

Artigo

Avaliação do Teor de Sólidos em Petróleo e Emulsões Água em Óleo Via Espectroscopia Ultrassônica**Carvalho, R. M.;*** Pessoa, F. L. P.; Machado, J. C.; Pereira, F. R.; Adamowski, J. C.*Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (2), 352-362. Data de publicação na Web: 5 de fevereiro de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Evaluation of Solid Content in Petroleum and Water in Oil Emulsion by Ultrasonic Spectroscopy**

Abstract: The presence of inorganic solids in petroleum can result in stable emulsions and sludge formation. Thus, it is important to know the solids content in petroleum. The most applied methodology to measure solid content (ASTM 4807) is not so simple to be done in a short time. In the case of emulsions, due to the complexity of the matrix, there is no method for measuring the solids content. It is possible the application of ultrasound spectroscopy to measure solids content in petroleum and emulsions, resulting in short times analysis and allowing more accurate processes control. For petroleum, it was observed a linear relationship between the attenuation of sound and solid content, especially for concentrations above 1%. In emulsions, a tendency was also observed, but the behavior was not totally linear, probably due to complex interactions of the matrix and the wave propagated through the medium.

Keywords: Solid content; ultrasonic spectroscopy; petroleum; emulsion.

Resumo

A presença de sólidos inorgânicos em petróleo é uma das causas de formação de emulsões estáveis e resíduos. Dessa forma, é importante o conhecimento da quantidade destes sólidos. A metodologia mais comumente utilizada (ASTM 4807) é relativamente demorada, sendo que os teores máximos de sólidos previstos para detecção pelo método são de 0,15 %. No caso de emulsões, devido à complexidade da matriz, não há metodologia expedita para determinação do teor de sólidos. É possível aplicar a espectroscopia ultrassônica para determinação do teor de sólidos em petróleos e emulsões em tempos curtos, possibilitando o controle mais apurado de processos. Para petróleos, se observa relação linear entre a atenuação do som e teor de sólidos, principalmente para teores acima de 1 %. No caso de emulsões, também se observa tendência, mas com um comportamento menos linear, provavelmente devido a coalescência das gotas e interações da onda propagada com o meio.

Palavras-chave: Teor de sólidos; espectroscopia ultrassônica; petróleo; emulsões.

* Centro de Pesquisas da PETROBRAS, Av. Horácio de Macedo 950, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ rmc@petrobras.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140025](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140025)

Avaliação do Teor de Sólidos em Petróleo e Emulsões Água em Óleo Via Espectroscopia Ultrassônica

Rogério M. Carvalho,^{a,b,*} Fernando Luis P. Pessoa,^b João C. Machado,^c
Fernando Reizel,^d Júlio C. Adamowski^e

^a Centro de Pesquisas da PETROBRAS, Av. Horácio de Macedo 950, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Bloco E, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia, Centro de Tecnologia, Bloco H, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^d Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Escola Superior de Desenho Industrial, Rua Evaristo da Veiga 95, Lapa, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^e Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos, Av. Prof. Mello Moraes, 2231, Butantã, São Paulo-SP, Brasil.

* rmc@petrobras.com.br

Recebido em 27 de julho de 2013. Aceito para publicação em 4 de fevereiro de 2014

1. Introdução

2. Parte experimental

- 2.1. Dispersão de sólidos no petróleo
- 2.2. Metodologia de preparo de emulsões
- 2.3. Espectroscopia ultrassônica
- 2.4. Sistema de Medição

3. Resultados e Discussões

4. Conclusões

1. Introdução

O processamento de emulsões na indústria do petróleo é um desafio contínuo, sendo que, com a produção de óleos cada vez mais pesados ou cujo tratamento exige condições mais severas, a complexidade do

tratamento destas emulsões tem se tornado cada vez mais difícil. Dessa forma, o estudo dos mecanismos e fatores que contribuem para estabilidade de emulsões é relevante. Entre os diversos constituintes, a presença de sólidos inorgânicos no petróleo pode resultar em emulsões de difícil tratabilidade. Estes particulados em geral são oriundos de

processos de incrustação, corrosão e produção de areia.¹ Componentes presentes no petróleo, como por exemplo, asfaltenos, podem estar adsorvidos na superfície destes sólidos, tornando-os molháveis pelo óleo e pela água ao mesmo tempo.² Isto faz com que os sólidos migrem para a interface água-óleo, estabilizando as emulsões. Adicionalmente, ao longo do tempo, estes sólidos podem vir a se acumular em equipamentos, resultando na formação de resíduos. Sendo assim, o conhecimento qualitativo e quantitativo destes sólidos, quando presentes no petróleo, é importante para o entendimento dos mecanismos de estabilização, definição de ações com relação ao tratamento e prevenção de futuras ocorrências.

