

SALINIDADE EM PETRÓLEO BRUTO: OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA E PROPOSTA DE UM NOVO MÉTODO PARA EXTRAÇÃO DE SAIS EM PETRÓLEO

Milton K. Morigaki*, Roberta Q. F. Chimin, Cristina M. dos S. Sad, Paulo R. Filgueiras e Eustaquio V. R. de Castro
Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, s/n, 29060-900 Vitória – ES, Brasil
Júlio C. M. Dias
CENPES/PETROBRAS, Cidade Universitária Q.7, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 17/4/09; aceito em 20/9/09; publicado na web em 23/2/10

SALINITY OF CRUDE OIL: OPTIMIZATION OF METHODOLOGY AND NEW METHOD FOR EXTRACTION OF SALT IN PETROLEUM. The quantity of salts in the crude oils depends on the origin and of the wells production and these salts cause several problems during the transport and the process of refine as corrossions, incrustations and deactivation of the employed catalyts in the refineries. In this study were implemented changes for improvements in the execution of ASTM D 6470 method and has also developed a new methodology of extraction system of salts using process of mechanical agitation without heating. The results of the optimization produce larger efficiency and safety to the process compared to the traditional ASTM method.

Keywords: salinity; petroleum; potentiometric titration.

INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos), cujo estado físico considerando condições normais de temperatura e pressão é predominantemente líquido, podendo assumir o estado gasoso quando a mistura contém uma maior porcentagem de componentes com baixo peso molecular. O petróleo geralmente se apresenta associado à água que, por sua vez, contém sais minerais em solução. Essa associação é devida, sobretudo, à tendência natural de acúmulo da água salgada gerada pelas formações geológicas para as partes inferiores de reservatórios de petróleo. Com métodos adequados e racionais de produção, é possível obtê-lo com teor mínimo de água salgada. Todavia, à medida que o campo vai sendo explorado, há a tendência de aumentar a proporção de água no óleo extraído.^{1,2}

Diante da complexidade de sua composição, não existem dois petróleos idênticos. As diferenças na composição, além de influírem nas suas propriedades, têm igualmente influência ponderável sobre a técnica de refino e, frequentemente, determinam os produtos que podem ser obtidos. Desta maneira, é óbvio que nem todos os derivados podem ser obtidos direta e economicamente de qualquer tipo de petróleo, da mesma forma que não existe um esquema universal de refino adaptável a qualquer tipo de óleo bruto.²

Nos campos de produção, após a separação dos gases e da água livre que é removida por decantação, o óleo sofre desidratação no equipamento conhecido como tratador de óleo. A dessalgação normalmente é feita em uma refinaria de petróleo. A água salgada apresenta-se predominantemente sob a forma de gotas dispersas no petróleo, constituindo emulsões do tipo água em óleo. Uma emulsão é um sistema heterogêneo líquido que consiste de dois líquidos não miscíveis, um dos quais intimamente disperso na forma de gota; a emulsificação tanto pode ocorrer durante a própria formação do óleo como nos equipamentos mecânicos, tais como bombas, tubulações e separadores.

Apesar do tratamento que o óleo sofre nos campos de produção reduzir consideravelmente os teores de água, sais e sedimentos, os requisitos de altas vazões de óleo produzido impedem a remoção total da água salgada do petróleo. Por esta razão, o óleo minimamente processado é transportado através de oleodutos e navios até as refinarias,

onde é novamente dessalgado e desidratado, de modo a atingir teores de água e sais suficientemente baixos para as operações de refino.

A porcentagem de sal existente no petróleo deve ser mantida abaixo de certos limites. O teor salino máximo aceito na produção é de 570 mg/L e pelas refinarias é de 285 mg/L, sendo geralmente expresso como a massa de cloreto de sódio, em mg, dissolvida em 1 L de petróleo, ao passo que o teor de água e sedimentos máximo possível é de 1% BSW (*Basic Sediments and Water* - teor de água e sedimentos).³ Assim, para atingir as especificações da refinaria, o petróleo é submetido ao processo de desidratação/dessalgação antes de ser transportado dos campos produtores. Por fim, o petróleo recebido pelas refinarias é novamente dessalgado com a finalidade de reduzir o teor de sais para níveis inferiores a 5 mg/L.

