



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1100423-1

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1100423-1

(22) Data do Depósito: 18/02/2011

(43) Data da Publicação do Pedido: 21/05/2013

(51) Classificação Internacional: B01D 11/04; B01D 17/05; G01N 33/26.

(54) Título: PROCESSO E SISTEMA PARA EXTRAÇÃO DE SAIS DE PETRÓLEOS LEVES E PESADOS

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES. CGC/CPF: 32479123000143. Endereço: AV. FERNANDO FERRARI 514, VITÓRIA, ES, BRASIL(BR), 29075910

(72) Inventor: ROBERTA QUINTINO FRINHANI CHIMIN; CRISTINA MARIA DOS SANTOS SAD; EUSTÁQUIO VINICIUS RIBEIRO DE CASTRO; CARLOS JOSÉ FRAGA; MILTON KOITI MORIGAKI.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 18/02/2011, observadas as condições legais

Expedida em: 24/04/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



Relatório Descritivo

“PROCESSO E SISTEMA PARA EXTRAÇÃO DE SAIS DE PETRÓLEOS LEVES E PESADOS”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção pertence ao campo dos processos de extração
de sais de óleo cru, especificamente petróleos leves e pesados.
Em especial, a presente invenção extrai e determina o teor de
sais em petróleo com o auxílio de frasco de vidro (100) para a
extração com aquecimento constante e ebulição durante períodos
10 de tempo específicos. A extração dos sais ocorre via solventes
contidos no petróleo para análise química por titulação
potenciométrica.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

15 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 provoca
20 uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e
refino (MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. DOS S.;
FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R. DE; DIAS, J. C. M.
Salinidade em Petróleo Bruto: Otimização de Metodologia e
Proposta de um Novo Método para Extração de Sais em Petróleo.
25 Quim. Nova, Vol. 33, No. 3, 607-612, 2010). Além de onerarem os
custos de produção e transporte de petróleo, as águas produzidas
e oriundas de formações produtoras de hidrocarbonetos apresentam
sais dissolvidos (ou sob a forma de pequenos cristais) que
variam de concentração em função das características do
30 reservatório.

No refino, a presença de cloretos de cálcio e magnésio dissolvidos na água provoca corrosão, causando redução de espessuras e furos nas linhas, paredes de vasos e tubos trocadores de calor. Já os sais de sódio diminuem a vida útil e o rendimento dos catalisadores, conduzindo a produtos finais (combustíveis) de qualidade inferior (FILHO, A. C.; SANTOS, A. F.; MELO R. L. F. V. Avaliação de Propriedades de Correntes Oleosas da Indústria de Petróleo Via Condutivimetria, Dissertação - Mestrado em Engenharia de Processos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos - PEP/UNIT, Aracajú, SE, 2007).

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 (RAMALHO, J. B. V. S.; Bol. Téc. PETROBRAS 2002, 45; MARIANO, J. B.; Impactos Ambientais do Refino do Petróleo, Interciência: Rio de Janeiro, 2005).

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
5 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
10 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*
15 *Water* - teor de água e sedimentos) (THOMAS, J. E.; **Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Interciência: Rio de Janeiro, 2004**). 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
20 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
25 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
30 para o seu bombeamento e transporte (ABDUL-WAHAB, S.; ELKAMEL, A.; MADHURANTHAKAM, C. R.; AL-OTAIBI, M. B.; **Chemical Engineering and Processing 2006, 45, 568**).

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. 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 (OLIVEIRA, R. C. G., **Novo Conceito de Dessalgação de Petróleo para Centrais de Tratamento, Boletim Técnico Petrobras - Centro de Pesquisa (CENPES) - Rio de Janeiro, RJ, 2000, p.112**).

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 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 literatura 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, como o método de Möhr (titulação de precipitação com nitrato de prata), método fundamentado na técnica de condutivimetria, segundo a Norma ASTM D 3230 (recentemente implantado na indústria de petróleo) e o método de extração e titulação potenciométrica (ASTM D 6470).

A literatura científica e de patentes sobre metodologias para a extração de sais de petróleo será discutida a seguir no presente relatório. Vale salientar que a extração de sais por titulação potenciométrica não foi relatada em outros trabalhos, com exceção da norma ASTM D 6470. Desta forma, na matéria presente neste invento, a norma ASTM é o único trabalho que se assemelha, sendo considerado o estado da técnica. Os demais inventos abaixo relacionados apresentam-se como metodologias distintas para a extração de sais.

Estudos foram realizados utilizando as microondas para monitorar o teor salino. A técnica é baseada na lavagem do óleo pesado vigorosamente com água até formar uma emulsão, ocorrendo desemulsificação posterior com irradiação de energia microondas durante alguns minutos e análise do teor salino na fase aquosa utilizando o método clássico da Möhr (FORTUNY, Montserrat; Silva, E. B.; Filho, A. C.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; C.COUTINHO, R. C.; Santos, A. F. (2008). *Measuring Salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure. Fuel (Guildford)*, v. 87, p. 1241-1248).

O trabalho acima foi depositado na forma da patente PI0700642-0 A2 "MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO COM MICROONDAS" na qual é descrito o método para o tratamento de emulsões com microondas para determinar, dentre outras variáveis o teor de sal, de forma a retroalimentar as informações ao melhor ajuste das condições do processo para aplicação das microondas e utilizar adicionalmente as análises do efeito do

método como monitoramento da eficiência da quebra da emulsão A/O. É importante observar na patente citada que é proposto um método para desemulsificação do petróleo e a determinação de sais é feita por outros métodos posteriormente elencados.

5 YE, G.; LU, X.; HAN, P; PENG, F.; WANG, Y.; SHEN, X. **Application of ultrasound on crude oil pretreatment**. Chemical Engineering and Processing, 47, 2346-2350, 2008 utilizaram a irradiação ultrassônica como pré-tratamento do petróleo para aumentar o processo de dessalinização. Os resultados dos trabalhos
10 demonstraram que após o tratamento as taxas de desidratação e dessalinização aumentaram em 92,6% e 87,9% respectivamente.

