*. 317, 1-9, 2008.

FERREIRA, A. P., **Catalisadores de Pt suportados, obtidos pelo método sol-gel : efeito do cério na atividade e estabilidade nas reações de reforma do metano**, Dissertação (Doutorado) – UFSCar, São Carlos, 2010.

JÚNIOR, G., **Curso Prático & Objetivo - Processamento Primário de Petróleo / Noções de Processo de Refino**, disponível em http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/engenheiro_do_petroleo/processamento_primario.pdf. Acessado em 06/06/2015.

JÚNIOR, N. F. S., **Inibidores de deposição orgânica aplicados à garantia de escoamento da produção de petróleo em águas profundas**, Dissertação (Bacharelado) – EQ/UFRJ, 2015.

LANGEVIN, D., POTEAU, S., HÉNAUT, I., ARGILLIER, J.F. **Crude oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation**. *Oil and Gas Science and Technology* – Rev. IFP. 59, 511-521, 2004.

LEHMANN, M., FIROUZKOUHI, F., **A New Chemical Treatment to Inhibit Iron Sulfide Deposition**. *Society of Petroleum Engineers*. SPE 114065, 1-31, 2008.

LUCHESE, C. L., **Avaliação do desempenho de um novo produto químico no processo de dessalgação do petróleo**. 39 F – Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) – UFRGS. Porto Alegre, 2010.

MOTTA, A.R.P. et al. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão**, *Eng Sanit Ambient*, v.18 n.1, 15-26, 2013.

NETO, A. A. D., GURGEL, A., **Curso de refino de petróleo e petroquímica**, UFRN.

OLIVEIRA, R. F.S., **Determinação de Sais em Petróleo e Suas Emulsões em Condições de Sub e Supersaturação**, Dissertação (Mestrado) – EQ/UFRJ, 2013.

OLIVEIRA, R. C. G., **Novo conceito de dessalgação de petróleo para centrais de tratamento**, Comunicação interna PETROBRAS S.A, Brasil.

PASSOS, C. N., ARAUJO, M. A., BRASIL, N. I., CAMARGO, P. R. C., **Processos de Refino**, Comunicação interna PETROBRAS S.A, Brasil, 2003.

PEREIRA, A. M. A.; ZUIM, F. A.; LUCAS, G. M. S.; OLIVEIRA, M. C. K.; PESSOA, F. L. P.; CARVALHO, R. M., **Effect inorganic solids content in petroleum samples on sludge formation and accumulation**, *Brazilian journal of petroleum and gas*, v. 8 n. 1 | p. 033-047 | 2014.

RAMALHO, J.B.V.S. **Emulsão água-em-óleo no Processamento Primário de Petróleo**. Apostila Interna – Universidade Petrobras – PETROBRAS S.A., 2011.

SAD, C. M. S., **Desenvolvimento de metodologia de extração de cloretos em petróleos por aplicação indireta de ultrassom**, Dissertação (Mestrado), UFES, 2013.

SILVA, A. L. F. da. et al. **Processamento primário do petróleo**. Universidade Petrobras, Escola de Ciências e Tecnologias, ed. Rosana Kunert, Rio de Janeiro, RJ - Brasil, 2007

SJÖBLOM, J. (Ed.), **Emulsions and Emulsion Stability**, Marcel Dekker, New York (1996).

SJÖBLOM, J. **“Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology”**. Marcel Dekker, New York, 2001.

SJÖBLOM J., JOHNSEN E. E., WESTVIK, A., ASKE, N., AUFLEM, I. H., BRANDAL, O., HAVRE, T. E., SAETHER, O., KALLEVIK, H. **Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance**. *Advances in Colloid and Interface Science*. 100-102, 399-473, 2003

SMITH, H.V., ARNOLD, K. E. **Crude oil emulsions**. In: **Petroleum Engineering Handbook**, Ed. H. B. Bradley, 3Rd., Society of Petroleum Engineers, Richardson, Cap.19, 1992.

SULLIVAN, A. P., KILPATRICK, P. K. **The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability**. *Industrial Engineering Chemical Research*. 41, 3389-3804, 2002.