Nas refinarias, o petróleo com excesso de sal afeta a carga das unidades, ocasionando a sua redução, diminuindo o tempo de campanha (período compreendido entre a partida e a parada de uma unidade para limpeza, inspeção e reparos), aumentando excessivamente o tempo de parada e acarretando substituição mais frequente de equipamentos, devido à corrosão provocada pelo sal. Além disso, produzir óleos com boa qualidade com baixa quantidade de sal também ajuda a minimizar a energia requerida para o seu bombeamento e transporte.⁴

Os sais contidos no petróleo constituem uma fonte de corrosão por gerarem ácido clorídrico nas condições reinantes nos equipamentos de destilação. A ação corrosiva torna-se ainda mais acentuada pela presença de compostos sulfurosos (H_2S , mercaptanas etc.) e ocorrência de uma reação de oxidação-redução entre estes compostos e o ácido clorídrico, derivado dos sais por hidrólise. O ácido ataca o ferro, formando cloreto de ferro, o qual, por sua vez, reage com o gás sulfídrico, para produzir sulfeto de ferro e ácido clorídrico.³ Apesar das águas de formação serem compostas de vários tipos de sais, costuma-se relacionar a salinidade global dessas águas em base de cloreto de sódio. Os cloretos são elementos muito ativos no processo de corrosão. O seu efeito corrosivo está associado a sua hidrólise, quando em solução aquosa e submetido a elevadas temperaturas, formando compostos ácidos que, quando condensados, promovem rápida corrosão nas torres de refino.⁵

A crescente busca por qualidade, produtividade e eficiência dos processos de desidratação/dessalgação tem exigido o uso de técnicas e estratégias para o monitoramento e a otimização desses processos. Ainda agora, com a descoberta e exploração de petróleo na camada

*e-mail: morigaki@npd.ufes.br

pré-sal que exige um custo alto de produção, o processo aqui descrito vem ao encontro da necessidade de diminuição dos custos operacionais do óleo produzido nesta nova modalidade. Porém, diante da falta de instrumentos adequados ao monitoramento do teor de sais em correntes oleosas, praticamente inexistem relatos na literatura sobre o monitoramento da dessalgação de petróleos. Alguns esforços que buscam correlacionar variável de processo com desempenho da dessalgadora têm sido relatados na literatura⁶ e a eficiência na remoção de sais tem sido avaliada através de análises feitas em laboratório.

Vários métodos são comumente utilizados para monitorar e determinar a salinidade em petróleo (método de Möhr, titulação de precipitação com nitrato de prata ASTM D 512⁷), método de extração e titulação potenciométrica ASTM D 6470⁸ e o método é fundamentado na técnica de condutivimetria, segundo a Norma ASTM D 3230⁹ (recentemente implantado na indústria de petróleo).

No caso particular da caracterização do teor de sais, as normas técnicas disponíveis fornecem resultados com alta incerteza, fruto das dificuldades da avaliação da salinidade em petróleos. Isto ocorre pelo fato de tais técnicas serem geralmente fundamentadas em procedimentos de extração por solvente ou por medida de propriedades elétricas.

A extração de sais por solvente (norma ASTM D 6470⁸) depende fortemente do grau de contato ou mistura do solvente com a amostra. Para óleos muito viscosos, a eficiência da mistura é prejudicada e os procedimentos de extração tendem a fornecer resultados com baixas eficiências. Assim, o uso de normas padronizadas para determinação de salinidade, na maioria das vezes, não serve de garantia de sucesso para a análise, já que tais normas não são universais para qualquer tipo de petróleo. O sucesso do uso destes métodos padronizados depende certamente de adaptações para cada tipo de petróleo, que surgem com a experiência prática de analistas. Estes métodos têm sido alvos de discussões e atualizações periódicas, de modo a atender convenientemente um bom número de situações.

A busca por elevadas eficiências nos processos de dessalgação e desidratação nas plantas de produção e refino de petróleos é um desafio da indústria petrolífera. O fechamento do balanço de massa de sais não vem sendo satisfatório há bastante tempo. As técnicas atuais de caracterização utilizadas na determinação da concentração de sais apresentam deficiências, devido à complexidade dos variados tipos de petróleos brasileiros. Diante do exposto, é necessário o investimento em pesquisas visando otimização ou investimento de novas técnicas para a determinação do teor de sais em petróleo.

PARTE EXPERIMENTAL

As análises de monitoramento da salinidade em petróleo foram efetuadas no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo (Labpetro) do Departamento de Química (DQUI) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Para realização da otimização do sistema de extração de sais a quente (com frascos de 500 mL e 2 L) foi utilizada uma amostra interlaboratorial de referência internacional de óleo leve ($^{\circ}$ API de 30,7) fornecida pela ASTM e uma amostra de referência secundária interna de óleo pesado ($^{\circ}$ API de 16,8) com propriedades físico-químicas conhecidas e selecionada de um campo petrolífero monitorado constantemente para controle de qualidade do laboratório.

Para desenvolvimento do sistema de extração de sais com agitação mecânica, sem aquecimento, foram utilizadas 8 amostras de óleos leves ($^{\circ}$ API de 32,0) no período de março de 2007 a abril de 2008, provenientes de um mesmo campo petrolífero localizado no estado do Espírito Santo (Brasil).

As análises de teor salino foram realizadas nos tituladores automáticos modelos Titrand 808 e 809, marca Metrohm, com bureta de 20 mL e eletrodo combinado de prata para meio aquoso.

