



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

CARTA PATENTE Nº PI 1100536-0

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 1100536-0

(22) Data do Depósito: 18/02/2011

(43) Data da Publicação Nacional: 05/03/2014

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

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

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES. CGC/CPF: 32479123000143.
Endereço: AV. FERNANDO FERRARI 514, VITÓRIA, ES, BRASIL(BR), 29075-910

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

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

Expedida em: 20/10/2020

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

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



Relatório Descritivo

“PROCESSO PARA EXTRAÇÃO DE SAIS DE PETRÓLEOS LEVES”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo dos processos de extração de sais de óleo cru, especificamente, petróleos leves. Em especial a presente invenção extrai e determina o teor de sais em petróleo por meio de agitação mecânica e sem aquecimento constante. A extração dos sais ocorre via solventes adicionados ao petróleo para análise química por titulação potenciométrica.

10 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

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 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. *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 reservatório.

No refino, a presença de cloretos de sódio, 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).
- 10 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
- 15 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
- 25 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.
- 30 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
5 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,
10 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) (THOMAS, J. E.; **Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Interciência: Rio de Janeiro, 2004**). Assim, para atingir as especificações da refinaria, o petróleo é
15 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
20 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.
25 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 (ABDUL-WAHAB, S.; ELKAMEL, A.; MADHURANTHAKAM, C. R.; AL-OTAIBI, M. B.; **Chemical Engineering and Processing 2006, 45, 568**).

30 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, 5 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 10 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 20 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 25 monitoramento do teor de sais em correntes oleosas, praticamente inexitem 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 30 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).

5 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 e determinação de sais por titulação potenciométrica não foi relatada em outros trabalhos, com exceção da norma ASTM D 6470. Desta forma, na
10 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
15 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;**
20 **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**
25 **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
30 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.

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 demonstraram que após o tratamento as taxas de desidratação e dessalinização aumentaram em 92,6% e 87,9% respectivamente.

10 Complementarmente, recentemente pesquisadores investigaram o efeito de radiação ultrassônica na dessalinização e desidratação de óleos brutos. Utilizando também o processo de desemulsificação obtiveram resultados que comprovaram que, o efeito do campo de ondas combinado com o efeito desemulsificante
15 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 wave field**. Journal of Petroleum Science and Engineering, 70, 140-144, 2010).

20 A patente **US 7.323.342** apresenta um método para melhorar a dessalinização de óleo, formando emulsões instáveis de água em 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,
25 tratado com solventes e misturado à água em uma faixa de 1-20%. Após emulsificação, a água é separada do óleo bruto, dessalinizando-o.

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

- Na patente **PI0004612-4 A2 "PROCESSO, UNIDADE PILOTO E CÉLULA ELETROSTÁTICA PARA AVALIAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO/DESSALGAÇÃO DE**
- 5 **PETRÓLEOS"** é apresentado um processo, unidade piloto e célula eletrostática para avaliação da desidratação/dessalgação de petróleos 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.
- 10 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 campo eletrostático, em uma corrente de petróleo tratado e uma corrente de água/salmoura. A célula eletrostática da citada
- 15 invenção compreende eletrodos móveis de modo a simular diferentes configurações eletrostáticas. A invenção permite ainda, a avaliação de produtos desemulsificantes e o levantamento das condições operacionais necessárias para o processamento de diferentes tipos de petróleos.
- 20 Nos documentos **US 6.168.702 B1** e **US 6.228.239 B1** é utilizado um desemulsificante para quebrar a emulsão óleo/água para 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.
- 25 A extração e determinação de sais por titulação potenciométrica é relatada apenas na norma ASTM D 6470. No caso particular da 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,
- 30 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 titulado 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.

