

**INVESTIGAÇÃO DE ESPÉCIES SALINAS EM PETRÓLEO
APARTIR DE MODIFICAÇÕES NA NORMA ASTM D4807-05
E POSTERIOR IDENTIFICAÇÃO UTILIZANDO
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

**INVESTIGATION OF SALINE SPECIES IN CRUDE OIL
AFTER MODIFICATIONS IN ASTM D4807-05 STANDARD
AND FURTHER IDENTIFICATION USING SCANNING
ELECTRON MICROSCOPY**

**INVESTIGACIÓN DE ESPECIES SALINAS EN PETRÓLEO
DE MODIFICACIONES EN ASTM D4807-05 ESTÁNDAR E
IDENTIFICACIÓN POSTERIOR USANDO MICROSCOPIA
ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

150

Karine Urruth Kaizer¹
Kéllen Francine Anschau²
Caroline Matte Senger³
Edson Irineu Müller⁴

Resumo: Neste trabalho foi realizada a filtração de amostras de petróleo para a determinação do teor de sedimentos e a análise da morfologia e composição destas espécies salinas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons secundários e espectrometria de raios-X com energia dispersiva (EDS). Foi proposta uma modificação na norma ASTM D4807-05 com uma etapa adicional de lavagem com água. O teor de sedimentos com etapa adicional de lavagem com água foi inferior quando comparado com os resultados da ASTM D4807-05.

Palavras-chave: Petróleo. Sedimentos. Microscopia eletrônica de varredura.

¹ Aluna de iniciação científica. Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: karine-kaizer54@hotmail.com.

² Aluna de Pós-graduação. Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: Keellenfrancine@gmail.com.

³ Aluna de Pós-graduação. Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: Cmattesenger@yahoo.com.

⁴ Orientador. Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: edson_muller@yahoo.com.br.

Abstract: In this work, the filtration of crude oil samples was performed to determine the sediment content and the analysis of the morphology and composition of these saline species using the scanning electron microscopy technique with secondary electron detector and X-ray spectrometry with dispersive energy (EDS). In addition, a modification of the ASTM D4807-05 standard has been proposed with an additional step of washing with water. The sediment content with the additional washing step was lower when compared to the results of ASTM D4807-05.

Keywords: Crude oil. Sediments. Scanning electron microscopy.

Resumen: En este trabajo se realizó la filtración de muestras de petróleo para determinar el contenido de sedimentos y el análisis de la morfología y composición de las especies salinas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido con detector de electrones secundarios y espectrometría de rayos X con energía dispersiva (EDS). Además, se ha propuesto una modificación de la norma ASTM D4807-05 con un paso adicional de lavado con agua. El contenido de sedimentos con paso de lavado de agua adicional fue menor en comparación con los resultados de ASTM D4807-05.

Palabras-clave: Petróleo. Sedimento. Microscopía electrónica de barrido.

Submetido 10/10/2020

Aceito 21/11/2020

Publicado 15/12/2020

Introdução

O petróleo é um combustível fóssil de origem natural, formado a partir decomposição da matéria orgânica animal e vegetal, sob condições de alta temperatura e pressão. Composto de carbono (83,0 a 87,0%) e hidrogênio (11,0 a 14,0%), além de derivados orgânicos de enxofre (0,06 a 8,0%), nitrogênio (0,11 a 1,7%), oxigênio (0,5%) e metais (0,3%), que variam sua concentração dependendo da região de formação e origem do petróleo. (Tissot e Welte, 1984; Speight, 2001; Thomas, 2001; Speight, 2006). Ademais, o petróleo é classificado em função da sua densidade, segundo o American Petroleum Institute (API^o), quando o petróleo apresenta um grau API superior a 40 é denominado extra leve, 40 a 33 leve, 33 a 27 médio, 27 a 19 pesado, 19 a 15 extrapesado e menor que 15 asfáltico. (Speight, 2001; Farah, 2005; Brasil, Araújo e Molina, 2011)

O petróleo da camada pré-sal é classificado como um petróleo médio e a sua formação ocorreu a 150 milhões de anos devido a separação dos continentes americano e africano. Devido a esta separação, ocorreu a deposição de matéria orgânica nas rochas geradoras e tais depósitos de matéria orgânica foram cobertos por água do mar. Esta camada de sal, sobre a matéria orgânica contribuiu para a conversão da matéria orgânica em óleo e gás natural, devido a uma elevada temperatura e pressão. (PETROBRAS, 2018)