Análise do teor de sal utilizando extração a quente

Nos tópicos a seguir, serão abordados os procedimentos experimentais para determinação do índice de salinidade total (IST) utilizando frascos extratores a quente, empregando a norma ASTM D-6470⁸ com alterações.

Preparo da amostra de petróleo para extração nos frascos extratores

Para o preparo da amostra de óleo leve ($^{\circ}$ API de 30,7), homogeneizou-se e pesou-se uma massa de aproximadamente $40,0 \pm 0,1$ g em um béquer de 250 mL. Acrescentou-se 70 ± 1 mL de xileno vertendo-se lentamente sobre a amostra, sob agitação manual por aproximadamente 3 min e transferiu-se para o frasco extrator de 500 mL ou 2 L. (Figura 1) e, na sequência, adicionou-se ao béquer 25 ± 1 mL de isopropanol e 15 ± 1 mL de acetona. Aqueceu-se a mistura no frasco extrator até o início da ebulição e ajustou-se o termostato, previamente calibrado para uma ebulição constante e vigorosa, mantida por 2 min, sem causar projeções ou inundação do condensador. Interrompeu-se o aquecimento e após o término da ebulição acrescentou-se 125 ± 1 mL de água deionizada pré-aquecida em torno de 80°C . Retomou-se a ebulição do frasco extrator por mais 15 min. Após o resfriamento da solução e separação das duas fases, drenou-se a fase inferior (fase aquosa), utilizando-se um papel de filtro para reter algum óleo.

O preparo da amostra de óleo pesado ($^{\circ}$ API de 16,8) segue o mesmo procedimento descrito anteriormente, entretanto, por ser pouco fluida à temperatura ambiente, a amostra foi homogeneizada por 5 min no agitador mecânico Ultra Turrax T-25 com haste dispersiva 25G a 11000 rpm e, após adição de 70 ± 1 mL de xileno, a mesma foi pré-aquecida a 60°C para facilitar transferência para o frasco extrator.

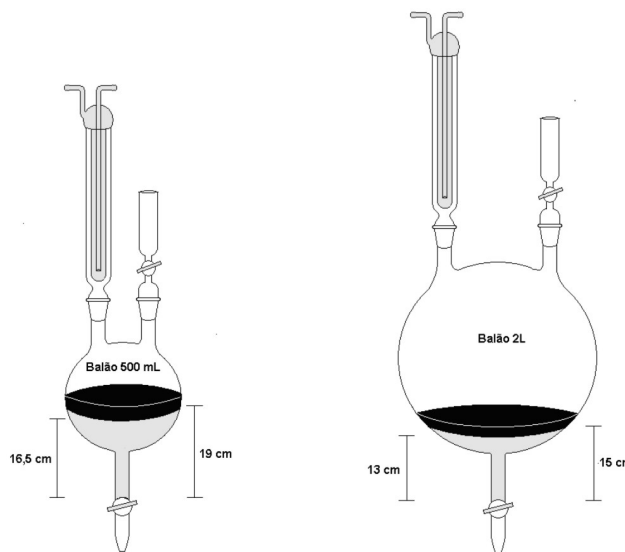


Figura 1. Frascos de capacidade 500 mL e 2 L para extração de sais em petróleo

Verificação da influência do tempo de extração de sais dos frascos extratores

Para a verificação de possíveis modificações no tempo de extração de sais dos frascos extratores foi realizado o mesmo procedimento descrito acima, alterando-se apenas os tempos de ebulição de 2 e 15 min (denominados neste trabalho de “Tempo ASTM”) para 5 e 30 min (denominados neste trabalho de “Tempo otimizado”), respectivamente.

Observação: Segundo a norma de referência ASTM,⁸ o isopropanol pode ser substituído pelo etanol na extração da amostra. Devido a alguma solubilização do isopropanol e da acetona na fase óleo, o volume do extrato aquoso drenado deve ser próximo de 160 mL.

Determinação do índice de sal na fase aquosa por potenciometria

Para a determinação do IST na fase aquosa extraída da amostra de óleo utilizou-se uma alíquota de 25,00 mL para amostras com altos teores e de 50,00 mL para amostras com baixos teores do extrato aquoso. Transferiu-se para um béquer de 250 mL e adicionou-se 10,00 mL da solução padrão de cloreto de sódio 1,00 mmol/L. Ajustou-se o volume da solução para 150 mL com acetona e adicionou-se aproximadamente 0,5 g de nitrato de bário, com posterior agitação. Iniciou-se a titulação potenciométrica da alíquota amostral com solução padrão de nitrato de prata 0,0100 mol/L.

Extração e análise do teor de sal utilizando extração sem aquecimento constante

Nos tópicos a seguir, serão apresentados os procedimentos experimentais para extração de sais em frasco erlenmeyer e determinação de sais utilizando amostras de óleo sem aquecimento constante.