A utilização do sistema extrator conforme método padrão **ASTM D**
5 **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 projeções que podem provocar acidentes com riscos para o
10 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 alto valor da técnica, já que as vidrarias propostas pela ASTM
15 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 petróleo 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, a presente invenção apresenta um sistema de extração sem aquecimento constante para o monitoramento do teor de sais, utilizando agitadores magnéticos e vidraria laboratorial básica, a fim de disponibilizar uma rota alternativa de extração de sais em petróleo leve, minimizando os riscos operacionais que o sistema a quente proporciona.
30 Adicionalmente, em termos econômicos, os gastos seriam reduzidos devido ao processo proposto não exigir aparato específico de custo elevado.

O processo descrito na presente patente foi descrito em artigo científico (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**
5 **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 e sistema para extração de sais de petróleos leves e pesados, mas, que se
10 distingue do presente invento, pois se apresenta como uma adaptação ao processo e sistema propostos pela norma **ASTM D 6470**. Diferentemente, o presente invento propõe uma nova metodologia, baseada em adição de água pré-aquecida e agitação constante, não existentes no outro invento.

15 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo a presente invenção trata de um processo para extração de sais de óleo cru, especificamente, petróleos leves, de modo a extrair o teor de sais por meio de agitação mecânica, sem aquecimento constante. A determinação do teor de sais se dá
20 por meio do processo de titulação potenciométrica.

Nesta invenção, o processo compreende a extração de sais via solventes adicionados ao petróleo para análise química por titulação potenciométrica. Para o processo de extração é utilizado um frasco erlenmeyer e um agitador magnético (agitação
25 mecânica utilizando uma barra magnética). A mistura petróleo/solvente é previamente aquecida para agilização do processo de mistura.

O processo proposto destaca-se dos já existentes devido à sua eficiência em petróleos leves e diminuição de riscos de
30 explosão, a perda de material por projeções e consequente diminuição do risco de acidentes, já que a extração dos sais

ocorre sem aquecimento constante. Além disso, o processo apresenta-se como extremamente vantajoso em termos econômicos, utilizando-se de vidrarias de rotina em laboratório, como o erlenmeyer, ao contrário dos constantes no estado da técnica.

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

- 1) Homogeneização da mistura petróleo/solventes orgânicos;
- 2) Adição de água pré-aquecida para agilizar o processo de extração dos sais;
- 10 3) Agitação constante em agitador magnético;
- 4) Separação por decantação da mistura petróleo/solventes;
- 5) Titulação potenciométrica da solução aquosa contendo sal extraído do petróleo.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS/DESENHOS

15 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 a Curva de titulação potenciométrica para
20 determinação de sal.

A **Figura 2** mostra o resultado obtido para as diferenças entre extrações a frio e a quente.

DESCRIBÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

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

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

- Adição de água pré-aquecida à mistura petróleo/solventes orgânicos;
- Maximização do processo através da agitação mecânica da
10 mistura.

Estes mecanismos permitiram a maior viabilidade na extração do sal em petróleos leves, quando comparado com o método padrão ASTM. A metodologia padrão, como já salientado, apresenta uma série de desvantagens, destacando-se dentre as principais, a
15 falta de segurança ocasionada pelas explosões durante o processo de ebulição da mistura petróleo/solventes. Em amostras do tipo leve, ocorrem problemas ainda maiores no sistema extrator, devido à alta liberação de frações leves, ocasionado projeções de grandes proporções, fato este que salienta a maior
20 estabilidade do processo proposto na presente patente, frente à metodologia no estado da técnica.

O presente invento soluciona o problema de explosões e perda de material a partir da ausência de aquecimento constante durante o processo, permitindo assim que a maior parte da metodologia
25 ocorra à temperatura ambiente, minimizando os riscos de explosões. Nas tabelas 1 e 2 estão relacionados os resultados de extração, nas quais é observado que a metodologia proposta pode ser utilizada como uma rota alternativa para análises de sais em óleos leves. Desta forma, o processo proposto caracteriza-se
30 como uma rota alternativa com viabilidade para a extração de sais em petróleos leves.

Análise do teor de sal utilizando extração sem aquecimento constante

O processo objeto da presente invenção contempla a extração e determinação do índice de salinidade total (IST) por meio de agitação mecânica, sem aquecimento constante.