SZTUKOWSKI, D. M., YARRANTON, H. W. **Oilfield Solids and Water-in-Oil Stability**. *Journal of Colloid and Interface Science*. 285, 821-833, 2005.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, p. 271, 2004.

VRALSTAD, T., FOSSEN, M, SJOBLOM, J., RANDHOL, P. **Influence of Interfacial Tension on Seeded Calcium Carbonate Scale Precipitation: Effect of Adsorbed Asphaltenes**. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 29, 440-446, 2008.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. **Série manual de procedimentos, n. 6: Manual para elaboração e normalização de trabalhos de conclusão de curso**. 3 ed. Rio de Janeiro, 2011. 102 p.

WARREN, K. W. **Emulsion Treating**. In: LAKE, L. W. *Petroleum Engineering Handbook*. Society of Petroleum Engineers, Texas, 2007. V. 3, Cap. 3, p. 61-49.

http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9206/9206_4.PDF acessado em 11/11/15.

http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10982/10982_3.PDF acessado em 11/11/15.

http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/17051/17051_3.PDF acessado em 10/11/15.

http://cursos.unisanta.br/engpetroleo/documentos/dessalga_desidrata_petroleo.pdf acessado em 08/06/15.

<http://www2.unifap.br/alexandresantiago/files/2012/04/elementos-da-agua-do-mar.pdf> acessado em 11/11/15.

www.unicamp.br/fea/ortega/aulas/aula21_Centrifugacao.ppt acessado em 10/11/15.

http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/monografias/mono_remi_r_silva.pdf acessado em 11/11/15.

<http://www.deltaprosys.com/Index2.aspx?uc=UI/Visitor/Page&PN=Electrostatic Dehydrators> acessado em 10/11/15.

<http://www.enggcyclopedia.com/2012/06/desalting-crude-oil-refinery/> acessado em 10/11/15.

<http://www.piping-engineering.com/crude-oil-processing-offshore-facilities.html> acessado em 10/11/15.

http://www.gastecheng.com/p_big_image.php?image=desalter_figure_3&back=%2Fp_desalters_more.php&caption=TYPICAL+TWO+STAGE+DESALTING+TAIN+WITH+RECYCLE acessado em 10/11/15.

<http://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema06.pdf> acessado em 24/11/15.

Anexo I: Standard Methods 2540C

SOLIDS (2540)/Total Dissolved Solids Dried at 180°C

2540 C. Total Dissolved Solids Dried at 180°C

1. General Discussion

a. Principle: A well-mixed sample is filtered through a standard glass fiber filter, and the filtrate is evaporated to dryness in a weighed dish and dried to constant weight at 180°C. The increase in dish weight represents the total dissolved solids. This procedure may be used for drying at other temperatures.

The results may not agree with the theoretical value for solids calculated from chemical analysis of sample (see above). Approximate methods for correlating chemical analysis with dissolved solids are available.¹ The filtrate from the total suspended solids determination (2540D) may be used for determination of total dissolved solids.

b. Interferences: See 2540A.2 and 2540B.1b. Highly mineralized waters with a considerable calcium, magnesium, chloride, and/or sulfate content may be hygroscopic and require prolonged drying, proper desiccation, and rapid weighing. Samples high in bicarbonate require careful and possibly prolonged drying at 180°C to insure complete conversion of bicarbonate to carbonate. Because excessive residue in the dish may form a water-trapping crust, limit sample to no more than 200 mg residue.

c. Quality control (QC): The QC practices considered to be an integral part of each method are summarized in Tables 2020.I and II.

2. Apparatus

Apparatus listed in 2540B.2a-h is required, and in addition:

- Glass-fiber filter disks** without organic binder.
- Filtration apparatus:* One of the following, suitable for the filter disk selected:
 - Membrane filter funnel.*
 - Gooch crucible,* 25-mL to 40-mL capacity, with Gooch crucible adapter.
 - Filtration apparatus* with reservoir and coarse (40- to 60- μ m) fritted disk as filter support.†
- Suction flask,* of sufficient capacity for sample size selected.
- Drying oven,* for operation at 180 \pm 2°C.