Preparo e extração de sais da amostra de petróleo utilizando frascos erlenmeyer

Após homogeneização da amostra, pesou-se uma massa de aproximadamente $40,0 \pm 0,1$ g de petróleo leve ($^{\circ}$ API de 32,0) em um béquer de 250 mL. Acrescentou-se 70 ± 1 mL de xileno vertendo-se lentamente sobre a amostra, sob agitação manual, de aproximadamente 3 min, até completa dissolução da mesma. Transferiu-se, quantitativamente, a solução para um erlenmeyer de 500 mL com rolha esmerilhada e adicionou-se 25 ± 1 mL de isopropanol e 15 ± 1 mL de acetona, utilizando os volumes para rinsar o béquer que continha a amostra. Acrescentou-se 125 ± 1 mL de água deionizada pré-aquecida em torno de 80°C para melhor extração.

A mistura foi submetida à agitação constante em um agitador magnético utilizando barra magnética oval (30 x 10 mm) por 30 min. Tomou-se o cuidado de não agitar vigorosamente a amostra para prevenir a formação de emulsões. Após o término da agitação, transferiu-se a mistura para um funil de separação simples e, após a separação das duas fases, drenou-se a fase inferior (fase aquosa), utilizando-se um papel de filtro para reter algum óleo.

Determinação do IST na fase aquosa por potenciometria

O procedimento para a determinação do IST por potenciometria no extrato aquoso, obtido pela extração por agitação mecânica sem aquecimento, é idêntico ao utilizado na determinação de sal no extrato aquoso obtido pela extração em frascos extratores a quente, descrito anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O controle da qualidade dos óleos dessalgados é uma tarefa importante dos laboratórios de análise de petróleo, os quais geralmente efetuam análises sucessivas de amostras para avaliação da salinidade das correntes. Contudo, mesmo em laboratório a caracterização de petróleos é complexa. Apesar dos métodos utilizados obedecerem às normas técnicas padronizadas, o que poderia assegurar a adequação dos procedimentos, a prática tem mostrado que nem sempre as normas são

apropriadas para determinados tipos de petróleo. Diante deste cenário, percebe-se a importância prática de se desenvolver metodologias alternativas e de se aperfeiçoarem as metodologias já existentes, a fim de se fornecer estimativas confiáveis sobre o teor de sais em petróleos. Em trabalhos recentes, Fortuny e colaboradores^{10,11} desenvolveram novo procedimento de extração e análise de sal em óleo pesado através de extração com água e titulação volumétrica (Möhr).

No caso particular dos estudos da caracterização do teor de sais efetuados neste trabalho, a norma técnica existente⁸ foi avaliada para assim se sugerirem algumas modificações de modo a aumentar a eficiência da extração, diminuir as projeções e minimizar os prejuízos ocorridos durante as extrações e para que normas alternativas possam ser propostas com intuito de reduzir certas deficiências identificadas com o decorrer da prática laboratorial do método padrão.⁸

Otimização do sistema de extração a quente utilizando frascos extratores

A utilização do sistema extrator conforme método padrão⁸ empregando-se frascos de 500 mL tem mostrado grandes dificuldades e prejuízos na execução das extrações, uma vez que causa projeções ou inundações do condensador, resultando em perda da análise. Outro ponto a se considerar é a segurança do processo, devido às violentas projeções que podem provocar acidentes com riscos para o analista.

As análises dos IST's, expressos em teores de cloretos por serem os mais abundantes, foram realizadas em amostras de petróleo utilizadas em programas interlaboratoriais (analisadas por diversos laboratórios) enviada pelo CENPES - PETROBRAS e amostra de referência de padrão secundário ou interno adotada pelo Labpetro para controle de qualidade do laboratório. Estas análises foram realizadas conforme ASTM D 6470,⁸ efetuando-se extrações de sais de cada padrão, tanto no tempo denominado de "Tempo ASTM" quanto no tempo denominado de "Tempo otimizado", descritos na parte experimental. Este "Tempo otimizado" foi avaliado pela necessidade de um tempo excedente para garantir a eficiência da extração de óleos com teores de sais mais elevados.

Otimização do método utilizando amostra interlaboratorial

As avaliações utilizando a amostra de referência interlaboratorial foram realizadas com frasco de extração modificado de capacidade de 2 L (Figura 1). Neste frasco, a superfície do líquido está a uma distância maior do condensador de refluxo, diminuindo a possibilidade de perdas por projeções. Os resultados obtidos para a amostra interlaboratorial estão listados na Tabela 1 e foram utilizados para a realização da análise estatística desta amostra de referência.