Descrição Detalhada do Processo para Extração de Sais de Petróleo

As amostras pouco fluidas à temperatura ambiente são homogeneizadas no agitador mecânico Ultra Turrax T-25 com haste dispersiva 25G por 3-10 minutos a 9000 a 12000 rpm. Após homogeneização da amostra, pesa-se uma massa de $40,0 \pm 0,1$ g de petróleo em um béquer de 250 mL. São acrescentados 70 ± 1 mL de xileno vertendo-se lentamente sobre a amostra, sob agitação manual ou mecânica, de acordo com as características da amostra, até completa dissolução da mesma.

A solução deve ser transferida, quantitativamente, para um erlenmeyer de 350-1000 mL de capacidade e lava-se o béquer onde estava a amostra com 25 ± 1 mL de isopropanol e 15 ± 1 mL de acetona. Acrescenta-se 125 ± 1 mL de água deionizada pré-aquecida entre 50°C e 85°C . A mistura é submetida à agitação constante em um agitador magnético por 20 a 60 minutos, evitando-se a formação de emulsões. Após o término da agitação, transfere-se a mistura para um funil de separação, aguardando a separação das duas fases e, posteriormente, a fase inferior (fase aquosa) é drenada, utilizando um papel de filtro para deter possíveis impurezas.

Determinação do Índice de Sal na Fase Aquosa por Potenciometria

Para a determinação do índice de sal na fase aquosa por potenciometria os parâmetros do potenciômetro são ajustados 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 mL da solução padrão de cloreto de sódio 1 mmol/L. O volume da
10 solução é ajustado para 150 mL com acetona e adiciona-se aproximadamente 0,5 g de nitrato de bário com posterior agitação.

15 Emerge-se aproximadamente 25 mm da bureta e do eletrodo abaixo 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.

20 Considera-se o ponto final da titulação quando a curva de titulação apresentar ponto de inflexão mais acentuado (Figura 1). Na Figura 1, 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 EP1 e é dado pelo potencial em mV.

25 Assim, diante dos altos riscos operacionais que o sistema de extração a quente proporciona foi desenvolvido um processo de extração a frio para o monitoramento do teor de sais, utilizando agitadores magnéticos, a fim de disponibilizar uma rota opcional de extração de sais em petróleo.

EXEMPLOS

Para este estudo foram efetuadas, simultaneamente, extrações a quente e sem aquecimento constante para fins comparativos. As médias dos resultados obtidos, listadas na Tabela 1, foram
5 utilizadas para a realização da análise estatística destas amostras.

Tabela 1. Tabela dos resultados das análises de IST das extrações a quente e a frio

AMOSTRA	IST (ppm) "Extração a quente"	IST (ppm) "Extração sem aquecimento constante"
A	196	162
B	388	344
C	521	558
D	334	280
E	121	109
F	332	321
G	106	89,8
H	185	152

Realizou-se o "Teste t" com as médias dos IST's encontrados pelo
10 método de extração a quente e a frio e os dados obtidos estão contidos na Tabela 2. Foi utilizado o Teste bi-caudal para verificar se há diferença estatisticamente significativa entre os métodos.

Tabela 1. Tabela dos dados do "Teste t" para os resultados de IST das extrações a quente e a frio

	IST (ppm) "Extração a quente"	IST (ppm) "Extração sem aquecimento constante"
Média	273	252
Variância	$2,10 \times 10^4$	$2,47 \times 10^4$
Quantidade de dados	8	8
Correlação de Pearson	0,986	
Hipótese da diferença de média	0	
Graus de liberdade	7	
t calculado	2,12	
t crítico bi-caudal (tabelado)	2,36	

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.

Também comparou-se os resultados dos IST's obtidos pelas extrações a quente e sem aquecimento constante para o petróleo utilizando a média das diferenças entre os resultados. O resultado está mostrado graficamente na Figura 2 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 a frio pode ser utilizado como uma rota opcional para análises de sais em óleos leves.

