

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM
PETRÓLEO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA**

JOHN WILLY DA SILVA ROCHA

SÃO MATEUS

2017

JOHN WILLY DA SILVA ROCHA

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM PETRÓLEO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte de Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Pereira dos Santos.

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Maristela de Araújo Vicente.

SÃO MATEUS

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Divisão de Biblioteca Setorial do CEUNES - BC, ES, Brasil)

R672i Rocha, John Willy da Silva, 1990-
Investigação das propriedades elétricas em petróleo por
espectroscopia de impedância / John Willy da Silva Rocha. –
2017.
142 f. : il.

Orientador: Maria de Fátima Pereira dos Santos.
Coorientador: Maristela de Araújo Vicente.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Petróleo - Derivados – Análise. 2. Condutividade elétrica. 3.
Emulsão O/A. 4. Espectroscopia de impedância. I. Santos, Maria
de Fátima Pereira. II. Vicente, Maristela de Araújo. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário
Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

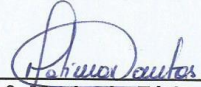
JOHN WILLY DA SILVA ROCHA

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM PETRÓLEO
POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 06 de junho de 2017.

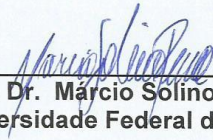
COMISSÃO EXAMINADORA



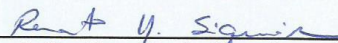
Prof.^a. Dr.^a. Maria de Fátima Pereira dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora



Prof.^a. Dr.^a. Maristela de Araújo
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientadora



Prof. Dr. Márcio Solino Pessoa
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
Instituto Federal do Espírito Santo

Dedico este trabalho às pessoas que moldaram
o meu caráter, **meus pais**,
Agnaldo Rocha e Ariádina Rocha
minha irmã,
Jully Rocha
e **minha esposa**,
Marcella Rocha

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e entendimento.

À minha mãe, pai e irmã, pelo amor incondicional e formação do meu caráter.

À minha esposa pelo amor, companheirismo e paciência.

Aos meus tios da família Campos, pelo apoio e acolhimento.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Pereira dos Santos que, como uma segunda mãe, não poupou esforços durante essa caminhada. Sem o seu incentivo este trabalho não poderia ser realizado. Agradeço por todo o ensinamento pessoal e profissional.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Maristela de Araújo Vicente, pelo incentivo e sua contribuição fundamental na concretização deste trabalho. Agradeço o ensinamento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Breno Nonato de Melo pela grande contribuição neste trabalho.

À companheira Bruna Anchieta de Carvalho, pela imensa contribuição na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Márcio Solino Pessoa, pela participação na banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira, pela participação na banca examinadora.

Ao CENPES, em especial à Regina Célia Lourenço Guimarães, pela amostra de petróleo alfa, os derivados e caracterização dessas amostras.

À UN-OES, em especial ao Olegário, pela amostra de petróleo beta;

À Roberta Quintino, servidora do Labpetro, responsável pela destilação do petróleo beta e obtenção dos derivados.

À Cristina Maria dos Santos Sad, servidora do Labpetro, pela caracterização do petróleo beta e derivados.

Ao Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas e Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro pela disponibilização dos laboratórios de eletroquímica e Labpetro.

Ao Vinicius Celante, Suzany Freitas, Nickson Perini e Paula Cisquini pela ajuda e suporte com as medidas de impedância.

Aos amigos do Laboratório de Preparo de Amostras Químicas, LAPAQUI, que contribuíram indiretamente para este trabalho: Petterson, Luana, Tomás, Pedro, Laiza, Paulo, Wellington, Karol, Vitor, Juliana, Fran.

Às meninas da SUPGRAD, sempre atenciosas e prestativas: Lorena, Josiane, Kleysiane, Danielle e Paula.

À Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, e ao Programa de Pós-Graduação em Energia, PPGEN, por possibilitar melhor formação acadêmica.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“Para ver um mundo em um grão de areia,
e um céu em uma flor selvagem,
segure o infinito na palma da sua mão,
e a eternidade em uma hora.”

William Blake

RESUMO

A caracterização de petróleo e derivados é vital para a tomada de decisões na indústria petrolífera. Nesse contexto, as propriedades elétricas têm sido empregadas para investigação, controle de qualidade e/ou segurança e caracterização indireta de algumas propriedades físico-químicas do petróleo e seus subprodutos. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizada para investigar o comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica, a 30 e 50 °C, para as amostras de: (i) dois petróleos (intitulados alfa e beta, um óleo pesado e o outro médio, respectivamente); (ii) os seus derivados querosene de aviação (QAV), diesel e resíduo atmosférico obtidos por destilação; (iii) misturas QAV/petróleo, diesel/petróleo e (iv) QAV/resíduo; e emulsões a 10, 30 e 50 % em massa de água em óleo. Foi utilizada uma célula eletroquímica não convencional de dois eletrodos paralelos de platina (99,9 % de pureza). O diagrama de Nyquist para o petróleo, cortes e misturas foi caracterizado com um único semicírculo; para as emulsões foram observados dois semicírculos, um atribuído à fase oleosa e o outro à emulsão. Foi observado que o aumento de temperatura, para todas as amostras, causa aumento da condutividade elétrica e diminuição da constante dielétrica. Para o petróleo alfa, que possui maiores valores de viscosidade e quantidade de compostos polares, foram observados os maiores valores de condutividade elétrica e constante dielétrica. Para os derivados QAV, diesel e resíduo, foi observada a diminuição da condutividade elétrica e aumento constante dielétrica com a elevação da faixa de ebulição do corte (QAV < diesel < resíduo). Nas misturas, a incorporação de petróleo ou resíduo ao QAV ou diesel provocou um aumento da condutividade elétrica até um ponto máximo. Foi observado que a constante dielétrica cresce linearmente com a quantidade de óleo ou resíduo adicionada e que pode ser utilizada para inferir a viscosidade dessas misturas a partir de uma regressão exponencial. A incorporação de água causou diminuição da condutividade elétrica e aumento linear da constante dielétrica para os dois óleos. Este resultado sugere a possibilidade de determinar, indiretamente, a viscosidade de emulsões de água em óleo a partir da constante dielétrica.