Para determinação do teor de sólidos, a metodologia tradicionalmente utilizada é ASTM-4807.^{2,3} Consiste na solubilização de uma massa de petróleo (10 g) em tolueno (100 mL) e aquecimento da mistura a 90 °C por 15 minutos, com posterior filtração em membrana de 0,45 µm. Após a realização deste procedimento, a membrana precisa ser submetida a secagem até obtenção de massa constante. O tempo para obtenção da massa de sólido final é de 6 a 8 horas a depender da amostra. Considerando a aplicação desta metodologia para controle de processo, o tempo de resposta é relativamente longo, impossibilitando uma resposta ou atuação rápida para prevenção de possíveis problemas em função do arraste de sólidos. Além disso, o teor máximo de sólidos descrito na norma é de 0,15 % em massa e há a possibilidade de retenção de espécies que não representam os sólidos que interferem na estabilidade de emulsões ou formação de resíduos. Isto pode resultar na interpretação incorreta dos resultados obtidos pela metodologia de filtração.⁴

No caso de emulsões, em função da complexidade da matriz, não há metodologias específicas para realização deste tipo de determinação. Quando os sistemas são instáveis ou possuem baixa viscosidade, é possível a realizar a separação de fases, inclusive sólidos, a partir de um

procedimento de centrifugação. No entanto, para emulsões estáveis de alta viscosidade, tal procedimento é ineficaz ou inexequível.

Neste trabalho, é apresentada uma metodologia baseada na espectroscopia ultrassônica para medição do teor de sólidos em petróleo e emulsões.

2. Parte experimental

2.1. Dispersão de sólidos no petróleo

Para realização deste trabalho foram dispersas em amostras de petróleo, diferentes massas de óxido de silício da marca Aldrich (99%, 0,5-10 µm - aproximadamente. 80% das partículas estão entre 1-5 µm). Foram preparadas dispersões nas condições: 0,1, 0,5, 1, 2, 3 e 5 % em massa, tendo como base a massa de petróleo utilizada. A mistura é agitada por um tempo mínimo de 16 horas, de forma a manter os sólidos dispersos de forma estável, sem ocorrência de decantação.

2.2. Metodologia de preparo de emulsões

Foram preparadas emulsões água/óleo com teor de água de 50 % e salinidade em NaCl de 5 g/L. O petróleo é aquecido a 60 °C por 1 hora, para garantir a solubilização das frações parafínicas insolúveis antes da adição da água salina. Para o preparo das emulsões foi utilizado um homogeneizador Polytron PT 3100, na condição de rotação de 8000 RPM por três minutos. As dispersões de sólidos são realizadas previamente, conforme procedimento descrito no item acima, considerando as concentrações em função do petróleo de: 0,5, 1, 2 e 5 %

2.3. Espectroscopia ultrassônica

Esta técnica está baseada na relação entre a frequência e a velocidade/atenuação do som em um meio. É comumente utilizada para análise de suspensões coloidais. A velocidade (c) em que a onda se propaga e a quantidade da onda que é atenuada no meio em estudo (a) são dependentes de como a onda de ultrassom interage com as substâncias/partículas que estão dispersas em solução. Estas interações ocorrem durante a transmissão da onda no sistema/célula de medição, pelo espalhamento da onda no meio, reflexão e também absorção, sendo estes efeitos que impactam diretamente nos valores de velocidade e atenuação obtidos.

Um típico sistema utilizado e denominado com o espectrômetro ultrassônico consiste de um gerador de sinal, uma célula de medição e um analisador de sinal (conectado a um computador).