Complementarmente, recentemente pesquisadores investigaram o efeito de radiação ultrassônica na dessalinização e desidratação de óleos brutos. Utilizando também o processo de
15 desemulsificação obtiveram resultados que comprovaram que, o efeito do campo de ondas combinado com o efeito desemulsificante foi melhor do que o quando era aplicada apenas a desemulsificação nos óleos (YE, G.; LU, X.; HAN, P; SHEN, X. **Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing
20 wave field**. Journal of Petroleum Science and Engineering, 70, 140-144, 2010).

A patente US 7.323.342 apresenta um método para melhorar a dessalinização de óleo, formando emulsões instáveis de água em
25 óleo. Tal método teria menor custo efetivo para a desemulsificação e dessalinização de água em emulsões de petróleo, em que o óleo é adsorvido em colunas de sílica gel, tratado com solventes e misturado à água em uma faixa de 1-20%. Após emulsificação, a água é separada do óleo bruto, dessalinizando-o.

30 Com relação a métodos eletrostáticos para a quantificação de sais em petróleo o documento US 7.008.536 B2. A invenção inclui

uma melhoria no método eletrostático e aparelho para tratamento de emulsões de água e óleo, secagem, dessalinização, ou ambos. A emulsão é introduzida em um campo eletrostático onde a água da emulsão é separada do petróleo.

5 Na patente PI0004612-4 A2 "PROCESSO, UNIDADE PILOTO E CÉLULA ELETROSTÁTICA PARA AVALIAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO/DESSALGAÇÃO DE PETRÓLEOS" é apresentado um processo, unidade piloto e célula eletrostática para avaliação da desidratação/dessalgação de
10 petróleo onde a emulsão petróleo/água é preparada em uma unidade de geração de emulsão e adicionada à corrente de produto desemulsificante, homogeneizada e aquecida formando a corrente. A corrente aquecida de emulsão petróleo/água/desemulsificante é dirigida para a célula eletrostática da unidade piloto de tratamento eletrostático, onde será separada por ação de um
15 campo eletrostático, em uma corrente de petróleo tratado e uma corrente de água/salmoura. A célula eletrostática da citada invenção compreende eletrodos móveis de modo a simular diferentes configurações eletrostáticas. A invenção permite ainda, a avaliação de produtos desemulsificantes e o
20 levantamento das condições operacionais necessárias para o processamento de diferentes tipos de petróleos.

Nos documentos US 6.168.702 B1 e US 6.228.239 B1 é utilizado um desemulsificante para quebrar a emulsão óleo/água para
25 determinação do sal em petróleo em processo de tratamento do petróleo para posterior refino. A separação do sal proposta é pelo método eletrostático a 80°C.

A extração de sais por titulação potenciométrica é relatada apenas na norma ASTM D 6470. No caso particular da
30 caracterização do teor de sais, as análises realizadas com base na ASTM D 6470 fornecem resultados com alta incerteza, fruto das dificuldades da avaliação da salinidade em petróleos, principalmente em petróleos pesados. Isto ocorre pelo fato de

tal técnica ser fundamentada em procedimentos de extração por solvente além de ter sido desenvolvida em países que apresentam petróleos predominantemente leves e de baixo teor de sal.

A extração e titulação potenciométrica (norma **ASTM D 6470**) é um método volumétrico no qual o potencial entre os eletrodos é medido em função do volume de reagente adicionado. Nela, é utilizado um frasco extrator de 500 mL, que é aquecido a temperaturas de ebulição em tempos de 2 e 15 minutos. A medida é obtida pela diferença de potencial entre um eletrodo de referência (de potencial conhecido) e um eletrodo indicador cujo potencial depende da concentração de uma espécie iônica em solução. Na titulação potenciométrica não são necessários valores absolutos de potenciais, mas sim os valores dos potenciais em função da variação de uma espécie química em solução, sendo as medidas feitas ao longo da titulação. No ponto de equivalência, o titulante é totalmente consumido e a diferença de potencial medido a partir desse ponto corresponderá ao acúmulo do titulante na solução, resultando em súbita mudança no potencial, indicando o término da reação. A preferência pela técnica se deve a suas características, dentre as quais a precisão de resultados e a facilidade de operação. A ASTM D 6470 estabelece os procedimentos para determinação de salinidade de petróleos via titulação potenciométrica e a faixa de aplicação deste método é de 5 ppm a 1500 ppm.

A extração de sais segundo a norma **ASTM D 6470** 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 da norma ASTM D 6470 para determinação de salinidade, na maioria das vezes, não serve de garantia de sucesso para a análise, já que tal norma não são universais para qualquer tipo de petróleo. O sucesso do uso deste método padronizado depende certamente de adaptações

para cada tipo de petróleo, que surgem com a experiência prática de analistas. Os métodos padronizados em geral, têm sido alvos de discussões e atualizações periódicas, de modo a atender convenientemente um bom número de situações.

5 A utilização do sistema extrator conforme método padrão **ASTM D 6470** 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
10 projeções que podem provocar acidentes com riscos para o analista. Além dos problemas causados pela metodologia, o sistema proposto no método padrão utiliza frascos de 500 mL e este pequeno volume possibilita explosões da mistura provocando perda de material e perda da análise. Outro aspecto negativo é o
15 alto valor da técnica, já que as vidrarias propostas pela ASTM são muito onerosas e exigem fabricante especializado para sua confecção.

A busca por elevadas eficiências nos processos e sistemas de dessalgação e desidratação nas plantas de produção e refino de
20 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
25 brasileiros. Diante do exposto, na presente invenção se propõe a solução dos problemas relatados por meio de adaptações a partir do estado da técnica.