Tabela 1. Resultados do IST da amostra interlaboratorial no "Tempo ASTM" e no "Tempo otimizado"

	IST (ppm) no "Tempo ASTM"	IST (ppm) no "Tempo otimizado"
Extração 1	4,46487	6,65489
Extração 2	5,55974	5,54693
Extração 3	3,85985	4,19588
Extração 4	4,11816	3,83162
Extração 5	4,60818	6,24676

Compararam-se os resultados obtidos pelo método otimizado no Labpetro com o valor da amostra interlaboratorial, que constam na Tabela 2. Este resultado da amostra de referência internacional é obtido através de um relatório final dos resultados das análises interlaboratoriais realizadas até novembro de 2007, em que oito

resultados foram validados estatisticamente, obtendo-se a média e o desvio padrão desta amostra de óleo cru.

Tabela 2. Médias de IST, desvio padrão e z-escore da amostra interlaboratorial

Tempo	\bar{x} LABPETRO	μ ASTM	σ ASTM	z-escore
ASTM	4,522160	7	9	-0,27531556
Otimizado	5,295216	7	9	-0,18942044

O dado do z-score mostrado na Tabela 2 é encontrado dividindo-se o resultado da subtração da média encontrada no Labpetro (\bar{x}) e da média da amostra interlaboratorial (μ) pelo desvio padrão da amostra de referência ASTM (σ), de acordo com a Equação 1:

$$z = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma} \quad (1)$$

onde: z é o valor de z-escore; \bar{x} é a média de IST obtido no Labpetro; μ é a média de IST da amostra interlaboratorial; σ é o desvio padrão amostra interlaboratorial.

Para as análises feitas, o valor encontrado para o z-score encontra-se dentro de uma faixa aceitável, que é entre -2 a +2. O desvio padrão para a amostra interlaboratorial é muito alto, resultando num valor de z-escore (para os resultados do Labpetro) pequeno, pois o intervalo de confiança obtido para a amostra interlaboratorial é grande. Com isso, os dois resultados obtidos (“Tempo ASTM” e “Tempo otimizado”) estão dentro do limite de reprodutibilidade exigida, pois os valores de z-escore encontrados para os resultados Labpetro são bem menores e, portanto, mais precisos. Logo, o frasco de 500 mL pode ser substituído pelo de 2 L.

Para as próximas comparações, será utilizado o intervalo de confiança obtido pelas análises feitas pelo Labpetro, pois este intervalo é menor, resultando em análises mais rigorosas.

As modificações no tempo de extração foram avaliadas como um tempo excedente para verificar se haveria a necessidade de um período superior para a extração dos óleos. Na comparação dos tempos de extração, primeiro se avaliou a diferença nas variâncias das amostras, por meio da distribuição F de Snedecor, calculada de acordo com a Equação 2:

$$F_{calc} = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \text{ se } S_1^2 > S_2^2 \quad (2)$$

onde: F_{calc} = valor de F calculado; S^2 = variância do grupo, onde (1) “Tempo ASTM” e (2) “Tempo otimizado”.

Na Tabela 3 estão os resultados obtidos pelo “Teste F” a respeito dos dois grupos de análises, “Tempo ASTM” e “Tempo otimizado”. O Teste unicaudal é utilizado para verificar se um método é melhor que o tradicional.

Tabela 3. Resultados do “Teste F” para os resultados do IST no “Tempo ASTM” e no “Tempo otimizado”

	“Tempo ASTM”	“Tempo otimizado”
Média IST (ppm)	4,52216	5,295216
Variância	0,42228109	1,54204055
Quantidade de dados	5	5
Graus de liberdade	4	4
F calculado	3,651692134	
F crítico unicaudal (tabelado)	6,388232909	

Como o valor de $F_{calc} < F_{Tab}$ não se rejeita, ao nível de 95% de confiança, a hipótese de homogeneidade das variâncias. Logo, presumindo variâncias equivalentes, ou seja, não havendo diferença nas variâncias fez-se o “Teste t”, onde t_{calc} é obtido através da Equação 3:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_p \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (3)$$

onde: t_{calc} = o valor de t calculado; n = quantidade de dados do grupo: (1) “Tempo ASTM” e (2) “Tempo otimizado”; \bar{x} = média dos dados do grupo, onde (1) “Tempo ASTM” e (2) “Tempo otimizado”; S_p = desvio padrão ponderado, dado pela Equação 4:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (4)$$

E o número de graus de liberdade é dado pela Equação 5:

$$v = n_1 + n_2 - 2 \quad (5)$$

Na Tabela 4 constam os resultados do “Teste t” dos dois grupos de análises, “Tempo ASTM” e “Tempo otimizado”, presumindo variâncias equivalentes.