Palavras-chave: espectroscopia de impedância eletroquímica, condutividade elétrica, constante dielétrica, petróleo, derivados de petróleo e emulsões A/O.

ABSTRACT

The petroleum and petroleum products characterization is vital for decision-making in the oil industry. Electrical properties have been used for quality and safety control, indirect characterization and investigation of some physicochemical properties of petroleum and by-products. The Impedance Spectroscopy was used to investigate the electrical conductivity and the dielectric constant behavior, at 30 and 50 °C, for some samples: (i) two oils (labelled as alpha and beta, considered heavy and medium oils, respectively); (ii) its aviation kerosene (QAV), diesel and atmospheric residue cuts obtained by distillation; (iii) blends of QAV/petroleum, diesel/petroleum and QAV/residue; and (iv) 10, 30 and 50 % weight water-in-oil emulsions. An unconventional electrochemical cell of two parallel platinum electrodes (99.9% purity) was used. The Nyquist diagram for oil, cuts and blends was characterized by a single semicircle; two semicircles were observed for emulsions, one assigned to the oil phase and the other to the emulsion. It was observed that an increase in temperature, for all the samples, causes an increase in electrical conductivity and a decrease for dielectric constant. The highest values of electrical conductivity and dielectric constant were observed for the alpha oil, which has the highest viscosity and polar compounds. For QAV, diesel and residue cuts, it was observed that the electrical conductivity decreases and the dielectric constant increases for higher boiling range cuts (QAV < diesel < residue). For blends, the incorporation of oil or residue into the QAV or diesel caused an increase in electrical conductivity up to a maximum point. It was observed that the dielectric constant increases linearly with the addition of oil or residue and that it can be used to infer the viscosity of these mixtures using exponential regression. The water incorporation caused a decrease in electrical conductivity and a linear increase in the dielectric constant for both oils. This last result implies that one can predict emulsions viscosity using the dielectric constant results.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy, electrical conductivity, dielectric constant, oil, petroleum cuts and emulsions.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Matriz energética mundial em 2015. Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016. | 28 |
| Figura 2 - Matriz energética brasileira em 2015. Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016. | 28 |
| Figura 3 - Produção (esquerda) e consumo (direita) de petróleo por região no mundo em 2015. Fonte: BP GLOBAL, 2016. | 29 |
| Figura 4 - Mapa esquemático do consumo per capita de petróleo no mundo. Fonte: BP GLOBAL, 2016. | 30 |
| Figura 5 - Exemplos de (a) parafinas e isoparafinas, (b) naftênicos e (c) aromáticos. Fonte: RIAZI, 2005; WINTER, 2007 | 33 |
| Figura 6 - Desenho esquemático de moléculas polares: (a) na ausência de campo elétrico externo com orientação aleatória e (b) sob efeito do campo elétrico os dipolos tendem a alinhar-se na direção do campo. Fonte: TIPLER, 1990, modificada. | 41 |
| Figura 7 – Desenho esquemático de uma corrente elétrica do tipo senoidal fluindo através do circuito RLC em série. Fonte: BARSOUKOV e MACDONALD, 2005, modificada. ... | 46 |
| Figura 8 - Representação vetorial da impedância Z para R, L e C em série. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008). | 49 |
| Figura 9 - Diagrama de fasores para R, L, e C em série no caso de $V_L > V_C$. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008). | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 10 - Diagrama de fasores para R e C em paralelo. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008). | 51 |
| Figura 11 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um resistor ideal. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008). | 55 |
| Figura 12 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um capacitor ideal. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008). | 56 |
| Figura 13 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um capacitor e um resistor em série. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008). | 57 |
| Figura 14 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um capacitor e um resistor em paralelo. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008). | 58 |
| Figura 15 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um resistor em série com uma associação de um resistor em paralelo com um capacitor. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008). | 59 |
| Figura 16 - Desenho esquemático com os elementos básicos de um arranjo experimental (célula eletroquímica) para medir a impedância de uma amostra. Com um gerador sinusoidal (um potenciostato, por exemplo), as amplitudes da voltagem $V(t)$ e da corrente $I(t)$ podem ser medidas simultaneamente com um osciloscópio, obtendo-se o módulo da impedância para uma faixa de frequências. Fonte: SANTORO, 2014, modificada. | 60 |
| Figura 17 - Representação de um Diagrama de Nyquist e o circuito elétrico equivalente para uma amostra aleatória. Fonte: BARSOUKOV e MACDONALD, 2005. | 61 |
| Figura 18 – (a) fotografia do dispersor de emulsão IKA ULTRA TURRAX T25 utilizado para síntese das emulsões A/O e (b) desenho esquemático da ferramenta de dispersão que fica na ponta do rotor. Fonte: IKA, 2017. | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 19 – Fotografia do viscosímetro Brookfield (modelo DVII+, Brookfield, Estados Unidos) para determinação da viscosidade dinâmica das misturas derivados/petróleos e emulsões do tipo A/O. | 66 |
| Figura 20 - Fotografia do potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 100 (à esquerda). Abaixo do monitor está a gaiola de Faraday. Equipamento foi utilizado para medir a impedância das amostras de petróleo, derivados, misturas derivados/petróleos e emulsões A/O. | 67 |
| Figura 21 - Fotografia dos eletrodos de platina (à esquerda) e o disco de teflon utilizado para encaixe dos eletrodos. | 68 |
| Figura 22 - Fotografia da célula eletroquímica em fase de montagem. Os eletrodos são encaixados no disco de Teflon e o conjunto é inserido em um béquer de 10 mL, vazio. Nesse caso, ainda falta revestir o eletrodo da esquerda para utilização da célula. | 68 |
| Figura 23 - Fotografia dos eletrodos de platina (já revestidos com a resina epóxi) inseridos no disco de teflon e pronto para serem inseridos na célula eletroquímica. | 69 |
| Figura 24 - Fotografia da célula eletroquímica, contendo amostra, pronta para inserção no circuito elétrico do potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100. | 69 |
| Figura 25 - Fotografia do interior da gaiola de Faraday com a célula eletroquímica imersa em um banho termostatizado. | 70 |
| Figura 26 - Diagrama esquemático da metodologia utilizada na síntese das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta. A massa de petróleo e solução salina totalizam 40 g, podendo formar somente um dos três tipos de emulsão A/O: 10, 30 ou 50 % m/m. | 75 |