Durante a etapa de prospecção do petróleo do reservatório, ocorre a incorporação de água, sedimentos e sais, formando uma emulsão do tipo água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A). Os sedimentos desempenham o papel de emulsificantes naturais, impedindo a coalescência das gotículas de água pela formação de uma barreira física e estabilizando a emulsão. Entretanto, a água acaba sendo desfavorável para o processo de produção, acarretando um aumento no consumo de energia, aumento no custo de transporte e além da geração de vapor de água que pode provocar a corrosão. (Batista, 2010; Mais, 2012; Kokal, 2005)

Além do mais, juntamente com a água ocorre a presença de materiais inorgânicos no petróleo, espécies salinas de cloretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, além de sulfatos, carbonatos e areia. Estas espécies salinas quando não removidos corretamente na etapa refino causam problemas como formação de depósitos salinos em tanques, tubulações e trocadores de calor, dificultando no aquecimento do óleo cru e aumentando o consumo de energia durante o

processo, além de ocorrer a corrosão de oleodutos devido à formação de ácido clorídrico. (Bryers, 1996; Groysman, 2017)

Baseado nos problemas causados pelo alto teor salino é necessário um maior controle sobre o teor de sedimento no petróleo. Para isto é utilizado a norma ASTM D 4807-05, que propõe a determinação de sedimentos em óleos crus por filtração em membrana. A norma prevê a solubilização de 10 g da amostra de petróleo em tolueno aquecido à temperatura de 90 °C. Posteriormente, a mistura é submetida a um processo de filtração a vácuo utilizando uma membrana de nylon 0,45 µm previamente pesada. Assim, o teor de sedimentos da amostra é determinado a partir da massa da membrana antes e após a filtração. (ASTM, 2005)

A caracterização das espécies salinas é realizada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que permite a obtenção de imagens com resolução na faixa de 1 nm. A técnica se baseia na interação de um feixe de elétrons com a amostra, gerando elétrons de diferentes energias, elétrons secundários, retro espalhados, Auger, raios-X e fótons que trazem informações de composição, topografia e microanálise dos sedimentos. (Mannheimer, 2002; Zeiss, 2005; Júnior, 2007; Williams e Carter, 2009; Bell e Morris, 2010)

153

Com isso, o presente trabalho propõe uma modificação na norma ASTM D 4807-05 para a aplicação em amostras com alto teor salino. (Enders et al., 2020). Assim, foi proposta a inserção de uma etapa adicional que consiste na lavagem dos sedimentos com água quente. Os sedimentos retidos na membrana de 0,45 µm após a filtração de acordo com a norma, foram caracterizados quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sua análise composicional por espectrometria de raios-X com energia dispersiva (EDS).

Metodologias

Nesta secção serão apresentados os reagentes, materiais, equipamentos e métodos utilizados para o desenvolvimento dos diversos métodos analíticos utilizados neste trabalho.

Instrumentação

A determinação do teor de sedimentos foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4807-05. Para isto, foi utilizado um sistema de filtração a vácuo, o qual contém um kitassato de vidro, funil de vidro sinterizado, bomba de vácuo (modelo MA 058, Marconi, Brasil) e

membranas de nylon com porosidades de 0,45 μm (Sorblin Tecnologie, Brasil). Para o aquecimento das amostras, bem como dos solventes usados para as lavagens, foi utilizada uma chapa de aquecimento (VELP Científica, Itália). Para a secagem das membranas foi utilizada uma estufa (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil). As amostras e a membrana de 0,45 μm foram pesadas em uma balança analítica (modelo AY 220, com resolução de 0,1 mg, Shimadzu, Japão).

Para a caracterização e a verificação da morfologia dos sedimentos, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (modelo Sigma 300 VP, Carl Zeiss, Inglaterra) com filamento de emissão por campo (FEG - Field Emission Gun) do tipo Schotky (filamento de tungstênio recoberto com óxido de zircônio), equipado com coluna Gemini (Zeiss, Inglaterra). Este equipamento permite a análise em alta resolução (modo alto vácuo - 1×10^{-9} bar), podendo atingir resolução de até 1 nm. Além disso, o instrumento apresenta o diferencial de permitir a análise no modo de pressão variável (VP), que consiste na inserção de $\text{N}_{2(g)}$ no compartimento da amostra, permitindo a variação da pressão parcial entre 1 e 133 Pa ($1 \text{ Pa} = 1 \times 10^{-5}$ bar), dependendo das características de cada amostra a ser analisada. No modo de pressão variável, o compartimento da amostra tem o vácuo reduzido (modo de pressão variável - 1×10^{-7} bar) devido à adição de N_2 . As imagens foram obtidas com o uso do detector de elétrons secundários (SE) no modo alto vácuo (HV). Adicionalmente, para avaliação composicional qualitativa dos sedimentos, foi utilizado o detector de raios-X EDS (modelo Quantax 200-Z10, Bruker, Alemanha), equipado com janela de quartzo de 10 mm^2 e software ESPRIT. A avaliação composicional qualitativa foi feita no modo de pressão variável. Para a fixação da membrana de nylon no suporte do microscópio foi utilizada uma fita de carbono.