Foi utilizado um gerador de sinal marca Panametrics - modelo 5072. A determinação das propriedades é realizada a partir de uma célula de medição específica construída conforme descrito na literatura.⁵ É composta por três partes: transdutor duplo-elemento (TDE), câmara de amostra e refletor. O TDE é, por sua vez, composto por um transdutor emissor comercial usado em ensaios não destrutivos, uma linha de retardo de poliestireno (Rexolite), um receptor de grande abertura de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) e uma linha de retardo de vidro (Silicato de Boro). O emissor é excitado com um pulso elétrico estreito, e o pulso

acústico resultante propaga-se pelas linhas de retardo e da amostra, atingindo o receptor.

O transdutor (de marca Olympus) utilizado em conjunto a célula de medição foi de 5 MHz. Os sinais foram coletados (A_T , A_1 , A_2 e A_3) a partir de um osciloscópio Tektronix, modelo DPO3032 e processados por um programa desenvolvido no ambiente de programação LabView para cálculo do parâmetros medidos.

O método pulso-eco empregando ondas longitudinais na caracterização de um meio líquido, baseia-se na observação de grandezas medidas a partir dos ecos recebidos, tais como: amplitude, fase, etc. Da determinação dessas grandezas podem-se calcular as propriedades acústicas, tais como: coeficiente de reflexão na interface entre dois meios, coeficiente de atenuação, velocidade de propagação da onda acústica, impedância acústica, etc., e também a densidade de um dado meio.

A Figura 1 mostra o desenho esquemático da célula de medição desenvolvida, representada pelo transdutor duplo-elemento, pelo líquido e pelo refletor. O emissor gera uma onda acústica que se propaga inicialmente através da linha de retardo I, sensibilizando a membrana de PVDF do receptor com o sinal a_T . Seguindo o seu trajeto, a onda propaga-se agora através da linha de retardo II e reflete nas interfaces do líquido, retornando ao receptor os três primeiros ecos a_1 , a_2 e a_3 , como mostrado na Figura 1.

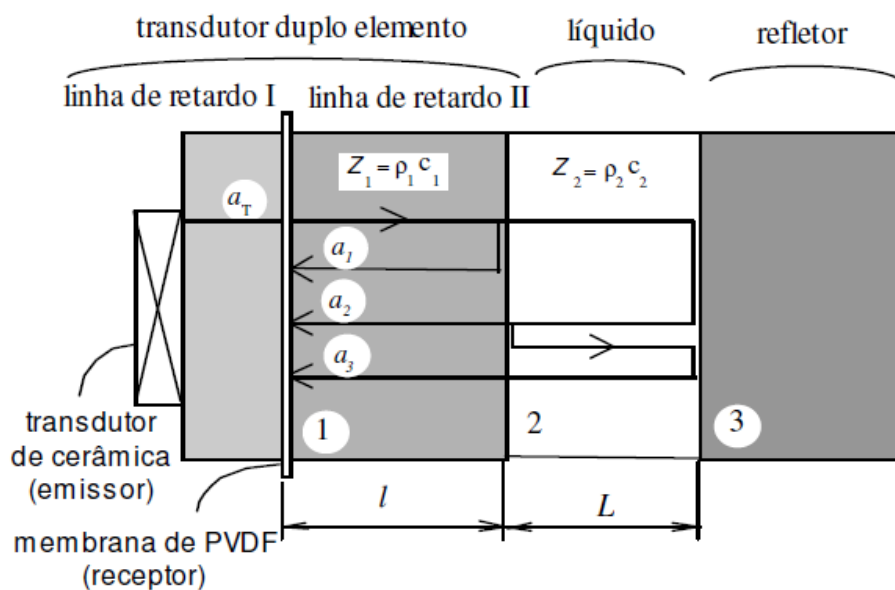


Figura 1. Esquema da célula de medição utilizado

Medição do Coeficiente de Reflexão: Para a medição do coeficiente de reflexão na interface entre o transdutor duplo-elemento e o líquido, deve-se detectar os três primeiros ecos que retornam ao receptor, representados por a_1 , a_2 e a_3 (Figura 2a). De uma forma geral, para se obter o coeficiente de reflexão, calculam-se as transformadas de Fourier dos ecos obtidos, selecionando o

valor da magnitude para uma dada frequência no espectro de cada sinal. Esses valores são representados pelas magnitudes A_1 , A_2 e A_3 , respectivamente. Em termos dos coeficientes de reflexão e transmissão nas interfaces, e atenuação dos meios, os valores calculados pela transformada de Fourier dos ecos são relacionados pela Equação 1:

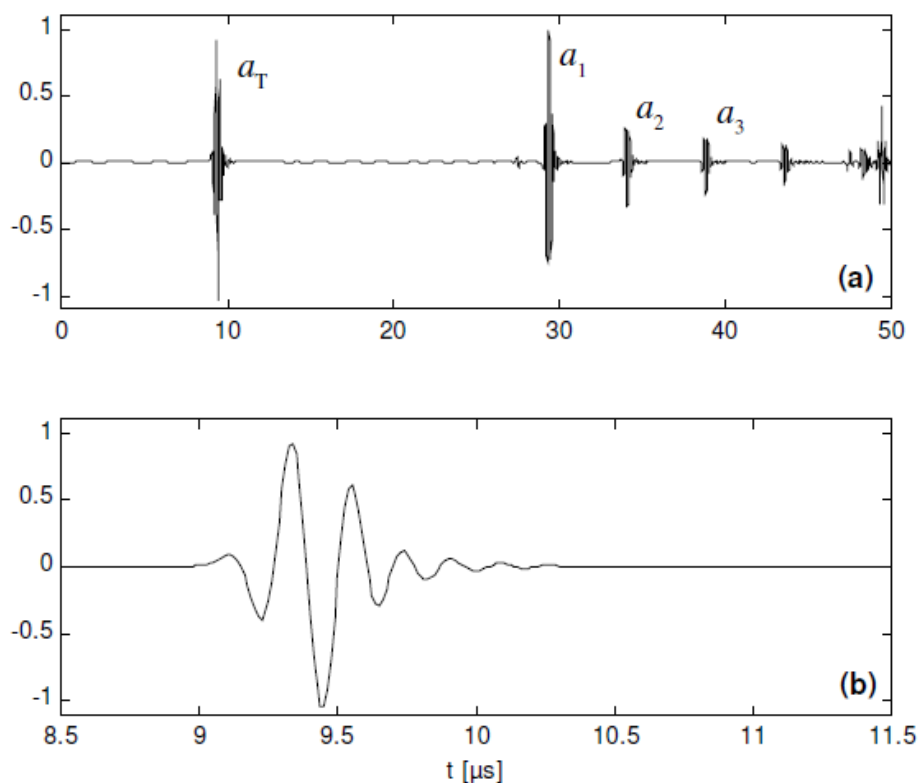


Figura 2. (a) sinais obtidos com emissor de 5 MHz; (b) detalhe do sinal transmitido A_T

$$\begin{aligned}
 A_1 &= A_T R_{12} e^{-2\alpha_1 l}, \\
 A_2 &= A_T T_{12} R_{23} T_{21} e^{-2\alpha_1 l} e^{-2\alpha_2 L}, \\
 A_3 &= A_T T_{12} R_{23} R_{21} R_{23} T_{21} e^{-2\alpha_1 l} e^{-4\alpha_2 L}.
 \end{aligned}$$

Conjunto de Equações 1

Onde: A_T é a magnitude do sinal transmitido; R_{mn} o coeficiente de reflexão na interface entre os meios m e n ; T_{mn} o coeficiente de transmissão do meio m para o meio n ; l o comprimento da linha de retardo II; L o comprimento do líquido; α_1 o coeficiente de atenuação na linha de retardo

II; α_2 o coeficiente de atenuação no líquido. Os valores 1, 2 e 3 referem-se à linha de retardo II, líquido e refletor, respectivamente.

Essas expressões podem ser reagrupadas de modo que o coeficiente de reflexão R_{12} seja calculado por:

$$R_{12}^2 = \frac{1}{1 - \frac{A_2 A_2}{A_1 A_3}}.$$

Equação 2

O cálculo de R_{12} admite que as impedâncias acústicas dos meios que definem a interface são sempre valores reais.

Pode-se assumir essa hipótese mesmo para um líquido viscoso, já que a parte imaginária da impedância acústica complexa é

desprezível em relação à parte real.

Medição do Coeficiente de Atenuação: O coeficiente de atenuação α_2 do líquido

$$\alpha_2 = \frac{1}{2L} \ln \left[\frac{A_1 (1 - R_{12}^2)}{A_2 R_{12}} R_{23} \right]$$

Equação 3

O coeficiente de reflexão na interface líquido-refletor R_{23} é dado por $R_{23} = (Z_3 - Z_2)/(Z_3 + Z_2)$, sendo Z_2 a impedância acústica característica do líquido a ser medida e Z_3 a impedância acústica característica do refletor, conhecida *a priori*.