3. Procedure

a. Preparation of glass-fiber filter disk: If pre-prepared glass fiber filter disks are used, eliminate this step. Insert disk with wrinkled side up into filtration apparatus. Apply vacuum and wash disk with three successive 20-mL volumes of reagent-grade water. Continue suction to remove all traces of water. Discard washings.

b. Preparation of evaporating dish: If volatile solids are to be measured, ignite cleaned evaporating dish at 550°C for 1 h in a

muffle furnace. If only total dissolved solids are to be measured, heat clean dish to 180 \pm 2°C for 1 h in an oven. Store in desiccator until needed. Weigh immediately before use.

c. Selection of filter and sample sizes: Choose sample volume to yield between 2.5 and 200 mg dried residue. If more than 10 min are required to complete filtration, increase filter size or decrease sample volume.

d. Sample analysis: Stir sample with a magnetic stirrer and pipet a measured volume onto a glass-fiber filter with applied vacuum. Wash with three successive 10-mL volumes of reagent-grade water, allowing complete drainage between washings, and continue suction for about 3 min after filtration is complete. Transfer total filtrate (with washings) to a weighed evaporating dish and evaporate to dryness on a steam bath or in a drying oven. If necessary, add successive portions to the same dish after evaporation. Dry evaporated sample for at least 1 h in an oven at 180 \pm 2°C, cool in a desiccator to balance temperature, and weigh. Repeat drying cycle of drying, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained or until weight change is less than 4% of previous weight or 0.5 mg, whichever is less. Analyze at least 10% of all samples in duplicate. Duplicate determinations should agree within 5% of their average weight. If volatile solids are to be determined, follow procedure in 2540E.

4. Calculation

$$\text{mg total dissolved solids/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{sample volume, mL}}$$

where:

- A* = weight of dried residue + dish, mg, and
B = weight of dish, mg.

5. Precision

Single-laboratory analyses of 77 samples of a known of 293 mg/L were made with a standard deviation of differences of 21.20 mg/L.

6. Reference

- SOKOLOFF, V.P. 1933. Water of crystallization in total solids of water analysis. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5:336.

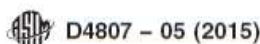
7. Bibliography

- HOWARD, C.S. 1933. Determination of total dissolved solids in water analysis. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5:4.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY. 1974. Methods for Collection and Analysis of Water Samples for Dissolved Minerals and Gases. Techniques of Water-Resources Investigations, Book 5, Chap. A1. U.S. Geological Surv., Washington, D.C.

* Whatman grade 934AH; Gelman type A/E; Millipore type AP40; E-D Scientific Specialties grade 161; Environmental Express Pro Weigh; or other products that give demonstrably equivalent results. Practical filter diameters are 2.2 to 12.5 cm.

† Gelman No. 4201 or equivalent.

Anexo II: ASTM D4807-05



and sediment in suspension for even this short a time.

7.3.2 Mixing of the sample should not increase the temperature of the sample more than 10 °C (20 °F), or a loss of water may occur affecting the sample's composition. The type of mixer depends on the quantity of crude. Before any unknown mixer is used, the specifications for the homogenization test, Practice D5854 (API MPMS Chapter 8.3), must be met. The mixer must be re-evaluated following any changes in the type of crude, quantity of crude, or shape of the sample container.

7.3.3 For small test sample volumes, 50 mL to 300 mL, a nonaerating, high-speed, shear mixer is required. Use the mixing time, mixing speed, and height above the bottom of the container found to be satisfactory in Practice D5854 (API MPMS Chapter 8.3). Clean and dry the mixer between samples.

8. Procedure

8.1 *Filter Preparation*—Prepare nylon filters by heating in an oven at 105 °C ± 2 °C (220 °F ± 4 °F) for 15 min. Cool and store the dried filters in a cooling vessel (desiccator without desiccant) until needed. Use only new filters.

8.2 Weigh the filter immediately before use to the nearest 0.0001 g.

8.3 Using tweezers, place the membrane filter on the center of the filter support, which is mounted on the filtering flask with a rubber stopper. Attach the funnel to the filter support and clamp it securely.