| | |
|--|----|
| Figura 27 - Densidade relativa das frações QAV, diesel e gasóleo dos petróleos alfa e beta. | 81 |
| Figura 28 - Viscosidade cinemática para as frações QAV e diesel dos petróleos alfa e beta nas temperaturas de 30 e 50 °C..... | 82 |
| Figura 29 – Número de acidez total (NAT) para as frações QAV, diesel e gasóleo dos petróleos alfa e beta..... | 83 |
| Figura 30 - Efeito da incorporação dos petróleos (a) alfa e (b) beta na viscosidade cinemática das misturas QAV/petróleo e diesel/petróleo nas temperaturas de 30 e 50 °C. | 84 |
| Figura 31 - Comportamento da viscosidade cinemática das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta em função da incorporação de água nas temperaturas de 30 e 50 °C..... | 85 |
| Figura 32 - Diagrama de Bode característico obtido para o petróleo alfa e circuito elétrico proposto na temperatura de 30 °C, no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz. | 86 |
| Figura 33 - Diagramas de Nyquist para os petróleos alfa e beta nas temperaturas de 30 e 50 °C no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz. | 87 |
| Figura 34 - Condutividade elétrica e constante dielétrica dos petróleos alfa e beta a 30 e 50 °C obtidos por EIE..... | 88 |
| Figura 35 - Superfície de ajuste linear da constante dielétrica dos petróleos alfa e beta em função da variação de temperatura (de 30 a 50 °C) e razão resinas/asfaltenos, saturados/aromáticos, saturados/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos, NAT e enxofre. ... | 89 |

| | |
|--|-----|
| Figura 36 - Superfície de ajuste linear da condutividade elétrica dos petróleos alfa e beta em função da variação de temperatura (de 30 a 50 °C) e razão resinas/asfaltenos, saturados/aromáticos, saturados/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos, NAT e enxofre. ... | 90 |
| Figura 37 - Diagrama de Nyquist para os derivados QAV, diesel e resíduo para o petróleo alfa a 30 °C (análogo a 50 °C)..... | 91 |
| Figura 38 – Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica dos derivados QAV, diesel e resíduo atmosférico dos petróleos alfa e beta a (a) 30 °C e (b) 50 °C. | 93 |
| Figura 39 – Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica para as misturas QAV/petróleo em função da incorporação dos petróleos alfa e beta nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C..... | 96 |
| Figura 40 - Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica para as misturas diesel/petróleo em função da incorporação dos petróleos alfa e beta nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C..... | 98 |
| Figura 41 - Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica para as misturas QAV/resíduo em função da incorporação dos resíduos atmosféricos do petróleo alfa e beta nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C. | 100 |
| Figura 42 - Diagrama de Bode característico para as emulsões A/O de 10, 30 e 50 % m/m do petróleos alfa e circuito elétrico proposto, a 30 e 50 °C, no intervalo de 10 mHz a 10 kHz. | 101 |
| Figura 43 - Diagramas de Nyquist característicos e circuito elétrico proposto no ajuste para as emulsões do petróleo alfa com 10, 30 e 50 % m/m de água em óleo, a 30 e 50 °C. | 102 |

Figura 44 - Superfícies de ajuste não-linear da condutividade elétrica das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m de água em função da composição: razão resinas/asfaltenos, saturados/aromáticos, saturados/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos, NAT e enxofre nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C. 104