Medição da Velocidade de Propagação: A determinação da velocidade de propagação acústica c_2 no líquido é baseada na medida da

também pode ser determinado por meio da medida das magnitudes A_1 e A_2 (ou A_2 e A_3). A partir do conjunto de equações 1 tem-se:

diferença de tempo Δt entre dois ecos consecutivos refletidos nas interfaces do líquido, com a linha de retardo l e o refletor, por meio da correlação cruzada entre os ecos a_1 e a_2 , ou a_2 e a_3 . Além desse parâmetro, deve-se medir a distância L entre as interfaces do líquido. Como a medida do tempo é feita no modo pulso-eco, a velocidade c_2 é dada por:

$$c_2 = \frac{2L}{\Delta t}$$

Equação 4

2.4. Sistema de Medição

A célula descrita anteriormente é imersa em uma cuba contendo água continuamente circulada utilizando um banho termostático (marca Tecnal – modelo TE184) regulado a 25 °C. A amostra é inserida dentro da câmara de medição com o auxílio de uma bomba peristáltica modelo Masterflex L/S 100 RPM (apropriada para utilização de solventes orgânicos).

As amostras foram mantidas em circulação na célula pelo tempo de 10 minutos para garantir a homogeneização das mesmas dentro da célula e minimizar efeitos causados por bolhas presentes no sistema. Após este tempo, a circulação é interrompida e os dados são coletados. As medições foram realizadas em um tempo total de 15 minutos, em intervalos de 20 segundos, sendo obtida uma média dos valores obtidos. O valor de

desvio padrão observado para medição de velocidade de propagação do som em dispersões de sólidos em petróleo foi menor que 1 m/s. Nos demais casos, os valores são representados pelas barras de erros nos respectivos gráficos.

3. Resultados e Discussões

Sólidos em Petróleo

A partir de um petróleo denominado com 1, foi realizada a dispersão de diferentes percentuais em massa de óxido de silício. As misturas foram submetidas a medições da velocidade de propagação e atenuação, para avaliação de possível relação entre os parâmetros citados e o teor de sólidos (Figuras 3 e 4).

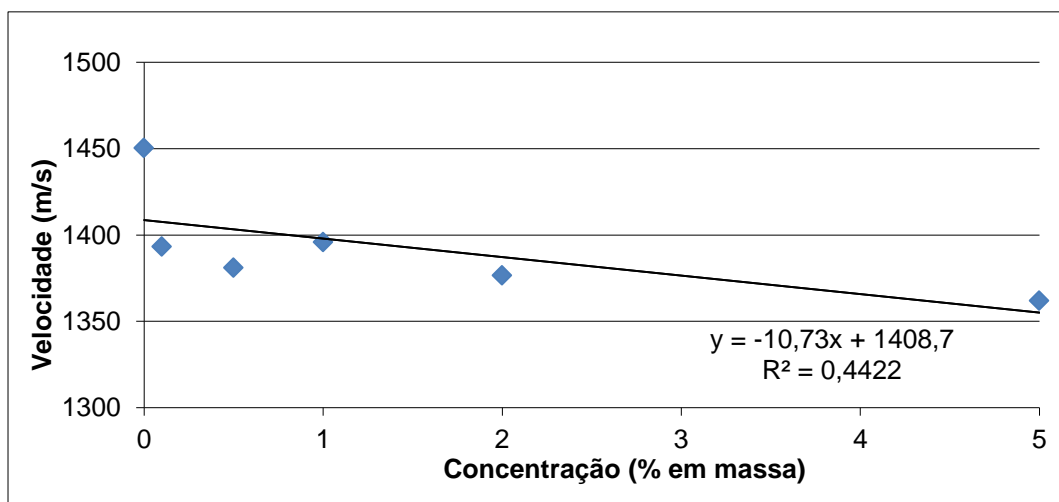


Figura 3. Relação entre concentração de sólidos e velocidade de propagação do som no petróleo