8.4 Connect the heating coil to the circulating bath and place the coil around the lower part of the funnel. Set the temperature of the circulating bath so as to maintain the oil in the funnel at 90 °C ± 2 °C (195 °F ± 4 °F).

Note 3—Care should be taken not to overheat the funnel so as to cause evaporation of the toluene and glazing of the filter.

8.5 *Sample Addition*—Into a 200 mL beaker, weigh 10 g of a thoroughly mixed sample (see Section 7) to the nearest 0.0001 g. Add 100 mL of toluene to the beaker and heat the mixture with stirring to 90 °C ± 2 °C (195 °F ± 4 °F). Maintain the temperature at 90 °C ± 2 °C (195 °F ± 4 °F) for about 15 min to dissolve any wax in the crude.

8.6 Start the vacuum pump and adjust the vacuum to –80 kPa (–24 in. Hg). Carefully pour the sample mixture into the filter funnel in three portions. Generally the sample should filter in 10 min to 15 min. If the nature of the crude (for example, heavy versus light gravity or high versus low viscosity) or the amount of sediment causes the filtration to proceed extremely slowly (for example, filtering times greater than 30 min), reduce the sample size to 5 g or less and repeat the test. Keep the volume of toluene at 100 mL.

Note 4—If the filtration of a given crude typically takes less than 10 min and the sample stays at 90 °C ± 2 °C (195 °F ± 4 °F) during this time, then external heating of the filter funnel may not be necessary.

8.7 *Filter Washing*—Before the last portion of sample has completely filtered, wash the funnel and filter with 50 mL of hot toluene (90 °C, 195 °F) until no oil is visible on the filter. With the vacuum on, leave the filter on the apparatus for 2 min.

8.8 *Apparatus Disassembly*—Disassemble the filter apparatus by removing the clamp and funnel. Inspect the condition of

the filter. If the filter has been properly mounted, it may not be necessary to wash the edges after disassembly. However, if upon removing the funnel dark spots are observed around the edge of the filter further washing is necessary. With the vacuum on, use a dropper to wash the filter's edges with hot toluene (90 °C, 195 °F).

8.9 If the filter is completely or partially covered with black or dark brown crude oil residue after the washing step above, then discard the filter and repeat the test with a smaller sample size.

Note 5—Normally the color of the sediment on the filter is gray or light tan. A black or deep brown colored deposit on the filter is indicative of incomplete washing.

8.10 If the appearance of the filter is acceptable (as in 8.9) then carefully remove it and place it in an oven at 105 °C (220 °F) for 15 min. Cool in the cooling vessel to room temperature (5 to 10 min) and reweigh to the nearest 0.0001 g.

9. Calculation

9.1 Calculate the mass percent of sediment as follows:

$$S = \frac{m_2 - m_1}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

where:

S = sediment content of the sample as a percentage by mass,

m_1 = mass of the filter, g,

m_2 = mass of the filter with the sediment, g, and

m_s = mass of the sample, g.

10. Report

10.1 Report results to the nearest 0.001 % as the mass percent of sediment by membrane filtration. The test report shall reference this Test Method D4807 (API MPMS Chapter 10.8) as the procedure used.

Note 6—Since water and sediment values are commonly reported as volume percent, calculate the volume of the sediment as a percentage of the original sample. As a major portion of the sediment probably would be sand (silicon dioxide, which has a density of 2.32) and a small amount of other naturally occurring materials (with a relative density lower than that of sand), use an arbitrary density of 2.0 for the resulting sediment. Then, to obtain volume percent sediment, divide the mass percent sediment by 2.0 and multiply by the relative density of the crude oil. (Note that this calculation is provided for convenience only, and the precision and bias for this standard are based on mass percent sediment and not on volume percent of sediment.)

$$S_v = \frac{S}{2.0} \times \text{relative density of the oil} \quad (2)$$

where:

S_v = the sediment content of the sample as a percentage by volume, and

S = the sediment content of the sample as a percentage by mass.

10.2 Report that the sample mixing procedure was performed in accordance with the procedures specified in Practice D5854 (API MPMS Chapter 8.3). Report the temperature of the sample before and after mixing.