Reivindicações

"PROCESSO PARA EXTRAÇÃO DE SAIS DE PETRÓLEOS LEVES"

- 5 1. Processo para extração de sais de petróleos leves caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:
- a) Homogeneização da mistura petróleo/solventes orgânicos;
 - b) Adição de água pré-aquecida para agilizar o processo de extração dos sais;
 - 10 c) Agitação constante;
 - d) Separação por decantação da mistura petróleo/solventes;
 - e) Titulação potenciométrica da solução aquosa contendo sal extraído do petróleo.
- 15 2. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa de a) homogeneização do petróleo com solventes e agitação;
- 20 3. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela etapa de homogeneização do petróleo leve com solventes orgânicos e agitação mecânica;
- 25 4. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela etapa de homogeneização do petróleo leve com solventes orgânicos, agitação mecânica e em casos de óleos viscosos, pré-aquecimento;
5. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa de b)

adição de água pré-aquecida para aumentar a velocidade e eficiência do processo de extração dos sais;

5 6. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por apresentar acréscimo de água deionizada aquecida entre 50°C e 85°C;

7. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por apresentar acréscimo de água deionizada aquecida a 80°C;

10 8. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa de c) agitação constante para potencializar a extração dos sais;

15 9. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela etapa de agitação constante com agitador magnético durante período de 20 a 60 minutos;

10. Processo para extração de sais de petróleos leves e pesados, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pela etapa de agitação constante com agitador magnético durante período de 30 minutos;

20 11. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de d) separação da mistura petróleo/solventes por decantação;

25 12. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pela etapa de separação das duas fases utilizando um funil de separação para a decantação das duas fases;

13. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pela etapa de separação das duas fases utilizando papel de filtro para retenção de óleo remanescente;

5 14. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com as reivindicações 1 e 8, caracterizado por utilizar frasco erlenmeyer como unidade extratora.

10 15. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por utilizar frasco erlenmeyer de volume entre 350 e 1000 mL como unidade extratora.

16. Processo para extração de sais de petróleos leves, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por utilizar frasco erlenmeyer de volume de 500 mL como unidade extratora.

FIG. 1

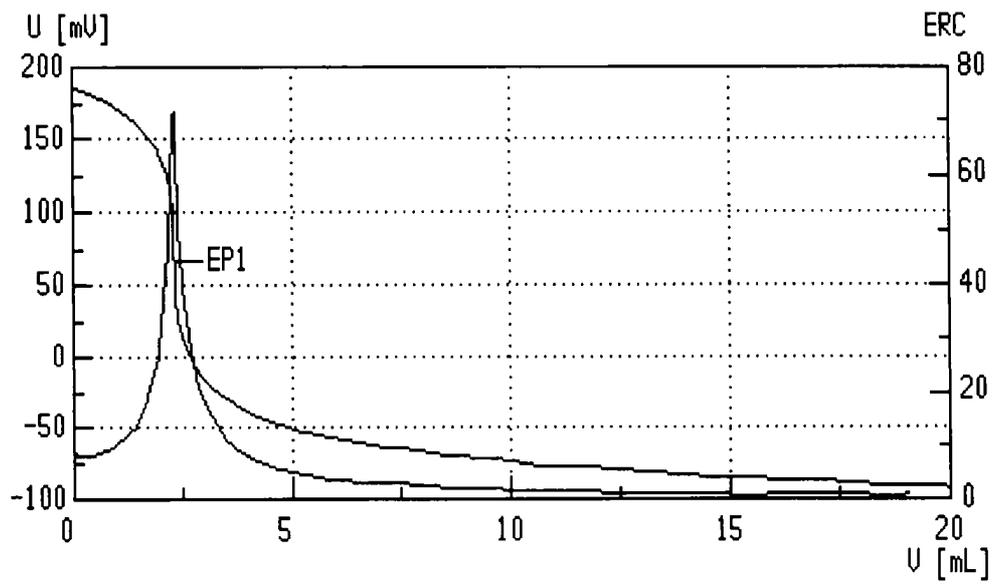


FIG. 2