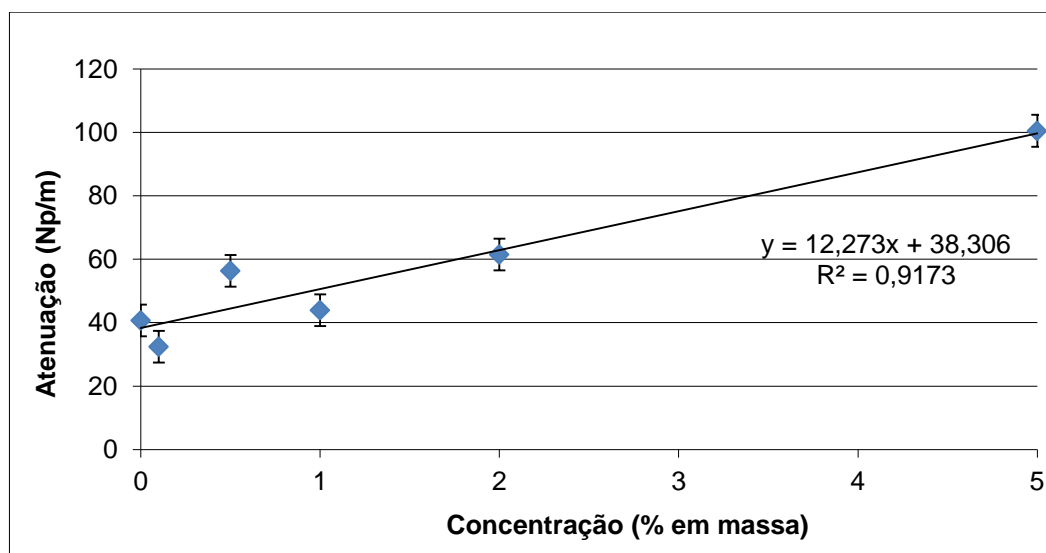


Figura 4. Relação entre concentração de sólidos e atenuação do som no petróleo

Avaliando os dados obtidos, verificamos que na presença de sólidos, a velocidade de propagação no meio reduz sensivelmente. Porém, não se observa relação entre o aumento do teor de sólidos e a velocidade. No caso da atenuação do som, a relação possui um comportamento linear. É importante salientar que desvios da linearidade podem ser explicados principalmente por perdas de sinal ao longo da propagação da onda no meio. As ondas de som interagem com o meio, resultando em fenômenos específicos que podem resultar

em perdas de sinais não correlacionáveis, sendo tais perdas devido a: transmissão, espalhamento, absorção e reflexão da onda no meio.⁶ Isto pode ser considerado significativo principalmente em baixas concentrações, de forma que os resultados nestes casos não podem ser considerados confiáveis, dadas as variações observadas no intervalo de 0 a 1 % de sólidos dispersos no petróleo.

Em função dos resultados de atenuação obtidos e os teores de sólidos mínimos descritos na literatura para avaliação de

propriedades pela técnica de espectroscopia ultrassônica⁶ (acima de 1 %), foram realizadas novas medições considerando tal afirmação com uma nova amostra de petróleo 2. A linearidade observada anteriormente para este parâmetro é confirmada, comprovando

a relação entre aumento da atenuação e teor de sólidos, conforme Figura 5 a seguir. Novamente, não foi observada relação da quantidade de sólidos com a velocidade de propagação.

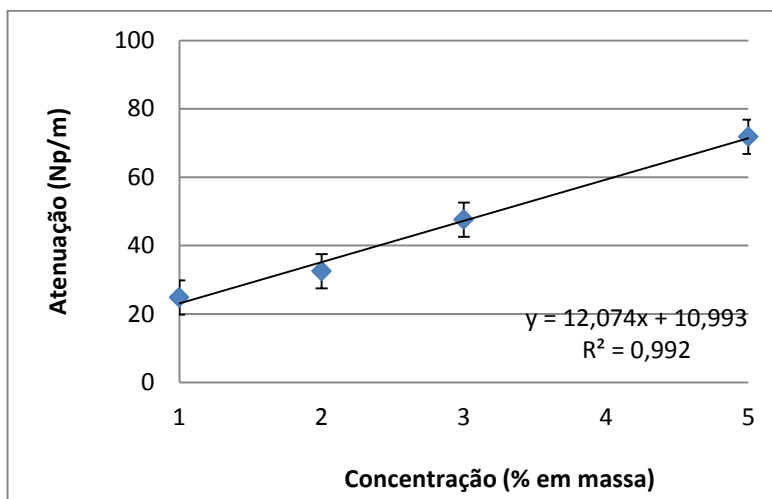


Figura 5. Relação entre concentração de sólidos e atenuação do som no meio (nova amostragem - petróleo 2)