Figura 45 - Superfícies de ajuste não-linear da constante dielétrica das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m de água em função da composição: razão resinas/asfaltenos, saturados/aromáticos, saturados/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos, NAT e enxofre nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C. 106

Figura 46 - Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m de água em função da incorporação de água aos petróleos nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C. 108

Figura 47 – Comportamento da condutividade elétrica e da constante dielétrica para o petróleo alfa, derivados do petróleo alfa, misturas dos derivados com petróleo alfa e emulsões A/O do petróleo alfa com 10, 30 e 50 % m/m de água nas temperaturas de 30 e 50 °C. 109

Figura 48 - Comportamento da condutividade elétrica e da constante dielétrica para o petróleo beta, derivados do petróleo alfa, misturas dos derivados com petróleo alfa e emulsões A/O do petróleo alfa com 10, 30 e 50 % m/m de água nas temperaturas de 30 e 50 °C. 110

Figura 49 - Curvas de ajuste exponencial para as misturas dos petróleos alfa e beta, do tipo QAV/petróleo, na temperatura de 30 °C. 112

Figura 50 - Curvas de ajuste exponencial para as misturas dos petróleos alfa e beta, do tipo QAV/petróleo, na temperatura de 50 °C. 113

Figura 51 - Curvas de ajuste exponencial para as misturas dos petróleos alfa e beta, do tipo diesel/petróleo, na temperatura de 30 °C.115

Figura 52 - Curvas de ajuste exponencial para as misturas dos petróleos alfa e beta, do tipo diesel/petróleo, na temperatura de 50 °C.116

Figura 53 - Curvas de ajuste linear para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 0, 10, 30 e 50 % m/m de água, na temperatura de 30 °C.118

Figura 54 - Curvas de ajuste linear para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 0, 10, 30 e 50 % m/m de água, na temperatura de 50 °C.119

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Classificação de petróleos pelo grau API. Fonte: SZKLO e ULLER, 2008, adaptado. | 32 |
| Tabela 2 - Classes de petróleo em função dos hidrocarbonetos predominantes. Fonte: FARAH, 2012; THOMAS, 2004. | 34 |
| Tabela 3 - Faixas de ebulição médias para frações do petróleo. Por conveniência, as faixas de ebulição foram convertidas para 5 °C mais próximo. Fonte: SPEIGHT, 2014, modificado. | 39 |
| Tabela 4 – Principais propriedades físico-químicas fornecidas com os petróleos provenientes da bacia sedimentar brasileira. Valores informados pelo CENPES (petróleo alfa) e LABPETRO (petróleo beta). | 72 |
| Tabela 5 - Principais propriedades físico-químicas dos derivados QAV, diesel e gasóleo, fornecidas LABPETRO. | 73 |
| Tabela 6 – Misturas das frações com os respectivos petróleos para análise do comportamento das propriedades elétricas nas temperaturas de 30 e 50 °C. | 74 |
| Tabela 7 – Composição de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos dos petróleos alfa e beta. | 79 |
| Tabela 4 – Principais propriedades físico-químicas fornecidas com os petróleos provenientes da bacia sedimentar brasileira. Valores informados pelo CENPES (petróleo alfa) e LABPETRO (petróleo beta). | 79 |
| Tabela 8 – Composição representativa dos petróleos alfa e beta, retirada das Tabelas 4 e 7, para utilização na Figura 35. | 89 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 9 - Parâmetros do ajuste exponencial para as misturas do tipo QAV/petróleo para os petróleos alfa e beta a 30 °C. | 113 |
| Tabela 10 - Parâmetros do ajuste exponencial para as misturas do tipo QAV/petróleo para os petróleos alfa e beta a 50 °C. | 114 |
| Tabela 11 - Parâmetros do ajuste exponencial para as misturas do tipo diesel/petróleo para os petróleos alfa e beta a 30 °C. | 114 |
| Tabela 12 - Parâmetros do ajuste exponencial para as misturas do tipo diesel/petróleo para os petróleos alfa e beta a 50 °C. | 115 |
| Tabela 13 - Parâmetros do ajuste linear para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta a 30 °C. | 117 |
| Tabela 14 - Parâmetros do ajuste linear para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta a 50 °C. | 118 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

N_i – Número da espécie i

V_i – Volume molecular da espécie i

i_C – Corrente instantânea através do capacitor

i_R – Corrente instantânea através do resistor

n_i – Índice de refração da espécie i

v_C – Tensão instantânea no capacitor

v_L – Tensão instantânea no indutor

v_R – Tensão instantânea no resistor

μ_{oi} – Momento de dipolo da espécie i

A – Área do eletrodo; Unidade de medida de corrente elétrica, Ampère

A/O – Água em óleo

AC – Corrente alternada (do inglês alternate current)

ACS – American Chemical Society

API – Grau API ou sigla para *American Petroleum Institute*

b/d – barris por dia

BSW – *Bottom Water and Sediments*, teor de água e sedimentos

C – Capacitância entre dois eletrodos; Capacitor

CEE – Circuitos elétricos equivalentes

CENPES – Centro de pesquisas e desenvolvimento da Petrobras

C_i – Concentração do íon

D – Distância entre os eletrodos

DBTE – Diesel com baixo teor de enxofre

DC – Corrente contínua (do inglês direct current)