Tabela 4. Resultados do “Teste t” para os resultados do IST no “Tempo ASTM” e no “Tempo otimizado”

	“Tempo ASTM”	“Tempo otimizado”
Média IST (ppm)	4,52216	5,295216
Variância	0,42228109	1,54204055
Quantidade de dados	5	5
Graus de liberdade	8	8
Variância agrupada	0,982160822	
Hipótese da diferença de média	0	
t calculado	1,233359424	
t crítico bicaudal (tabelado)	2,306004133	

Como o valor de $t_{calc} < t_{Tab}$ não se rejeita, ao nível de 95% de confiança, a hipótese de igualdade entre as médias, ou seja, não há diferença estatisticamente significativa entre as médias. O teste bicaudal é utilizado para verificar se há diferença estatisticamente significativa entre os métodos e se um dos métodos pode ser melhor ou pior.

Otimização do método utilizando amostra de referência interna

No caso da amostra de referência secundária interna, este foi analisado utilizando-se frasco extrator de 500 mL, conforme ASTM D 6470⁸ e também em frasco de 2 L para se obter um valor de referência desta amostra. Os resultados obtidos estão na Tabela 5 e estes foram utilizados para a realização da análise estatística desta amostra de referência. Os resultados de salinidade para esta amostra foram bem superiores comparados com a amostra de referência interlaboratorial, pois este é classificado como um petróleo pesado ($^{\circ}$ API de 16,8) e normalmente apresenta maior teor de sais em sua constituição.

Para avaliar a homogeneidade entre as variâncias dos resultados obtidos pelo método de extração em frascos de 500 mL e 2 L no “Tempo ASTM” realizou-se o “Teste F” e os dados constam na Tabela 6.

Avaliou-se também a homogeneidade entre as variâncias dos resultados obtidos pelo método de extração em frascos de 500 mL e 2 L no “Tempo ASTM”; efetuou-se o “Teste F” e os dados obtidos constam na Tabela 7.

Nos dois casos o valor de F_{calc} é menor que o valor de F_{Tab} e com isso não se rejeita a hipótese de homogeneidade entre as variâncias. A partir destes resultados realizou-se o “Teste t” para os dois casos, assumindo-se variâncias homogêneas e os dados obtidos constam nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 5. Resultados de salinidade obtidos a partir do Padrão Secundário

IST (ppm) extraído em frasco de 500 mL no “Tempo ASTM”	IST (ppm) extraído em frasco de 2 L no “Tempo ASTM”	IST (ppm) extraído em frasco de 2 L no “Tempo otimizado”
41,15006	44,26101	48,38886
40,43140	43,24159	49,26709
41,56485	43,67467	51,11496
-	43,65301	49,85136
-	-	52,78732

Tabela 6. Resultados do “Teste F” para os resultados do IST na extração com frasco de 500 mL no “Tempo ASTM” e na extração com frasco de 2 L no “Tempo ASTM”

	IST (ppm) extraído em frasco de 500 mL no “Tempo ASTM”	IST (ppm) extraído em frasco de 2 L no “Tempo ASTM”
Média	41,04877	43,70757
Variância	0,32887197	0,1758308
Quantidade de dados	3	4
Graus de liberdade	2	3
F calculado	1,87038889	
F crítico unicaudal (tabelado)	9,5520945	

Tabela 7. Resultados do “Teste F” para os resultados do IST na extração com frasco de 500 mL no “Tempo ASTM” e na extração com frasco de 2 L em “Tempo otimizado”

	IST (ppm) extraído em frasco de 500 mL no “Tempo ASTM”	IST (ppm) extraído em frasco de 2 L no “Tempo otimizado”
Média	41,04877	50,281918
Variância	0,32887197	2,9424807
Quantidade de dados	3	5
Graus de liberdade	2	4
F calculado	8,94719203	
F crítico unicaudal (tabelado)	19,2467943	

Avaliando os resultados do “Teste t” tem-se que, nos dois casos, os valores de $t_{calc} > t_{tab}$ e, portanto, rejeita-se a hipótese de igualdade entre as médias em ambos as análises, ou seja, há diferença estatisticamente significativa entre as médias.

Nos dois “Testes t” realizados, os resultados de IST utilizando o frasco de 2 L foram superiores ao método ASTM utilizando o frasco de 500 mL, conforme o gráfico IST versus frascos de extração (Figura 2). Como os resultados de IST foram superiores ao se empregar frasco de 2 L e também com a utilização do tempo otimizado, não há perda na análise de salinidade se ambas as modificações forem efetuadas.

O fato dos teores de sais obtidos (em IST) nas extrações realizadas em frasco de 2 L terem sido maiores comparados às extrações em frasco de 500 mL (Figura 2) pode ser explicado pelo maior tempo (tempo otimizado) de extração e a maior superfície de contato entre os líquidos (ver Figura 1).