Foram também realizados testes com concentração de 10 % em massa. Porém, as medições de atenuação sofreram oscilações consideráveis. Provavelmente, a amostra final obtida não possui caráter totalmente homogêneo, de forma que o sinal emitido pelo transdutor e que passa pelo meio pode resultar em maiores variações. Em função do caráter hidrofílico do óxido de silício utilizado e a elevada massa utilizada, mesmo com o procedimento de dispersão adotado não foi possível à interação dos constituintes polares do petróleo de forma a manter os sólidos dispersos de maneira estável no óleo.

Sólidos em emulsões

No caso de emulsões, embora tenham sido preparadas amostras até 5 % de sólidos, este último ponto não foi considerado. Após preparo da emulsão, foi observada separação de fases após menos de 20 minutos. A ocorrência deste fenômeno provavelmente é observada devido à hidrofilicidade das partículas utilizadas, que podem auxiliar na coalescência das gotas de água dispersas no sistema, conforme descrito na literatura.⁷

As medições de velocidade de propagação e atenuação do som para as emulsões estão apresentadas nas Figuras 6 e 7:

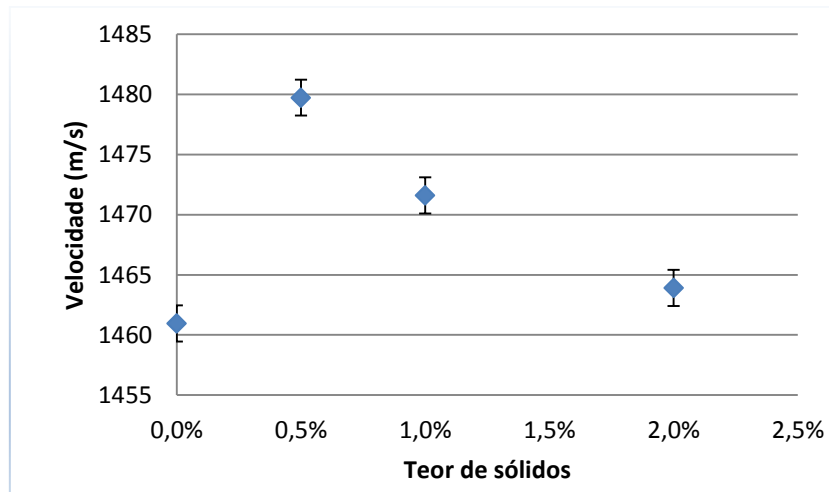


Figura 6. Variação da velocidade de propagação do som em função da presença de sólidos em emulsões

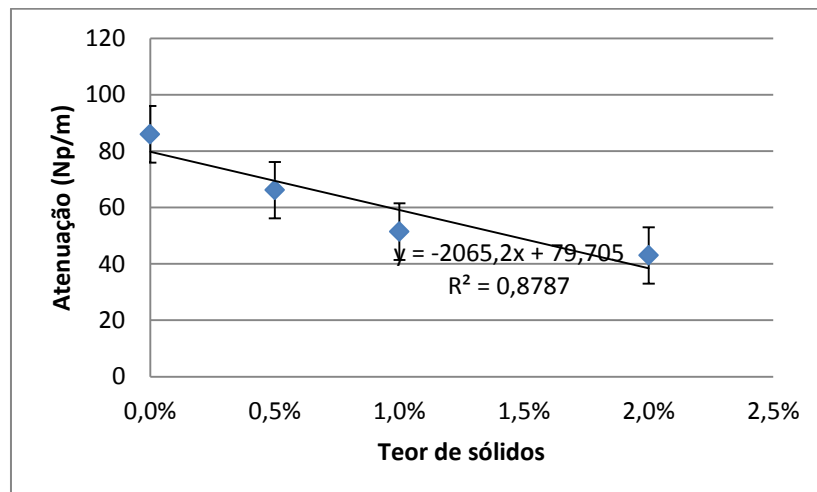


Figura 7. Variação da atenuação do som em função da presença de sólidos em emulsões