O processo descrito na presente patente foi descrito em artigo científico (MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. DOS
30 S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R. DE; DIAS, J. C. M. Salinidade em Petróleo Bruto: Otimização de Metodologia e Proposta de um Novo Método para Extração de Sais em Petróleo. Quim. Nova, Vol. 33, No. 3, 607-612, 2010). Existe também uma

patente depositada na mesma data da presente, de autoria do mesmo grupo de pesquisa, que descreve o processo para extração de sais de petróleos leves, mas, que se distingue do presente invento, pois se apresenta como uma nova metodologia, baseada em 5 adição de água pré-aquecida e agitação constante, não existentes na presente invenção. Diferentemente, o presente invento propõe uma adaptação ao processo e sistema propostos pela norma **ASTM D 6470**.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

10 De um modo amplo a presente invenção trata de um processo e um sistema para extração de sais de óleo cru, especificamente, petróleos leves e pesados, de modo a extrair e determinar o teor de sais em petróleo com o auxílio de frasco de vidro com capacidade de 1,5-3 L para a extração com aquecimento constante 15 e tempo de ebulição de 4-8 e 29-33 minutos.

Nesta invenção, o processo compreende a extração de sais via solventes contidos em petróleo para análise química por titulação potenciométrica. O sistema utilizado para o processo de extração é composto de frasco de vidro em constante 20 aquecimento apresenta capacidade volumétrica de 1,5-3 L, permitindo uma superfície de contato petróleo/solventes adequada.

O processo e sistema propostos destacam-se dos já existentes devido à sua eficiência em petróleos leves e pesados e 25 diminuição de riscos de explosão, a perda de material por projecções e conseqüente diminuição do risco de acidentes, já que a extração dos sais ocorre em frascos maiores do que no método padrão.

O sistema para a extração de sais em petróleos de acordo com a invenção compreende as etapas de:

- 1) Homogeneização da mistura petróleo/solventes;
- 2) Extração do sal do petróleo por ebulição da mistura
5 petróleo/solventes;
- 3) Separação por decantação da mistura petróleo/solventes;
- 4) Titulação potenciométrica da solução aquosa contendo sal extraído do petróleo.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS/DESENHOS

10 A estrutura e operação da invenção, juntamente com vantagens adicionais da mesma podem ser mais bem explanadas e compreendidas mediante referência aos desenhos em anexo e a seguinte descrição:

A **Figura 1** mostra todas as partes relevantes do frasco extrator
15 de sais em petróleo.

A **Figura 2** mostra detalhes da parte inferior do frasco extrator de 2L.

A **Figura 3** mostra a Curva de titulação potenciométrica para determinação de sal.

20 A **Figura 4** mostra intervalos de Índice de Salinidade Total encontrados nas diferentes metodologias adotadas.

A **Figura 5** mostra frascos de capacidade 500 mL e 2 L para extração de sais em petróleo.

A **Figura 6** mostra os teores de sal dos frascos extratores *versus*
25 Data.

A **Figura 7** mostra a variância Média do teor de sal nos 5 frascos extratores de 2 L com intervalo de confiança de 95%.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção contempla um processo e um sistema para a extração e determinação do teor de sais em petróleo.

5 A extração de sais pelo processo e sistema propostos na presente invenção apresenta resultados eficientes, sendo justificados principalmente com base nos mecanismos listados a seguir:

- Tempo otimizado de ebulição (4-8 e 29-33 minutos).
- Maior superfície de contato entre o petróleo e os solventes de extração, fato proporcionado por maiores volumes do frasco
10 extrator.

Estes dois mecanismos permitiram maior extração do sal em
petróleos quando comparado com o método padrão ASTM utilizando
frasco de 500 mL e tempo menor de ebulição (2 e 15 minutos). A
15 metodologia padrão, como já salientado, apresenta uma série de
desvantagens, sendo a principal a falta de eficiência,
especialmente quando aplicadas a petróleos pesados, os quais
estão distribuídos por todo o território brasileiro.

O presente invento soluciona o problema de explosões e perda de
20 material a partir do aumento do volume dos frascos, que no
estado da técnica eram de 500 mL, para 1,5-3 L. Após realização
de pesquisas obteve-se um aumento na superfície de contato
petróleo/solventes e na distância da superfície da mistura com o
condensador. Estas soluções tornam o presente sistema e processo
25 ainda mais seguros, com a conseqüente diminuição de riscos de
acidente. Nas tabelas 5, 6 e 7 estão relacionados os resultados
de extração, nas quais é observado um aumento de aproximadamente
25% na eficiência de extração quando se utiliza o frasco de 1,5-
3 L em tempo otimizado de ebulição (4-8 e 29-33 minutos) da
30 amostra de petróleo pesado.

Descrição Detalhada do Processo para Extração de Sais de Petróleo

O processo objeto da presente invenção contempla a extração e determinação do índice de salinidade total (IST) utilizando 5 frascos extratores a quente.

Para o preparo da amostra de óleo leve ($^{\circ}$ API de 30,7), este é homogeneizado e pesado, obtendo-se uma massa em torno de 40,0 g com precisão de 0,1 mg. Acrescenta-se um volume de 70 ± 1 mL de xileno vertendo-se lentamente sobre a amostra, sob agitação 10 manual por 3 minutos. A amostra é transferida para o frasco extrator e, na sequência, adiciona-se ao béquer 25 ± 1 mL de isopropanol e 15 ± 1 mL de acetona. A mistura é aquecida no frasco extrator até o início da ebulição e o termostato é ajustado, previamente calibrado para uma ebulição constante e 15 vigorosa, mantida por 4-8 minutos, sem causar projeções ou inundação do condensador. O aquecimento é interrompido e após o término da ebulição acrescentou-se 125 ± 1 mL de água deionizada pré-aquecida em torno de 80°C . A ebulição do frasco extrator é realizada novamente por mais 29-33 minutos. Após o resfriamento 20 da solução e separação das duas fases, drena-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 25 fluida à temperatura ambiente, a amostra é homogeneizada por 5 minutos 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 é pré aquecida a 60°C para facilitar transferência para o frasco extrator.

30 Para a determinação do índice de sal na fase aquosa por potenciometria ajusta-se os parâmetros do potenciômetro de

acordo com o método selecionado e antes do início da titulação, homogeneiza-se a solução da bureta. Padroniza-se a solução de nitrato de prata 0,0100 mol/L e posteriormente executa-se o branco da titulação de acordo com os itens a seguir.