Desenvolvimento de um sistema de extração utilizando frascos erlenmeyer sem aquecimento constante

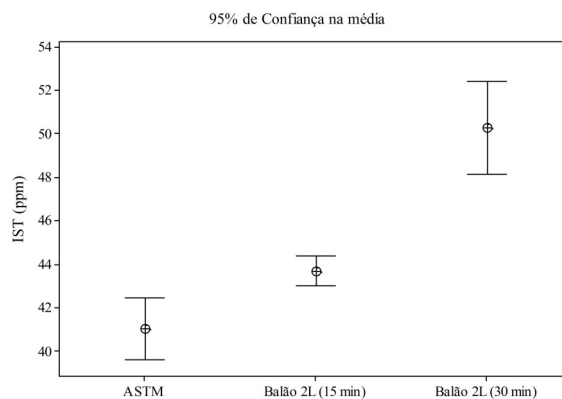
Diante dos altos riscos operacionais que o sistema de extração a quente proporciona, foi desenvolvido um estudo de um sistema de extração de sais utilizando frasco erlenmeyer com agitadores magnéticos e sem ebulição para o monitoramento do teor de sais, a fim de disponibilizar uma rota opcional de extração de sais em petróleo. Foram escolhidas amostras do tipo *blend* por serem óleo do tipo leve (°API de 32,0), o que

Tabela 8. Resultados do “Teste t” para os resultados do IST na extração com frasco de 500 mL no “Tempo ASTM” e na extração com frasco de 2 L no “Tempo ASTM”

	IST (ppm) extraído em frasco de 500 mL no “Tempo ASTM”	IST (ppm) extraído em frasco de 2 L no “Tempo ASTM”
Média	41,04877	43,70757
Variância	0,328871974	0,175830799
Quantidade de dados	3	4
Variância agrupada	0,237047269	
Hipótese da diferença de média	0	
Graus de liberdade	5	
t calculado	7,150061791	
t crítico bicaudal (tabelado)	2,570581835	

Tabela 9. Resultados do “Teste t” para os resultados do IST na extração com frasco de 500 mL no “Tempo ASTM” e na extração com frasco de 2 L no “Tempo Otimizado”

	IST (ppm) extraído em frasco de 500 mL no “Tempo ASTM”	IST (ppm) extraído em frasco de 2 L no “Tempo otimizado”
Média	41,04877	50,281918
Variância	0,328871974	2,942480702
Quantidade de dados	3	5
Variância agrupada	2,071277793	
Hipótese da diferença de média	0	
Graus de liberdade	6	
t calculado	8,78478746	
t crítico bicaudal (tabelado)	2,446911846	

**Figura 2.** Intervalos de IST encontrados nas diferentes metodologias

facilita a homogeneização das amostras com os solventes. Além disso, este tipo de petróleo acarreta maiores problemas quando submetido ao sistema de extração em frascos extratores em ebulição devido à alta liberação de frações leves, ocasionando projeções de grandes proporções, fato esse que levou ao desenvolvimento deste trabalho. Para este estudo foram efetuadas, simultaneamente, extrações em frascos extratores em triplicata a quente e em frascos erlenmeyer sem aquecimento para fins comparativos. As médias dos resultados obtidos, listadas na Tabela 10, foram utilizadas para a realização da análise estatística destas amostras.

Realizou-se o “Teste t” com as médias dos IST’s encontrados pelo método de extração pelos frascos extratores a quente e frascos erlenmeyer sem aquecimento e os dados obtidos estão contidos na Tabela 11. Mais uma vez foi utilizado o Teste bicaudal para verificar se há diferença estatisticamente significativa entre os métodos.

Tabela 10. Resultados das análises de IST das extrações a quente e sem aquecimento

Amostra	IST (ppm)	
	“Extração a quente”	“Extração sem aquecimento”
A	196,360	161,863
B	388,148	344,116
C	521,375	557,977
D	334,113	279,659
E	121,066	108,941
F	331,683	321,110
G	105,610	89,786
H	184,850	151,723

Tabela 11. Resultados do “Teste t” para os resultados de IST das extrações a quente e sem aquecimento

	IST (ppm) “Extração a quente”	IST (ppm) “Extração sem aquecimento”
Média	272,9006488	251,8972
Variância	20982,11253	24658,27
Quantidade de dados	8	8
Correlação de Pearson	0,985953261	
Hipótese da diferença de média	0	
Graus de liberdade	7	
t calculado	2,117214103	
t crítico bicaudal (tabelado)	2,364624251	

Como o valor do $t_{calc} > t_{tab}$, não se rejeita a hipótese nula, ou seja, não há diferença estatisticamente significativa, ao nível de 95% confiança, entre as médias.

Para este petróleo, utilizando a média das diferenças entre os resultados compararam-se os resultados dos IST's obtidos pelas extrações em frascos extratores a quente e em frascos erlenmeyer sem aquecimento. O resultado está apresentado na Figura 3, onde \bar{x} representa a média das diferenças dos valores das extrações e H_0 é o valor ideal para essa média.