Reagentes

Em todos os experimentos, a água utilizada foi previamente deionizada em coluna de troca iônica convencional e submetida ao processo de purificação (Merck Millipore, EUA). Para execução do procedimento recomendado pela norma ASTM D 4807-05, as amostras foram solubilizadas em tolueno (grau analítico, Tedia, EUA).

Determinação do teor de sedimentos de acordo com a norma ASTM D4807-05

Inicialmente, a amostra de petróleo foi homogeneizada durante 10 min e realizada a pesagem de 10 g da mesma. Subsequentemente, foi realizada a solubilização em 100 mL de tolueno. A mistura foi aquecida a 90 °C em chapa de aquecimento. A membrana de nylon de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro, foi seca a 105 °C em uma estufa durante 15 min, antes e após o procedimento de filtração. O cálculo do teor de sedimentos é realizado considerando a massa da membrana inicial e após o processo de filtração, relacionando a massa de petróleo. Cabe mencionar, que em algumas amostras a massa de 10 g teve que ser reduzida em virtude do alto teor de sedimentos, obstruindo assim, os poros da membrana.

Modificação na norma ASTM D4807-05 (Lavagem com H₂O)

A fim de verificar a solubilização de alguns sedimentos em H₂O, após a filtração da amostra juntamente com o tolueno foi realizada uma etapa adicional de lavagem com 100 mL de H₂O a 90 °C.

155

Caracterização dos sedimentos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os sedimentos foram caracterizados com o uso de um microscópio eletrônico de varredura (modelo Sigma 300 VP, Carl Zeiss, Inglaterra), conforme descrito anteriormente. Na Tabela 01, estão as condições utilizadas no microscópio eletrônico de varredura para a aquisição das imagens e espectros.

Tabela 01- Parâmetros utilizados para a caracterização dos sedimentos no petróleo, pela técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Parâmetros	Condições
Modo VP- Pressão Variável	
EHT, KeV	15
Abertura, µm	60
Pressão de N ₂ , Pa	20-30
Distância de trabalho, mm	8,5
Detector	VPSE
Modo HV- Alto Vácuo	
EHT, KeV	1
Abertura, µm	15

Pressão de N ₂ , Pa	-
Distância de trabalho, mm	5
Detector	SE

Amostras

Foram analisadas 11 amostras de petróleo, nomeadas de A, B, C, D, E, F, G, H, I, J e K enviadas pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS).

Resultados e discussões

As filtrações das amostras de petróleo foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 4807-05, que preconiza que a filtração seja realizada com o solvente tolueno e 10 g de petróleo. Na Tabela 02, estão apresentados os teores de sedimentos para a filtração com tolueno, bem como os resultados utilizando a etapa adicional com a lavagem com água. Cabe mencionar, que para algumas amostras foi necessário realizar a filtração utilizando apenas 5 ou 2 g de amostra de óleo cru, uma vez que o teor de sedimentos para algumas amostras foi superior a 0,15% (m/m).

156

Tabela 02- Teor de sedimentos para as amostras de petróleo de acordo com a norma ASTM D 4807 e com a modificação proposta com a lavagem com H₂O.

Amostra	Teor de sedimentos segundo a norma ASTM D 4807 (%)	Teor de sedimentos lavagem com água (%)
A	0,072 ± 0,001	0,028
B	0,014 ± 0,004	-
C	0,296 ± 0,018	0,058
D	0,071 ± 0,022	0,017
E	0,129 ± 0,015	0,027
F	0,217 ± 0,020	0,018
G	0,104 ± 0,010	0,016
H	0,808 ± 0,039	0,073
I	0,732 ± 0,035	0,025
J	0,103 ± 0,010	0,008
K	0,016 ± 0,005	-

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2 pode-se observar que a etapa adicional de lavagem permitiu a redução significativa de espécies salinas retidas na superfície da membrana. De acordo com a literatura, as condições experimentais propostas pela norma ASTM D 4807 induzem a cristalização das espécies salinas presentes nas emulsões de petróleo. Após a determinação do teor de sedimentos, foi realizada a análise morfológica e composicional, utilizando o microscópio eletrônico de varredura com detector de elétrons secundários (SE) e raios-X (EDS). Na Figura 01, estão as imagens obtidas por MEV para as espécies salinas isoladas utilizando a norma ASTM D 4807. Pode-se observar que as amostras F, H e I apresentam muitas espécies salinas na superfície da membrana de nylon, corroborando com os resultados de teor de sedimentos. Além disso, é possível observar estruturas diversas como sólidos cúbicos, esféricos, em forma de estrela e sólidos hexagonais. Os sólidos da amostra C, apresentam tamanho superior a $0,45\ \mu\text{m}$ e as demais apresentam tamanho inferior a $0,45\ \mu\text{m}$.