DFC – *Diesel fuel catalyser*, catalisador do diesel combustível

DR – Densidade relativa

e – Constante elementar de carga medida em Coulomb

E – Voltagem ou diferença de potencial

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

F – Farad; Constante de Faraday
g/L – Concentração em gramas por litro
GLP – Gás liquefeito do petróleo
GNV – Gás natural veicular
GWh – Giga Watt-hora
Hz – Hertz, unidade de frequência
I – Módulo da Corrente elétrica
Im – Parte imaginária da impedância
K – Constante dielétrica ou permissividade/permitividade relativa
k - quilo
kcal – Quilocaloria
kg – Quilograma
KOH – Hidróxido de potássio
L – Indutor
m – Metro; mili
M – Molaridade de solução (mol/litro)
m/m – porcentagem em massa (massa/massa)
m³ – metro cúbico
ml - mililitro
Mtep – Mega tonelada equivalente de petróleo
N – Nitrogênio
NAT – Número de Acidez Total
O – Oxigênio
O/A – Óleo em água
OECD – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
P.A. – Pro analysis
Pa – Pascal
PCI – Poder calorífico inferior
PEV – Ponto de ebulição verdadeiro
pS/m – pico Siemens por metro, unidade de condutividade elétrica
q – Carga armazenada no capacitor

QAV – Querosene de aviação
R – Resistência elétrica ou resistor
 R^2 – Coeficiente de determinação do ajuste
 R_e – Parte real da impedância
 r_i – Raio do íon solvatado
RLC – Circuito elétrico contendo resistores, indutores e capacitores
S – Enxofre; Condutância elétrica; Siemen
s – Segundo
S.I. – Sistema internacional de unidades e medidas
SARA – Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
t – Tempo qualquer; tonelada métrica
tep – Tonelada equivalente de petróleo
 u_i – Mobilidade de um íon em solução
UO-ES – Unidade de Operações do Espírito Santo, Petrobras
V – Volt
 V_C – Tensão no capacitor
 V_L – Tensão no indutor
 V_R – Tensão no resistor
x – Termo independente da equação da reta
 X_C – Resistência à corrente alternada no capacitor
 X_L – Resistência à corrente alternada no indutor
Y – Admitância de um circuito elétrico
y – Termo dependente da equação da reta
Z – Impedância de um circuito elétrico
 Z^* – Impedância complexa
 z_i – Carga do íon em solução
 ε – Permissividade/permitividade de um material
 ε_0 – Permissividade/permitividade do vácuo
 η – Viscosidade cinemática
 κ – Constante da célula

μ – Viscosidade dinâmica; micro

ρ – Massa específica

σ – Condutividade elétrica

φ – Defasagem entre a tensão total e a corrente máxima

Ω – unidade de resistência elétrica *ohm*

i – Corrente elétrica alternada em um dado instante de tempo; Corrente instantânea total

i^* – Corrente instantânea total na forma exponencial

k – Constante de Boltzmann

v – Tensão instantânea total no circuito RLC

v^* – Tensão instantânea total em forma exponencial

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 21 |
| 2 OBJETIVOS | 25 |
| 2.1 Objetivo Geral | 25 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 25 |
| 3 REVISÃO DA LITERATURA | 26 |
| 3.1 Petróleo..... | 26 |
| 3.1.1 Fonte Energética..... | 26 |
| 3.1.2 Classificação do Petróleo | 31 |
| 3.1.2.1 Densidade e Grau API..... | 31 |
| 3.1.2.2 Composição Química | 32 |
| 3.1.2.3 Número de Acidez Total | 35 |
| 3.1.3 Principais Propriedades de Transporte..... | 36 |
| 3.1.3.1 Ponto de fluidez | 36 |
| 3.1.3.2 Viscosidade | 37 |
| 3.1.4 Emulsões..... | 38 |
| 3.1.5 Refino | 39 |
| 3.2 Propriedades Elétricas | 40 |
| 3.2.1 Constante Dielétrica..... | 40 |
| 3.2.2 Condutividade Elétrica | 42 |
| 3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica | 44 |
| 3.3.1 Representação Vetorial para Elementos em Série | 48 |
| 3.3.2 Representação Vetorial para Elementos em Paralelo | 50 |
| 3.3.3 Representação por Vetores do Plano Complexo | 52 |

| | |
|--|----|
| 3.3.4 Espectros de Impedância | 55 |
| 3.3.4.1 Resistor..... | 55 |
| 3.3.4.2 Capacitor | 56 |
| 3.3.4.3 Resistor e Capacitor em Série | 56 |
| 3.3.4.4 Resistor e Capacitor em Paralelo | 57 |
| 3.3.4.5 Um Resistor em Série com uma Associação de um Resistor com Capacitor em Paralelo | 58 |
| 3.3.5 Determinação da Impedância | 59 |
| 3.3.6 Representação da Impedância | 61 |
| 3.4 Medidas de Condutividade Elétrica em Petróleos e Derivados..... | 62 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 65 |
| 4.1 Equipamentos | 65 |
| 4.2 Materiais e Reagentes | 70 |
| 4.3 Amostras..... | 71 |
| 4.3.1 Coleta das Amostras..... | 71 |
| 4.3.2 Preparo das Amostras | 72 |
| 4.3.2.1 Homogeneidade dos Petróleos..... | 72 |
| 4.3.2.1 Obtenção dos Derivados do Petróleo | 72 |
| 4.3.2.2 Misturas de Derivados com Petróleos | 74 |
| 4.3.2.3 Emulsões A/O..... | 74 |
| 4.3.3 Caracterização das Amostras | 75 |
| 4.4 Procedimento de determinação da Impedância Eletroquímica | 76 |
| 5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 78 |
| 5.1 Caracterização das Amostras | 78 |
| 5.1.1 Petróleos..... | 78 |