Observando os resultados de velocidade de propagação obtidos, verificamos um aumento da velocidade para a amostra contendo 0,5 % de sólidos. A partir deste ponto, a velocidade diminui praticamente de forma linear (considerando o mesmo gráfico com a ausência do ponto obtido na ausência de sólidos, temos um R^2 igual a 0,96). Uma possibilidade a respeito deste comportamento pode estar relacionada à estabilidade da emulsão. A partir do aumento do teor de sólidos, é possível que as emulsões se tornem mais estáveis, sendo este fato relacionado com a diminuição da velocidade de propagação no meio. Emulsões

mais estáveis são observadas quando há a presença de sólidos e estes estão em maiores concentrações.²

Entretanto, existe outra possibilidade. Considerando a hidrofiliicidade dos sólidos utilizados e a incerteza com relação à modificação da superfície devido ao contato com o petróleo, é possível que a adição de sílica resulte na em uma emulsão menos estável⁷. Isto explicaria o aumento da velocidade para a concentração de 0,5 % em massa (a velocidade de propagação do som para a água é de aproximadamente 1500 m/s, ou seja, conforme há a coalescência das gotas e a água deixa de ser a fase dispersa, é

provável que ocorra o aumento da velocidade no meio). A tendência linear de diminuição da velocidade de propagação do som estaria relacionada apenas com o aumento da concentração de sólidos. O comportamento da velocidade para estas emulsões necessita de estudos mais detalhados para comprovação de tais possibilidades.

No caso da atenuação, observa-se uma tendência linear de diminuição da atenuação com o aumento do teor de sólidos. Desvios com relação à linearidade podem ser atribuídos à viscosidade das emulsões, alterações na distribuição de tamanho de gotas ou interações intrínsecas das ondas no meio.⁷ No entanto, mesmo observando tais variações, é possível observar certa correlação, sendo possível estimar o teor de sólidos neste tipo de sistema. Isto se torna ainda mais relevante, tendo em vista a ausência de metodologia expedita para quantificação de sólidos neste tipo de matriz.

É importante salientar que o desvio padrão obtido tanto para velocidade de propagação, como principalmente atenuação é mais elevado para o caso das amostras de emulsão. Isto é esperado considerando que as emulsões tendem a se resolver (separação de fases) ao longo do tempo, interferindo nos respectivos valores dos parâmetros sônicos medidos. Isto é mais acentuado no caso da atenuação devido à relação conhecida entre atenuação e diâmetro de tamanho de gota.⁶

4. Conclusões

A ferramenta de espectroscopia ultrassônica tem potencial para avaliação do teor de sólidos em sistemas complexos, tais como petróleo e emulsões (água em óleo). A relação entre os valores obtidos para atenuação do som e a concentração de

sólidos apresenta linearidade, principalmente em concentrações superiores a 1 % em massa. No caso de emulsões, embora sejam observados desvios de linearidade, também é verificada tendência com atenuação do som no meio. Isto é relevante, considerando as dificuldades de medição do teor de sólidos nestes sistemas considerados complexos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Hannisdal, A.; Ese, M.-H.; Hemmingsen, P. V.; Sjoblom, J. Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *276*, 45. [[CrossRef](#)]
- ² Poindexter, M. K.; Chuai, S.; Marble, R. A.; Marsh, S. C. Solid Content Dominates Emulsion Stability Predictions. *Energy and Fuels* **2005**, *19*, 1346. [[CrossRef](#)]
- ³ ASTM D 4807 - 05. Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration, 2005. [[Link](#)]
- ⁴ Zuim, F. A.; Pereira, A. M. A.; Oliveira, M. C. K.; Pessoa, F. L. P.; Carvalho, R. M. Effect of inorganic solids content in petroleum samples on sludge formation and accumulation. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 2013. Submetido.
- ⁵ Higtuti, R. T.; Adamowski, J. C. Ultrasonic densitometer using a multiple reflection technique. *Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on Ultrasonic* **2002**, *49*, 1260. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Dukhin, A. S.; Philip, J. G.; *Ultrasound for characterizing colloids*, Elsevier: New York, 2002.
- ⁷ Jiang, T.; Hirasaki, G. J.; Miller, C. A.; Moran, K. Using Silicate and pH Control for Removal of the Rag Layer Containing Clay Solids Formed during Demulsification. *Energy and Fuels* **2008**, *22*, 4158. [[CrossRef](#)]