Na Figura 02, está a análise composicional realizada por EDS para a filtração com a norma ASTM D 4807 sem modificação. Nesta Figura 02 é possível observar a presença dos elementos Ca, Cl e Na em todas as amostras de petróleo em altas concentrações. Em um segundo momento, destacam-se K, Mg, S e Sr presentes em metade das amostras. A partir da análise por EDS é possível afirmar que as estruturas cúbicas são compostas por Cl e Na e as estruturas esféricas por Ca.

Figura 01- Imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, após a filtração das amostras de petróleo de acordo com a norma ASTM D 4807-05.

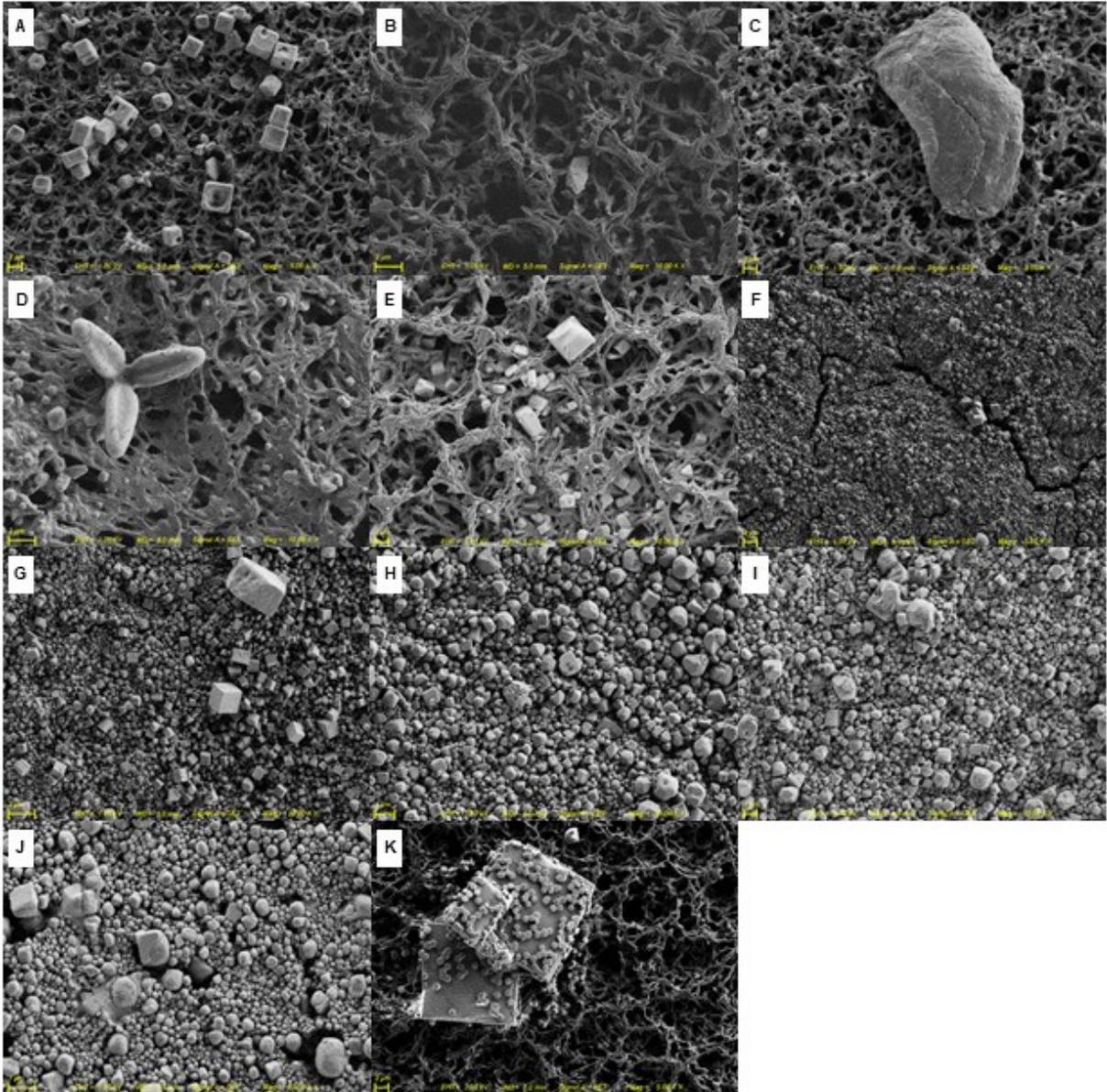
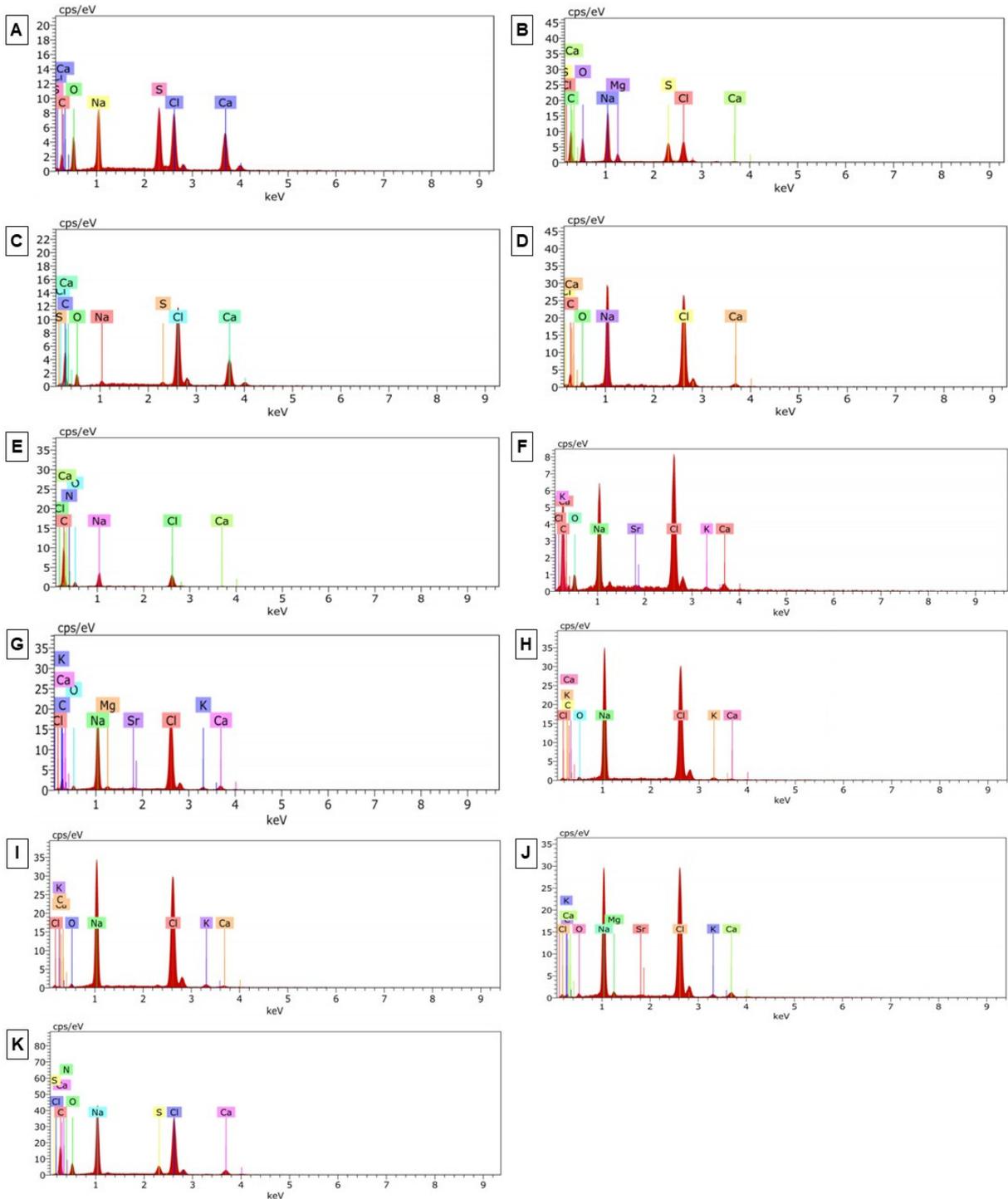