- 5 Para a titulação da amostra, pipeta-se um volume de 25,00 mL ou volumes diferentes de acordo com as características da mesma, ou seja, volumes maiores para amostras com baixos teores de sais ou volumes menores para amostras com altos teores de sais no extrato aquoso. Transfere-se para um béquer e adiciona-se 10,00
10 mL da solução padrão de cloreto de sódio 1 mmol/L. O volume da solução é ajustado para 150 mL com acetona e adiciona-se aproximadamente 0,5 g de nitrato de bário com posterior agitação.

- Emergo-se aproximadamente 25 mm da bureta e do eletrodo abaixo
15 da superfície da solução da amostra e ajusta-se o agitador magnético do potenciômetro para manter a agitação vigorosa. Inicia-se a titulação da solução da amostra com solução padrão de nitrato de prata 0,0100 mol/L.

- Considera-se o ponto final da titulação quando a curva de
20 titulação apresentar ponto de inflexão mais acentuado (Figura 3). Na Figura 3, a curva que apresenta o pico representa a derivada (ERC), enquanto a curva sinuosa representa o potencial (mV). O ponto de equivalência da titulação é identificado pelo EPI e é dado pelo potencial em mV.

- 25 Descrição Detalhada do Sistema para Extração de Sais de Petróleo

A estrutura e operação da invenção, juntamente com vantagens adicionais da mesma podem ser mais bem explanadas e compreendidas mediante referência aos desenhos em anexo e a seguinte descrição:

O sistema (Figura 1) consiste em um frasco de vidro borossilicato de 1,5-3 L(100) contendo duas porções superiores (102 e 108) e uma porção inferior (121). As duas partes superiores são acopladas ao frasco de 1,5-3 L através de juntas esmerilhadas 24/40 (103), com distanciamento de 110-130 mm (104). Uma parte superior consiste em um condensador de refluxo tipo Hopkins (102) de comprimento 290-320 mm e diâmetro 24-26 mm (101). A outra porção superior consiste em um funil de adição (108), com comprimento de 111-115 mm (106) e com diâmetro de 31-33 mm (107). Na parte inferior do funil, a porção afunilada tem o diâmetro de 9-11 mm (109), com comprimento da porção côncava até a torneira (120) de 32-34 mm (119).

Na parte inferior do frasco (100) é adaptado um tubo alongado (121) de 24-26 mm de largura (110) por 132-133 mm de comprimento (116) até a torneira de teflon (113) contendo em seu interior um tubo mais estreito oco de 11-13 mm de largura (111) e 93-97 mm de comprimento (115). A parte inferior do tubo conta com uma porção afunilada que tem o diâmetro de 9-11 mm (112) sendo finalizado em uma torneira com comprimento de 49-52 mm (117) e diâmetro final da ponteira de 3 mm (114). A distância da ponteira inferior (114) da torneira (113) até a torneira superior (120) é de 440-480 mm (118).

Na Figura 2, é apresentado em maior detalhamento do tubo inferior (121). O tubo é recoberto por espaçadores de vidro (200) com largura de 2 mm (202) e 2 mm de altura (203), e duas âncoras (201, 204) para sustentação de um fio de comprimento 2,9-3,1 m de níquel-cromo, com composição 80/20, com diâmetro 22 AWG e resistência de 3,3-3,5 Ohm/m. A distância entre as duas âncoras é de 85-89 mm (205). Para evitar o perigo de choque elétrico e melhor isolamento e distribuição do calor gerado, o tubo com esses fios é coberto com uma fita de fibra de vidro com teflon e adesivo, largura da fita de 50 mm, e espessura de 0,12-

0,14 mm. Esta fita também é recoberta com uma outra fita de amianto, com largura de 49-51 mm e espessura de 0,15-0,25 mm.

Para o controle de temperatura é utilizado um regulador de voltagem de 127 ou 220 volts, acoplado a um multímetro digital para ajuste fino da voltagem requerida (38-42 volts) para aquecimento do fio de níquel-cromo.

EXEMPLOS

Otimização do Processo e Sistema utilizando o padrão com baixo teor de sal

- 10 As avaliações utilizando o padrão ASTM foram realizadas com frasco extrator de capacidade de 2 l. Os resultados obtidos a respeito do padrão ASTM (com baixo teor de sal) estão listados na Tabela 1 e foram utilizados para a realização da análise estatística desta amostra de referência. Nos exemplos a seguir, para os tempos otimizados em questão são usados os tempos de 5 minutos (para a ebulição inicial) e 30 minutos (para ebulição final).

Tabela 1. Tabela dos resultados do Índice de Salinidade Total (IST) do padrão ASTM no Tempo ASTM e no Tempo Otimizado.

	IST (ppm) no Tempo ASTM	IST (ppm) no Tempo Otimizado
Extração 1	4,46	6,65
Extração 2	5,56	5,55
Extração 3	3,86	4,12
Extração 4	4,12	3,83
Extração 5	4,61	6,25

Comparou-se então os resultados obtidos com o valor do padrão ASTM (Tabela 2). Este dado do padrão 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.

O dado z-score mostrado na Tabela 2 é encontrado dividindo-se o resultado da subtração da média encontrada nas análises com o processo proposto (\bar{x}) e da média do padrão ASTM (μ) pelo desvio padrão do padrão ASTM (σ).

Tabela 2. Tabela das médias de IST, desvio padrão e z-escore do Padrão ASTM

Tempo	\bar{x} Processo proposto	μ ASTM	σ ASTM	z-escore
ASTM	4,52	7	9	-0,3
Otimizado	5,30	7	9	-0,2

10

Para as análises feitas, o valor encontrado para o z-score se encontra dentro de uma faixa aceitável que é entre -2 a +2. O desvio padrão para a amostra ASTM é muito alto, resultando num valor de z-escore (para os resultados das análises) pequeno, pois o intervalo de confiança para o resultado ASTM é grande. Com isso os dois resultados obtidos (Tempo ASTM e Tempo Otimizado) estão dentro do limite de reprodutibilidade ASTM, pois os valores de z-escore encontrados para os resultados do processo proposto na presente invenção são muito pequenos. Logo o frasco de 2 L pode ser substituído pelo de 500 mL.