| | |
|--|-----|
| 5.1.2 Derivados do Petróleo | 80 |
| 5.1.3 Misturas Derivados/Petróleos | 83 |
| 5.1.4 Emulsões | 85 |
| 5.2 Medidas de Impedância Eletroquímica | 86 |
| 5.2.1 Petróleo | 86 |
| 5.2.2 Derivados dos Petróleos | 91 |
| 5.2.3 Misturas dos Derivados e Petróleos | 94 |
| 5.2.3.1 Mistura do Derivado QAV e Petróleo | 95 |
| 5.2.3.2 Mistura do Derivado Diesel e Petróleo | 97 |
| 5.2.3.3 Mistura do Derivado QAV e Resíduo Atmosférico | 99 |
| 5.2.4 Emulsões de Petróleo A/O..... | 101 |
| 5.3 Estudo de Correlações de Propriedades Elétricas e Viscosidade Cinemática.... | 111 |
| 5.3.1 Correlações para Misturas QAV e Petróleo | 112 |
| 5.3.2 Correlações para Misturas Diesel e Petróleo..... | 114 |
| 5.3.3 Aplicação para Misturas QAV e Petróleo e Diesel e Petróleo..... | 116 |
| 5.3.4 Correlações para as Emulsões A/O dos Petróleos Alfa e Beta | 117 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 120 |
| 6.1 Conclusão | 120 |
| 6.2 Perspectivas e Sugestões para Trabalhos Futuros..... | 122 |
| 7 REFERÊNCIAS | 123 |

1 INTRODUÇÃO

O Petróleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e pequenas quantidades de compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, assim como traços de metais (SPEIGHT, 2014). Encontrado em reservatórios subterrâneos, originados da decomposição orgânica, as propriedades como cor e odor podem variar de acordo com sua origem e composição química. Seus subprodutos, obtidos por refino, são de grande importância em nossa vida moderna, como por exemplo: o gás liquefeito do petróleo (GLP), gás natural veicular (GNV), gasolina, óleo diesel, querosene de aviação (QAV), graxas, lubrificantes e derivados petroquímicos utilizados na fabricação de polímeros, solventes industriais e medicamentos (SPEIGHT, 2002; CRUZ, 2012).

Um dos problemas no controle do refino é a variação das propriedades do petróleo alimentado e a consequente variação da qualidade dos subprodutos obtidos. Nesse sentido, a obtenção dos derivados é dependente da caracterização das propriedades do petróleo. Sedimentos e teor de água (do inglês *Bottom Water and Sediments* ou BSW), grau API, ponto de fluidez, número de acidez total (NAT), teor de enxofre total, viscosidade cinemática, rendimento de derivados (curva PEV), composição SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), dentre outras, são importantes propriedades para tomada de decisões a respeito do processo de refino. A avaliação dessas propriedades permite a otimização e melhor estimativa da qualidade dos produtos formados (PANTOJA, 2010).

A caracterização dos óleos também é necessária por outros motivos. A natureza do óleo bruto influencia no comportamento do petróleo durante seu armazenamento e transporte (KHARRAT et al., 2007). A presença de componentes incompatíveis pode ocasionar inúmeros problemas como entupimento de dutos, precipitação, deposição, assim como quebra de equipamentos de processo (VAZQUEZ e MANSOORI, 2000).

Com a globalização crescente do mercado e os atuais níveis de competitividade, a indústria do petróleo tem se tornado mais dinâmica e preocupada com eficiência e

redução de custos. Há uma demanda por inovações tecnológicas que possam acelerar e/ou baratear a caracterização do petróleo e derivados. Nesse contexto, as propriedades elétricas têm sido empregadas para investigação, controle de qualidade e segurança ou caracterização indireta de algumas propriedades do petróleo e/ou subprodutos (NATAL e FILHO, 2003).

Por exemplo, Fortland e outros (1993) utilizaram medidas de condutividade elétrica para detectar e quantificar a massa de asfaltenos precipitados quando o petróleo é misturado com o precipitante n-pentano. Naquele estudo foram analisadas misturas de 0,3 a 9 % m/m de asfaltenos. Os autores chegaram à conclusão de que a massa de asfaltenos precipitada pode ser estimada a partir da condutividade elétrica da mistura óleo/precipitante.

Pal (1987) também utilizou medidas de condutividade para monitorar a composição de emulsões de óleo em água (O/A) escoando através de um duto. O autor concluiu que as medidas de condutividade elétrica podem ser usadas para prever o ponto de inversão de emulsões O/A.

Filho (2007) mostrou que a condutância pode ser utilizada no monitoramento do teor de sais dissolvidos em emulsões de até 20 % em volume de água em óleo (A/O). O autor mostrou que a condutância é sensível tanto ao teor de sais quanto ao BSW. O autor defende que de posse do valor BSW de um dado óleo, é possível quantificar a concentração de sais através da condutância elétrica.