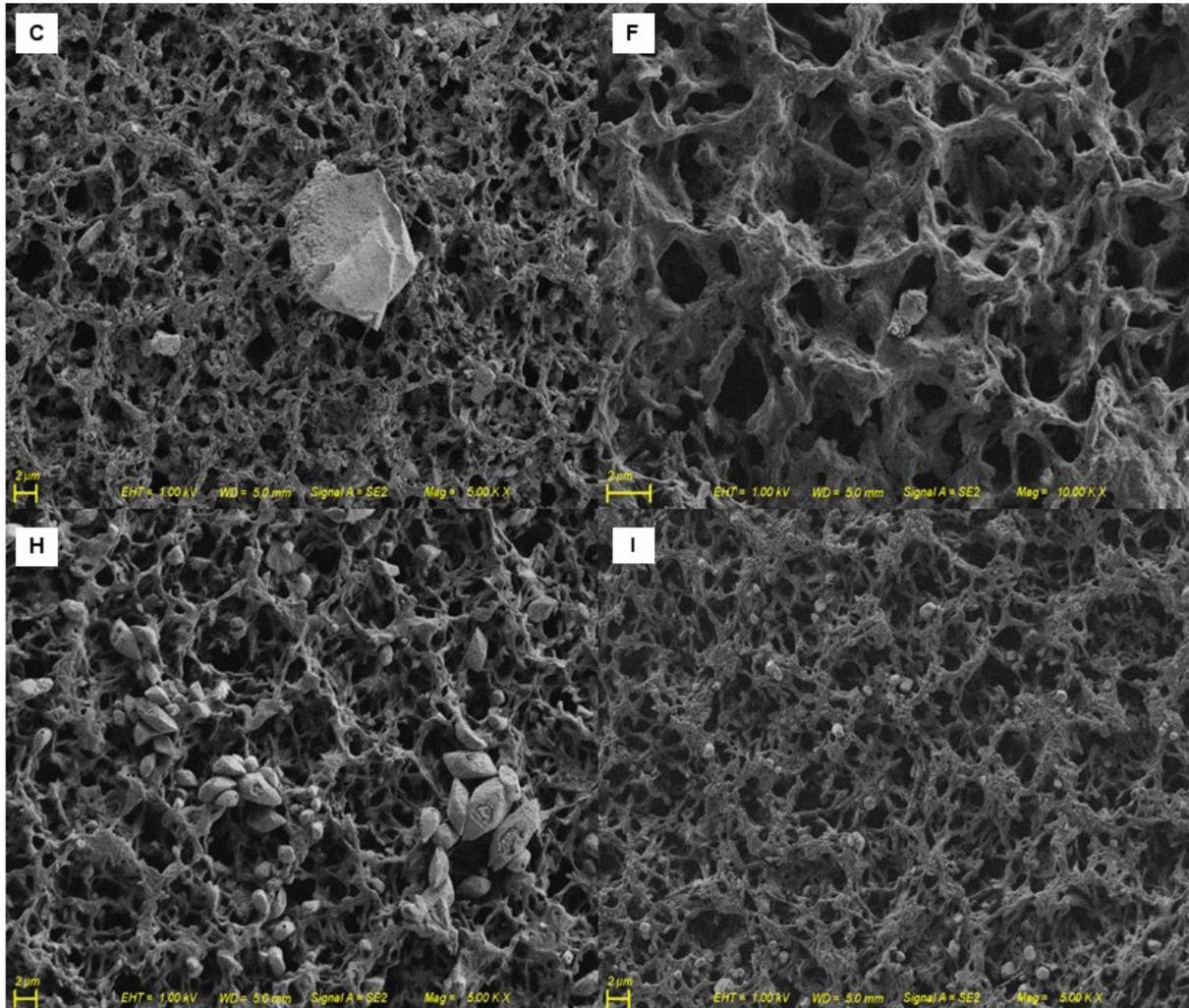
Figura 02- Espectros de raios-X (EDS) dos sedimentos presentes na membrana de nylon, após a filtração das amostras de petróleo de acordo com a norma ASTM D4807-05.



Subsequentemente, foi realizada a modificação na norma com a lavagem de H₂O a quente a 90 °C. Para as amostras B e K, não foi realizada a lavagem com água, em virtude das mesmas apresentarem teores de sedimentos muito baixos. Desta forma, quando realizada a comparação do teor de sedimentos de acordo com a norma ASTM e a modificação, é possível observar reduções de teores de sedimentos de até 95% para a amostra I e para as amostras C, E e H as reduções foram de 80, 79 e 90%, respectivamente. Na Figura 03, estão as imagens para as amostras C, F, H e I após a lavagem com água a quente. Estas amostras foram selecionadas em virtude de apresentarem os maiores teores de sedimentos.

A partir das imagens de microscopia (Figura 03), é possível verificar que após a lavagem com água pequena quantidade de sedimentos permaneceram na superfície da membrana de nylon. Assim, a água consegue solubilizar boa parte dos sais retidos na membrana e observa-se a presença de sedimentos com tamanho de partícula inferior a 0,45 µm. A utilização da lavagem com água permitiu a solubilização das espécies inorgânicas que cristalizam durante a filtração, utilizando tolueno a quente. Para a verificação de quais espécies não foram solubilizadas foi realizada a análise composicional utilizando o detector de raios-X (Figura 04).