20

Para futuras comparações utilizou-se o intervalo de confiança obtido pelas análises realizadas com o processo proposto na presente patente, pois este intervalo é menor, resultando em análises mais rigorosas.

Foram avaliadas modificações no tempo de extração como um tempo excedente para verificar se um período superior para a extração dos óleos proporcionaria melhores resultados. Na comparação dos tempos de extração primeiro avaliou-se a diferença nas variâncias das amostras, por meio da distribuição F de Snedecor.

Na tabela 3 estão os resultados obtidos pelo "Teste F" a respeito dos dois grupos de análises, Tempo ASTM e Tempo Otimizado. O Teste uni-caudal: é utilizado para verificar se um método é melhor que o tradicional.

10 **Tabela 3.** Tabela dos dados do "Teste F" para os resultados do IST no Tempo ASTM e no Tempo Otimizado.

	Tempo ASTM	Tempo Otimizado
Média IST (ppm)	4,52	5,23
Variância	0,422	1,54
Quantidade de dados	5	5
Graus de liberdade	4	4
F calculado	3,65	
F crítico uni-caudal (tabelado)	6,39	

Como o valor de $F_{calc} < F_{lim}$, 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".

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

Tabela 4. Tabela dos dados do "Teste t" para os resultados do IST no Tempo ASTM e no Otimizado.

	Tempo ASTM	Tempo Otimizado
Média IST (ppm)	4,52	5,23
Variância	0,422	1,54
Quantidade de dados	5	5
Graus de liberdade	8	8
Variância agrupada	0,982	
Hipótese da diferença de média	0	
t calculado	1,23	
t crítico bi-caudal (tabelado)	2,31	

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 bi-caudal é utilizado para verificar se há diferença estatisticamente significativa entre os processos e um dos processos pode ser melhor ou pior.

10 Otimização do Processo e Sistema utilizando o Padrão Interno

No caso do padrão interno, este foi extraído utilizando-se frasco de 2 L e também realizou-se extrações em frasco de 500 ml, conforme ASTM D 6470, para se obter um valor de referência deste padrão. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 5 e estes foram utilizados para a realização da análise estatística desta amostra de referência. Observou-se que os resultados de salinidade para este padrão foram bem superiores comparados ao padrão ASTM, pois este é classificado como um petróleo pesado e, portanto apresenta maior teor de sais em sua constituição.

Tabela 5. Tabela dos dados 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"
41,2	44,3	48,4
40,4	43,2	49,3
41,6	43,7	51,1
-	43,7	49,9
-	-	52,8

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

10 **Tabela 6.** Tabela dos dados 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	41,0	43,7
Variância	0,329	0,176
Quantidade de dados	3	4
Graus de liberdade	2	3
F calculado	1,87	
F crítico uni-caudal	9,55	

avaliou-se também a homogeneidade entre as variâncias dos resultados obtidos pelo método de extração em frasco de 500 mL

no Tempo ASTM e do processo de extração utilizando frasco de 2 L no Tempo Otimizado, realizando-se o "Teste F" em que os dados obtidos constam na Tabela 7.

5 **Tabela 7.** Tabela dos dados 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	41,0	50,3
Variância	0,329	2,94
Quantidade de dados	3	5
Graus de liberdade	2	4
F calculado	8,95	
F crítico uni-caudal	19,2	

10 Nos dois casos o valor de F calculado é menor que o valor de F tabelado 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 variâncias homogêneas e os dados obtidos constam nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Tabela dos dados 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	41,0	43,7
Variância	0,329	0,176
Quantidade de dados	3	4
Variância agrupada	0,237	
Hipótese da diferença	0	
Graus de liberdade	5	
t calculado	7,15	
t crítico bi-caudal	2,57	

5 Como o valor de $t_{calc} > t_{tab}$ rejeita-se a hipótese de igualdade entre as médias, ou seja, há diferença estatisticamente significativa entre as médias.

Tabela 9. Tabela dos dados 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	41,0	50,3
Variância	0,329	2,94
Quantidade de dados	3	5
Variância agrupada	2,07	
Hipótese da diferença	0	
Graus de liberdade	6	
t calculado	8,78	
t crítico bi-caudal	2,45	

Como o valor de $t_{calc} > t_{lim}$ também rejeita-se a hipótese de igualdade entre as médias, ou seja, há diferença estatisticamente significativa entre as médias.

5 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 como pode-se observar na Figura 4. 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.

10 O fato dos teores de sais obtidos (em IST) nas extrações realizadas em frasco de 2 L (501) terem sido maiores comparados às extrações em frasco de 500 mL (500) pode ser explicado pelo maior tempo (tempo otimizado) de extração e a maior superfície de contato entre os líquidos (Figura 5).

15 **Calibração de sistemas extratores de 2 L de sais em petróleos**

Neste estudo, efetuou-se a calibração de 5 frascos extratores de 2 L em função da voltagem utilizada para controle do aquecimento no processo de extração, vislumbrando aumentar a eficiência e segurança na extração dos sais presentes em petróleos pesados.

20 Para calibração dos cinco frascos extratores de sais foi utilizada a amostra de padrão interno (de controle) in natura de um óleo pesado ($^{\circ}\text{API } 16,8$) coletada em um campo offshore (marinho) em abril de 2009.

25 Os frascos extratores foram calibrados individualmente com oito repetições de extrações de sais na amostra. Utilizou-se um variador de voltagem para cada frasco, com intuito de achar a voltagem ideal de extração de sais, sem provocar projeções violentas da amostra dentro do frasco. Os teores de sais

extraídos das amostras foram analisados segundo a norma ASTM D 6470.

Os resultados obtidos foram tratados por estatística descritiva (Figura 6). Para avaliar a homogeneidade entre as variâncias dos resultados obtidos pela calibração dos balões realizou-se o "Teste F". O valor obtido do F calculado (0,769) é menor que o valor de F tabelado (2,64) e com isso não se rejeita a hipótese de homogeneidade entre as variâncias. A partir destes resultados realizou-se o "Teste t" para os cinco balões assumindo variâncias equivalentes (Figura 7). Como o valor obtido do t calculado (1,28) é menor que o t tabelado (2,37), 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.