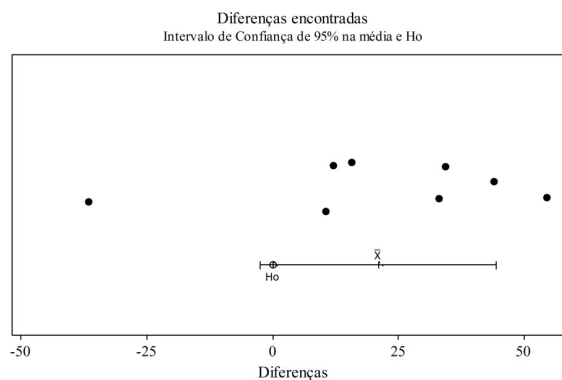
Observa-se que a maioria dos resultados está dentro do intervalo da média das diferenças (\bar{x}) com intervalo de confiança de 95%. Outro fato importante é que este intervalo da média das diferenças também está englobando H_0 , mostrando que não há diferença significativa entre eles.

Com a realização do “Teste t” em conjunto com a avaliação da média das diferenças encontradas pode-se concluir que o método de extração de sais em frascos erlenmeyer sem aquecimento pode ser utilizado como uma rota alternativa para análises de sais em óleos leves.

CONCLUSÕES

Este trabalho possibilitou demonstrar que o frasco de 2 L pode ser implementado ao sistema de extração a quente visando otimizar o método ASTM D 6470, visto que o resultado obtido com a amostra de referência interlaboratorial está dentro do limite de reprodutibilidade exigida. Mostrou-se também que para a amostra de referência secundária, os resultados de IST foram superiores para o frasco de 2 L, portanto não há prejuízo na análise de salinidade se houver a substituição pelo frasco de 2 L.

Verificou-se ainda que um aumento no tempo de extração em óleos com baixo teor de sais, em torno de 5 ppm (amostra interlaboratorial), não acarretou diferença estatisticamente significativa entre as médias. No entanto, quando estas mesmas modificações no tempo de extração foram submetidas ao petróleo (Referência Secundária Interna) com teor de sais mais elevado, em torno de 40 ppm, observou-se diferença estatisticamente significativa entre essas médias, proporcionando uma maior extração do sal. Pode-se concluir, então, que petróleos com teores de sais mais

**Figura 3.** Resultado obtido para as diferenças entre extrações a quente e sem aquecimento

elevados requerem um tempo de extração excedente ao estabelecido pela norma ASTM para remover totalmente os sais do petróleo.

No caso do desenvolvimento de um sistema de extração de sais de petróleos em frascos erlenmeyer por agitação mecânica e sem aquecimento, os resultados obtidos foram submetidos às análises estatísticas de “Teste t” com a avaliação da média das diferenças. Os resultados mostraram que este método pode ser utilizado como uma rota alternativa para análises de sais em óleos leves e apontam para a viabilidade da aplicação desta técnica na extração de sais em petróleos leves motivando, então, a inserção da técnica e a perspectiva futura de se avaliar a eficiência deste método para petróleos médios e pesados.

Por meio deste trabalho pode-se perceber a extrema importância de se desenvolver novas metodologias e de se aprimorar as metodologias já empregadas para extração de sais de modo que se tenham técnicas mais rápidas, seguras e eficientes. Como as refinarias trabalham com especificações muito rigorosas e assim, para garantia da qualidade dos petróleos, torna-se necessário adaptar os métodos tradicionais de laboratório aos diferentes tipos de óleos encontrados.

AGRADECIMENTOS

À FINER, ANP, CST ARCELORMITTAL e à PETROBRAS.

REFERÊNCIAS

- Ramalho, J. B. V. S.; *Bol. Téc. PETROBRAS* **2002**, *45*, 1.
- Mariano, J. B.; *Impactos Ambientais do Refino do Petróleo*, Interciência: Rio de Janeiro, 2005.
- Thomas, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Interciência: Rio de Janeiro, 2004.
- Abdul-Wahab, S.; Elkamel, A.; Madhuranthakam, C. R.; Al-Otaibi, M. B.; *Chemical Engineering and Processing* **2006**, *45*, 568.
- Oliveira, R. C. G.; *Bol. Téc. PETROBRAS* **2000**, *43*, 111.
- Al-Otaibi, M. B.; Elkamel, A.; Nassehi, V.; Abdul-Wahab, S. A.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 2526.
- American Society for Testing Materials; *Standard D 512 Standard Test Methods for Chloride Ion In Water*; 2004.
- American Society for Testing Materials; *Standard D 6470 Standard test method for salt in crude oils (potentiometric method)*, 2004.
- American Society for Testing Materials; *Standard D 3230 Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)*, 2008.
- Fortuny, M.; Silva, E. B.; Filho, A. C.; Melo, R. L. F. V.; Nele, M.; Coutinho, R. C. C.; Santos, A. F.; *Fuel* **2008**, *87*, 1241.
- Fortuny, M.; Ramos, A. L. D.; Dariva, C.; Egues, S. M. D.; Santos, A. F.; Nele, M.; Coutinho, R. C. C.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1553.