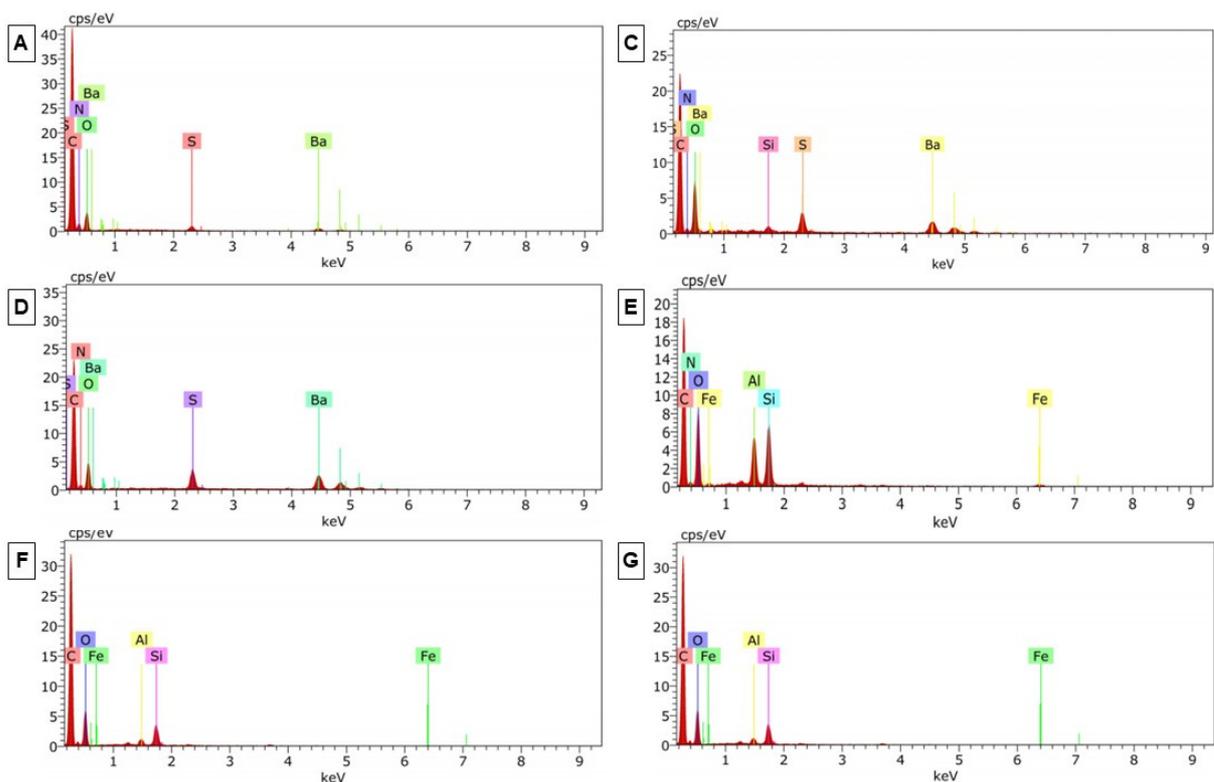
Figura 03- Imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, após a lavagem com H₂O.