Reivindicações

“PROCESSO E SISTEMA PARA EXTRAÇÃO DE SAIS DE PETRÓLEO LEVES E PESADOS”

1. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:
 - a) Homogeneização de mistura petróleo/solventes;
 - b) Extração do sal do petróleo por ebulição da mistura petróleo/solventes durante os tempos de 4-8 e 29-33 minutos;
 - c) Separação por decantação da mistura petróleo/solventes;
 - d) Titulação potenciométrica da solução aquosa contendo sal extraído do petróleo;
2. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa de a) Homogeneização do petróleo com solventes e agitação;
3. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela etapa de homogeneização do petróleo leve com solventes e agitação manual;
4. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela etapa de homogeneização do petróleo 2, caracterizado pela etapa de homogeneização do petróleo pesado com solventes, agitação mecânica e pré-aquecimento;
5. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa de b) extração do sal do petróleo por ebulição da mistura homogeneizada durante os tempos de 4-8 e 29-33 minutos;
6. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por apresentar tempo de ebulição inicial de 5 minutos e ebulição posterior por mais 30 minutos;
7. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa de c) separação das duas fases por decantação da mistura petróleo/solventes por meio do tubo inferior (121), ocorrendo o dreno da fase aquosa (inferior);

8. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pela etapa de separação das duas fases utilizando papel de filtro para retenção de óleo remanescente;
9. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de d) determinação do índice de sal em fase aquosa por potenciometria;
10. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o petróleo ser adicionado ao sistema extrator por meio do funil de adição (108) ao frasco extrator de 1, 5-3 L (100);
11. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de utilizar frasco extrator de volume entre 1, 5-3 L como unidade extratora (100);
12. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de utilizar frasco extrator de volume de 2 L como unidade extratora;
13. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados (Figura 1), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser formado por uma unidade extratora composta por um frasco do vidro borosilicato de 1, 5-3 L (100);
14. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados (Figura 1), de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por ser formado por uma unidade³ extratora composta por um frasco de vidro borosilicato de 2 L (100);
15. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por ser formado por uma parte superior com um condensador de refluxo tipo Hopkins (102);
16. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por ser formado por uma parte superior com funil de adição (108);
17. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 13, 15 e 16, caracterizado por apresentar distanciamento de 110-130 mm (104) entre as duas juntas esmerilhadas (103);

18. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por ser formado por uma parte inferior adaptada a um tubo alongado (121);
19. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por apresentar um tubo alongado (121) de 24-26 mm de largura (110) por 132-138 mm de comprimento (116) até a torneira de teflon (113) contendo em seu interior um tubo oco mais estreito de 11-13 mm de largura;
20. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo tubo ser recoberto por espaçadores de vidro (200) com largura de 2 mm (202) e 2 mm de altura (203);
21. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo tubo com fios ser recoberto com uma fita de fibra de vidro com teflon e adesivo;
22. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela fita de fibra de vidro ser recoberta com uma outra fibra de amianto;
23. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo tubo interno apresentar duas âncora (201, 204) para sustentação de um fio de comprimento 2, 9-3, 1 m de níquel-cromo, com composição 80/20, com diâmetro 22 AWG e resistência de 3, 3-3, 5 Chm/m;
24. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por apresentar regulador de voltagem de 127 ou 220 volts acoplado para controle de temperatura;
25. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por apresentar-se acoplado a um multímetro digital para ajuste fino da voltagem requerida (38-42 voltas) para aquecimento do fio de níquel-cromo;
26. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por apresentar distancia da ponteira inferior (114) da torneira (113) até a torneira superior (12) de 440-480 mm (118);