Goual e Abudu (2010) utilizaram a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para investigar a relação entre a condutividade elétrica de soluções de asfaltenos em tolueno e a espessura dos filmes adsorvidos de asfaltenos em superfícies hidrofílicas, tais como ouro metálico. Como resultado, foi estabelecida uma relação inversa entre a espessura do filme adsorvido na superfície do ouro e a condutividade elétrica da solução em contato com o metal.

A condutividade elétrica também tem sido utilizada no controle de segurança de combustíveis. No querosene de aviação, geralmente são adicionados aditivos dissipadores estáticos para manter a condutividade elétrica entre 50-600 pS/m para prevenir ignição a partir de descargas elétricas durante o reabastecimento de aeronaves (JONES, 2010; MINISTRY OF DEFENCE, 2011; PETROBRAS, 2014). No óleo diesel, o

valor mínimo de condutividade elétrica é de 50 pS/m para que não seja criada uma descarga estática quando em rápido movimento. Desde 2006, o diesel com baixo teor de enxofre (DBTE) tem sido imposto por norma em muitos países e a remoção de enxofre tende a diminuir a condutividade elétrica (JONES, 2010). Nesse contexto, de acordo com a empresa americana EnviroFuels (2007) o aditivo DFC (*diesel fuel catalyser*, não especificada a composição) aumenta a condutividade elétrica do DBTE para valores aceitáveis.

Perini e outros (2012) desenvolveram uma metodologia empregando a técnica de EIE na análise de petróleo *in situ* e caracterização de emulsões água-em-óleo. Segundo os autores, com os resultados obtidos por EIE foi possível fazer a caracterização elétrica do petróleo bruto e emulsões A/O *in situ* e sem necessidade de preparo de amostra. Entretanto, os autores não visaram a determinação quantitativa de nenhum desses parâmetros.

Freitas e outros (2013) analisaram o mecanismo de corrosão para o aço AISI 1020 em contato com petróleo pesado e seus cortes pela EIE e microscopia eletrônica de varredura. Com os resultados da resistência de polarização na interface metal/óleo, os autores concluíram que houve a formação de filmes passivos (adsorção de compostos de S, N e O) na superfície do aço e corrosão dos tipos *alveolar* e *pitting* para diferentes cortes.

Nicolau e outros (2014) utilizaram a EIE para correlacionar a resistividade elétrica à lubricidade (capacidade de evitar desgaste entre superfícies em contato) para uma série de amostras de diesel com 10 a 130 ppm de enxofre e misturas (do inglês *blends*) diesel/biodiesel. Foi obtida uma relação linear entre a resistividade elétrica e a lubricidade para as diferentes amostras de diesel, o que permite a determinação indireta dessa propriedade. Para os *blends* foi encontrada uma relação exponencial.

Zhang e outros (2015) utilizaram medidas de constante dielétrica para determinação do momento dipolar em soluções de asfaltenos em tolueno. O momento dipolar é um indicativo da formação de precipitados na recuperação, transporte e refino de óleos pesados e geralmente é medido a partir do índice refrativo, densidade e constante dielétrica de soluções de asfaltenos em tolueno (GOUAL e FIROOZABADI, 2002). Os autores calcularam o momento dipolar a partir da teoria de Debye utilizando

somente os resultados de constante dielétrica, otimizando a medida do momento dipolar para petróleos pesados.

Nesse contexto, a investigação da condutividade elétrica e constante dielétrica em dois petróleos da Bacia Sedimentar Brasileira, seus cortes (obtidos por destilação), mistura cortes/petróleos e emulsões de água em óleo (A/O), a 30 e 50 °C, foi o objetivo de estudo desta dissertação. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizada para obtenção dessas propriedades elétricas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar o comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica nas temperaturas de 30 e 50 °C para:

- (i) Dois petróleos, desidratados e dessalgados, provenientes da Bacia Sedimentar Brasileira;
- (ii) Derivados desses petróleos, obtidos por destilação;
- (iii) Misturas QAV/petróleo, diesel/petróleo e resíduo/petróleo;
- (iv) Emulsões sintéticas de 10, 30 e 50 % m/m de água em petróleo.

2.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, foram realizadas as seguintes metas:

- (i) Destilar os dois petróleos para obtenção das frações QAV, diesel e resíduo atmosférico;
- (ii) Sintetizar emulsões água/óleo 10, 30 e 50 % m/m;
- (iii) Determinar as propriedades físico-químicas: grau API, densidade relativa, viscosidade cinemática, nº de acidez total e teores enxofre, água e sal nos petróleos e frações.
- (iv) Determinar a composição de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (grupos polares) nos dois petróleos
- (v) Medir as propriedades elétricas dos petróleos, frações, misturas QAV/petróleo, diesel/petróleo, QAV/resíduo e emulsões sintetizadas, a 30 e 50 °C, por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- (vi) Estabelecer relação entre as propriedades físico-químicas e composição com as propriedades elétricas obtidas para as amostras analisadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Na primeira parte desta revisão foram relacionados os principais aspectos referentes à origem do petróleo e seus derivados e o contexto histórico e atual como fonte de energia, com ênfase à matriz energética nacional e mundial. Posteriormente foram apresentados os conceitos-chave da condutividade elétrica, constante dielétrica e a técnica de espectroscopia de impedância.

3.1 Petróleo

3.1.1 Fonte Energética

Existem duas grandes teorias para a origem do petróleo: abiogênica (inorgânica) e biogênica (orgânica). As duas teorias têm sido intensamente debatidas desde o século XIX, logo após a descoberta da grande ocorrência do petróleo pelo mundo (KENNEY et al., 2001, 2002).