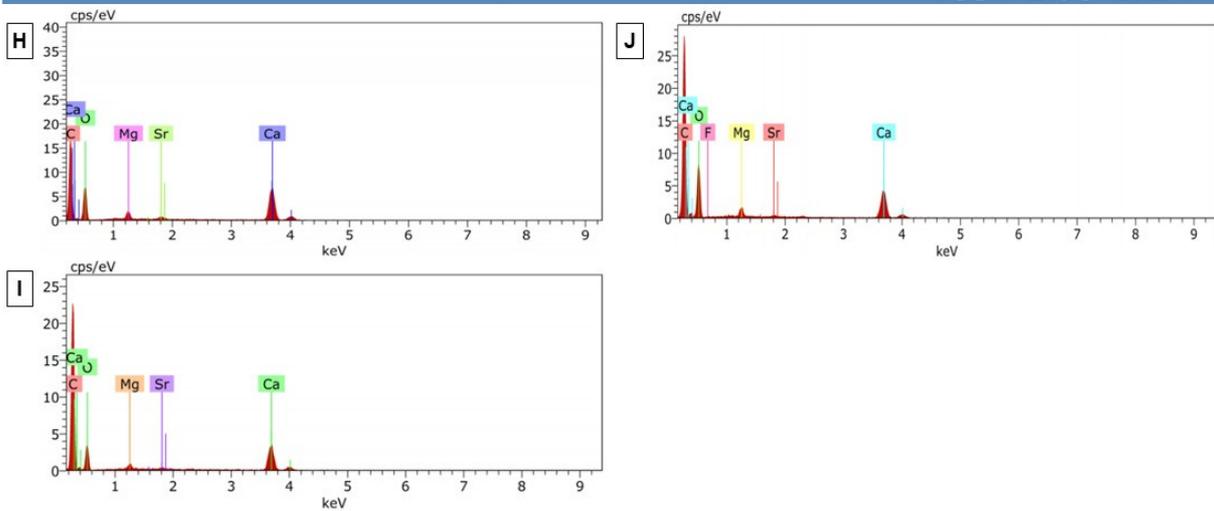


É possível observar a presença de Al, Ca, Mg, Sr, S, Ba e Fe nos sedimentos retidos nas membranas após a lavagem com água. A partir dos espectros de raios-X, foi possível observar majoritariamente a presença de Ba, Sr e S nas espécies salinas, indicando que estes elementos se encontram na forma de sulfatos insolúveis. Apesar de as informações apresentadas pelos espectros de raios-X não sejam conclusivas, as espécies salinas contendo Ca e Mg apresentam-se, provavelmente na forma de carbonatos insolúveis. Evidenciando-se a presença de sedimentos constituídos de sais pouco solúveis de Fe, Al e Si sobre os quais fica difícil identificar a forma como se encontram nos cristais retidos na membrana utilizando os dados

dos espectros de raios-X disponíveis. Cabe mencionar que os sulfatos de Ba, Ca e Sr e o carbonato de Ca possuem um baixo produto de solubilidade (Kps), assim justificando a não solubilização destas espécies após a lavagem com água. A solubilização de parte dos sedimentos em H₂O, traz vantagens tais como um menor teor de sedimentos, sendo demonstrado quais são os sedimentos de composição inorgânica não dessalgáveis presentes em amostras de óleo cru. Com isso, fica evidente a necessidade de uma etapa adicional na norma, para a solubilização de parte dos sedimentos.

Figura 04- Espectros de raios-X dos sedimentos presentes na membrana de nylon, após a filtração com modificação na norma ASTM D 4807-05 com a etapa adicional de lavagem com H₂O.





Conclusão

A técnica de microscopia eletrônica de varredura com os diferentes detectores foi ideal para a análise da morfologia e a caracterização dos sedimentos presentes nas amostras de petróleo. Além do mais, a modificação na norma ASTM D4807-05 com uma etapa adicional realizando a lavagem da membrana com água, comprovou a redução no teor de sedimentos. Ademais, a modificação com a lavagem da membrana com água permitiu a solubilização das espécies salinas contendo Na e Cl. Após a lavagem com água, somente sais inorgânicos insolúveis tais como espécies de Al, Ca, Mg, Sr, S, Ba e Fe ficaram retidos na superfície da membrana.

Referências

ASTM, **Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration (D 4807-05)**: 2005.

BATISTA, J. et al. Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: Elucidation of the demulsification mechanism. v. 33, p. 1664-1670, 2010.

BELL, S.; MORRIS, K. **An introduction to microscopy**. New York: 2010.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, S. A. M.; MOLINA, S. C. E. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2011.

BRYERS, R. W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 22, n. 1, p. 29-120, 1996.

ENDERS, M. S. P. et al. Characterization of Inorganic Solids Present in Brazilian Crude Oil Emulsions Using Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (EDS): Evaluation of the Effect of Solvents. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 2, p. 1309-1316, 2020.

FARAH, M. A. **Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction**. Journal of Petroleum Science and Engineering,, 2005.

GROYSMAN, A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. v. 61, 2017.

JÚNIOR, C. A. **Técnicas microscópicas de caracterização de materiais**. 2007.

KOKAL, S. Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review. **Spe Production & Facilities**, v. 20, n. 1, p. 5-13, 2005.

MAIA FILHO, D. et al. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. 2012.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução** Universidade Federal do Rio de Janeiro: 2002.

PETROBRAS. Pré-sal. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/?gclid=CjwKCAjwn9v7BRBqEiwAbq1Ey4AsSQWuwfLXfcSo0_uCT_4n-Nj0UdNchZH-PeCrpAy8cZeZ15lLehoC1v4QAvD_BwE>. Acesso em: 08 de outubro

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New York: 2001.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 2006.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 1984.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo** Rio de Janeiro Petrobras 2001.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**. New York: 2009.

ZEISS, C. **Manual for the SUPRA (VP and ULTRA Scanning Electron Microscopes (Manual SmartSEM TM V 05.00)**. Cambridge. 2005.