FIG. 1

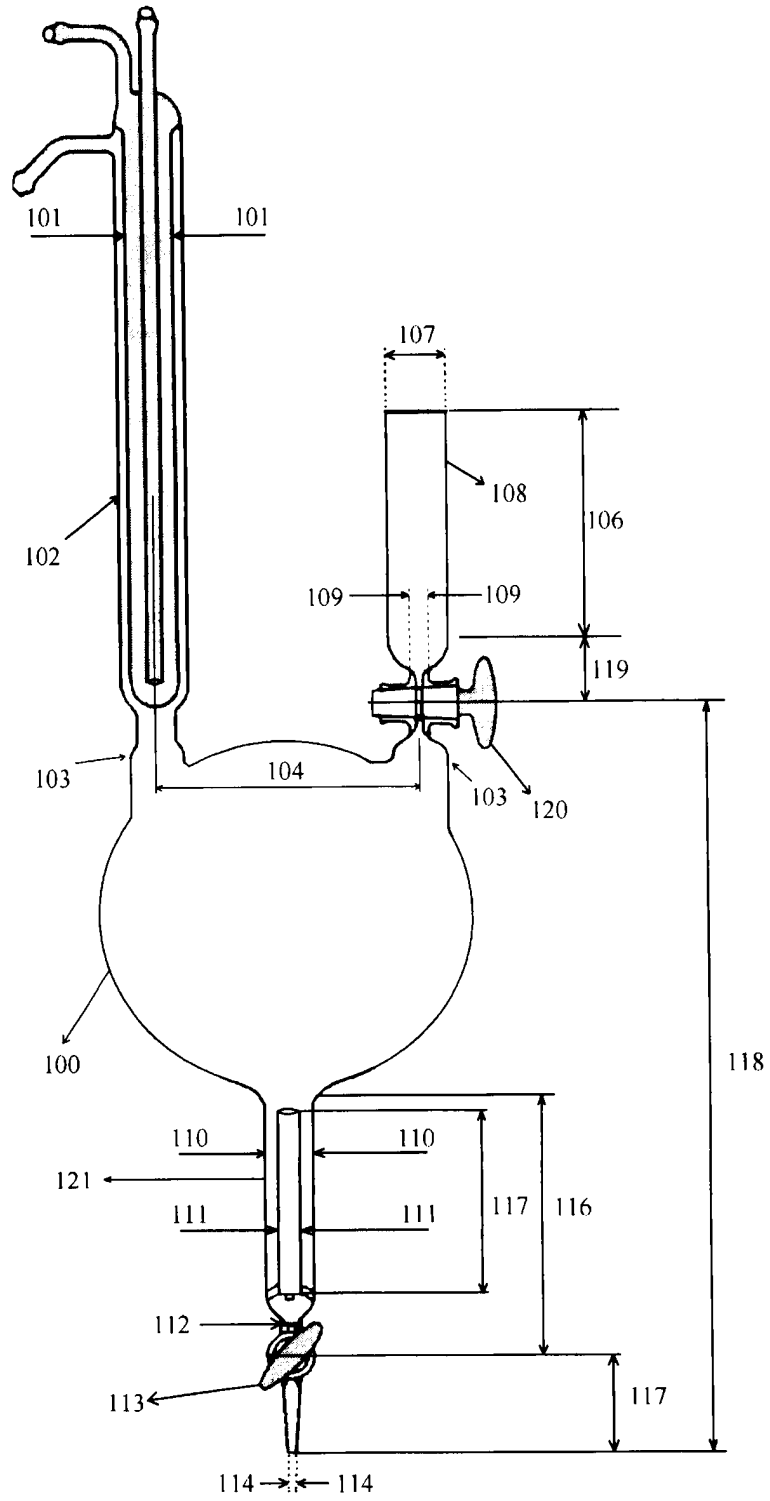


FIG. 2

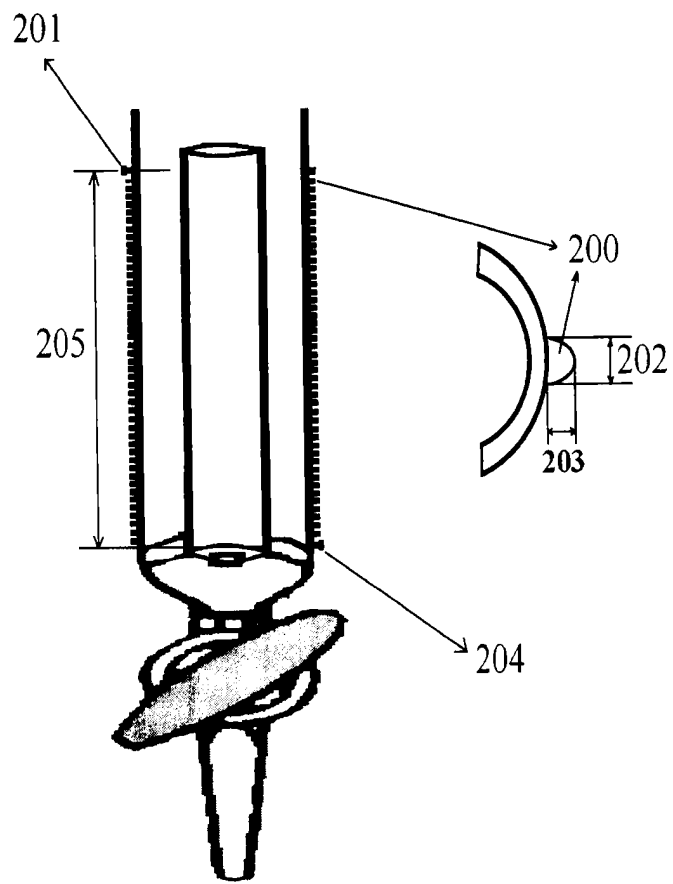


FIG. 3

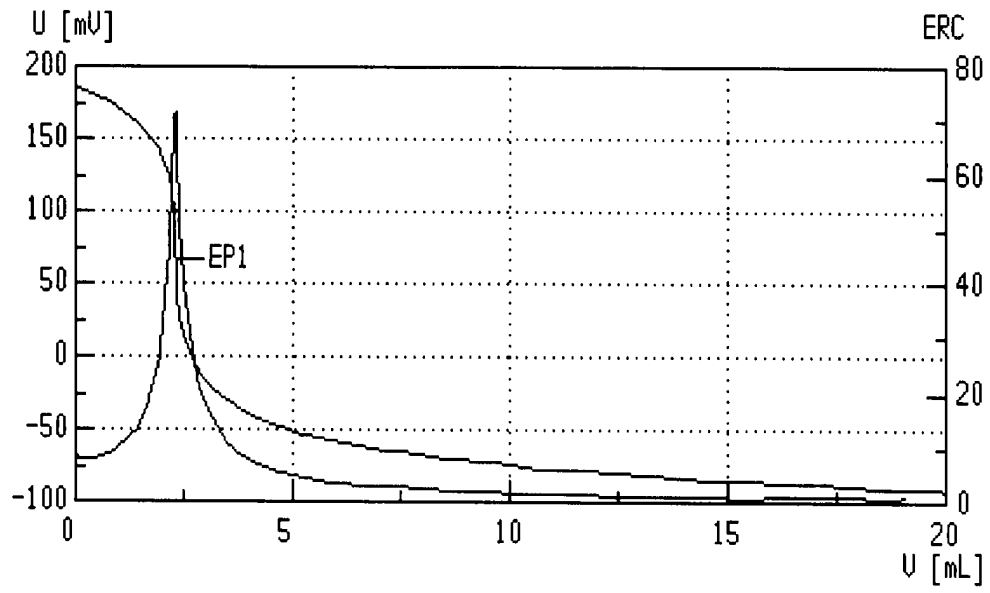


FIG. 4

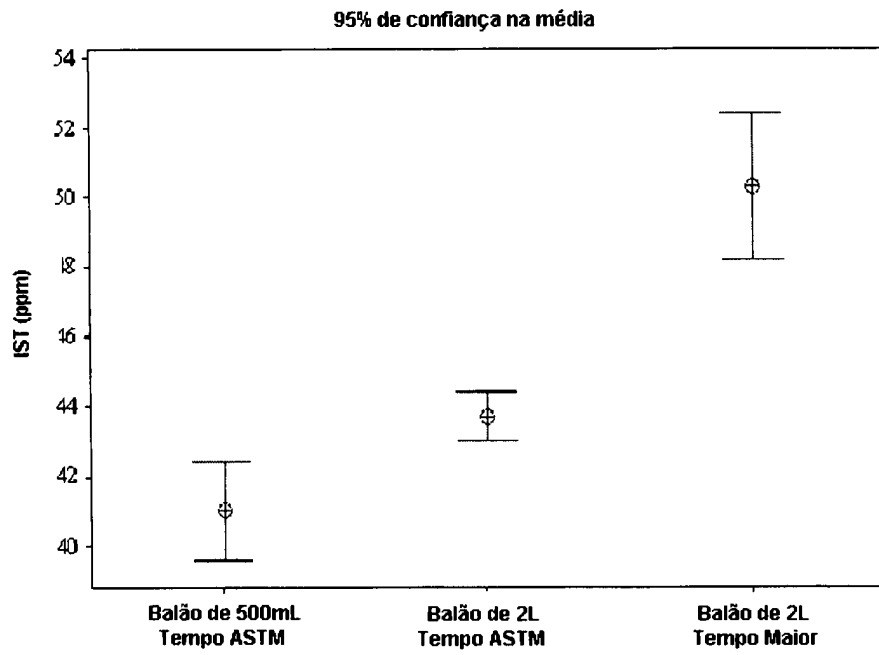


FIG. 5

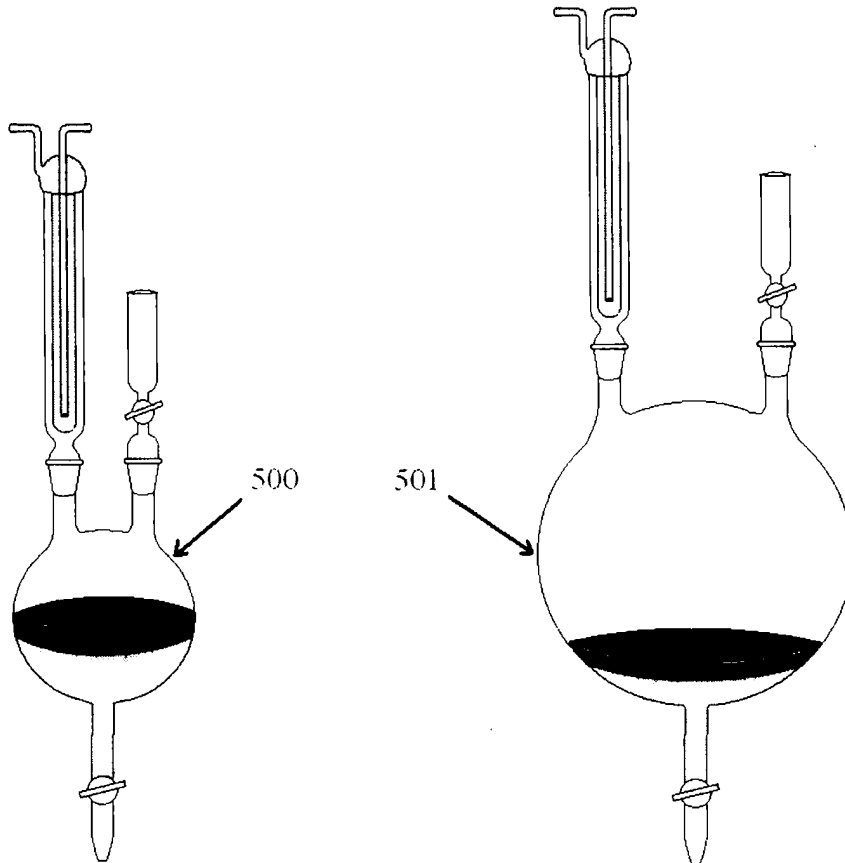


FIG. 6

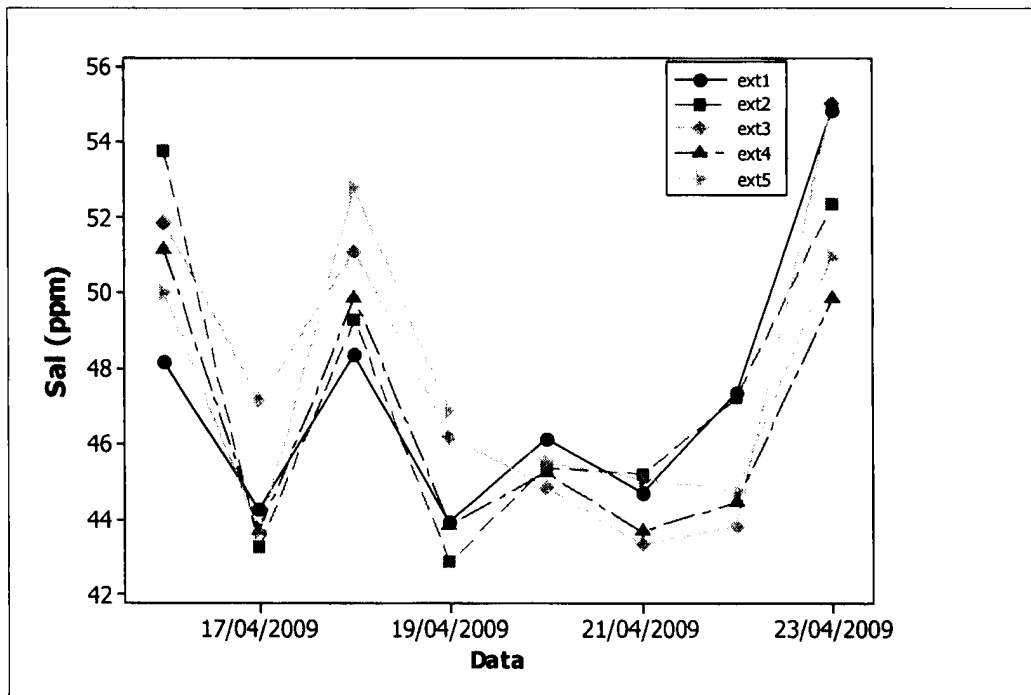


FIG. 7