Na teoria abiogênica, em 1866, Berthelot considerou que os constituintes do petróleo foram produzidos de um composto base, o acetileno. Posteriormente, Mendelejeff propôs que a ação de ácidos diluídos e água quente em carbetos de ferro e manganês produzia uma mistura de hidrocarbonetos que, em contato com acetileno, produziria petróleo. Não é o objetivo dessa dissertação aprofundar nesse conteúdo, mas existem outras teorias mais recentes para aprofundamento (GOLD e SOTER, 1980, 1982; SZATMARI, 1989).

Por outro lado, na teoria biogênica, o petróleo é considerado uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, sintetizada por microrganismos, mas a quantidade de hidrocarbonetos proveniente de organismos vivos é menor do que 20% do total

encontrado no petróleo. O restante é produzido por uma variedade de processos que convertem matéria orgânica a partir de processos de maturação referidos como *diagênese*, *catagênese* e *metagênese*. Esses três processos são a combinação da ação bacteriológica e reações de baixa temperatura que convertem a matéria orgânica em petróleo. Durante esses processos, pode ocorrer a migração dos produtos a partir da origem dos sedimentos até uma rocha reservatório (HUNT, 1996).

Historicamente é possível identificar o uso de petróleo desde os tempos bíblicos: foi usado na Arca de Noé e na Torre de Babel como impermeabilizante, referido como betume ou piche. Também há registros sobre o uso de asfalto para assentar tijolos na antiga Babilônia e os fenícios usavam betume na calafetação de embarcações. Os egípcios também o utilizavam na pavimentação de estradas, no embalsamento de mortos e na construção de pirâmides. Já os gregos e romanos utilizavam-no para fins bélicos. Os incas, os maias e outras civilizações antigas utilizavam-no para diversos fins, inclusive medicinais (YERGIN, 1992).

O início da “era do petróleo” é atribuído ao ano de 1859 em que o coronel Edwin Laurentine Drake, em Tittusville, Pensilvânia, nos Estados Unidos, perfurou o primeiro poço comercial. Após as descobertas da destilação do petróleo, foi possível a obtenção de produtos como querosene e lubrificantes, com alto valor agregado, que substituíam o óleo de baleia, bastante empregado na iluminação (THOMAS, 2004; GAUTO, 2011).

Outro marco importante foi advento da petroquímica, onde o petróleo e derivados tornaram-se indispensáveis à vida moderna. Novos compostos foram produzidos a partir do seu refino: plásticos, borrachas sintéticas, solventes, corantes, tintas, adesivos, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos e outros tipos de materiais (LIMA, 2008).

Ao longo do tempo, o petróleo ganhou destaque como fonte energética. Por exemplo, no ano de 2015, foi o protagonista no consumo energético mundial, conforme Figura 1, em que *óleo* se refere ao petróleo e seus derivados. A tonelada equivalente de petróleo (tep) é a unidade comum adotada internacionalmente para somar os quantitativos de diferentes fontes de energia. A razão entre o poder calorífico inferior (PCI) de cada forma de energia e o PCI do petróleo, de 10.000 kcal/kg, determina o fator de conversão de unidades comerciais (m³, t, GWh etc.) para tep.

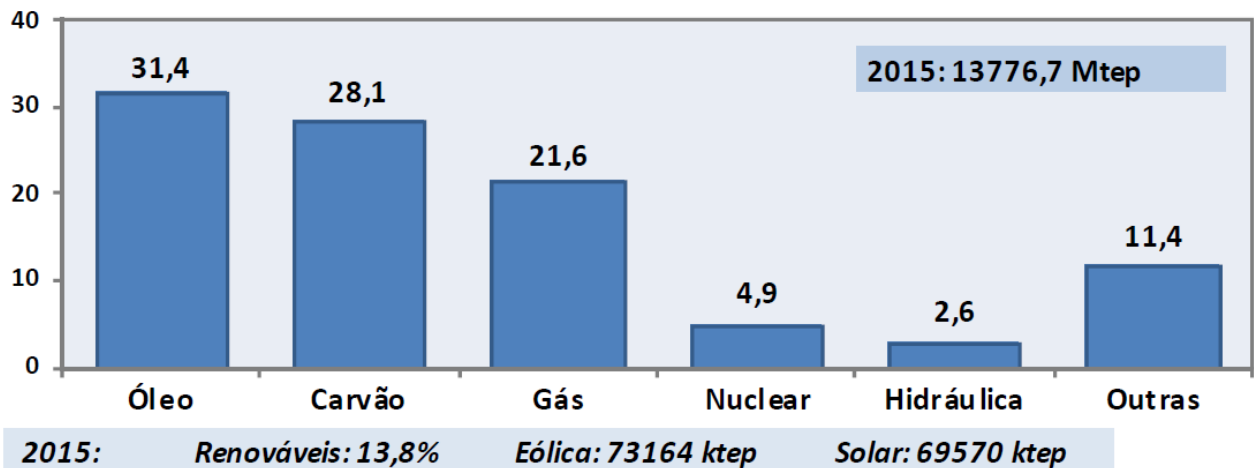


Figura 1 - Matriz energética mundial em 2015. Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016.

Em 2015, a demanda total de energia no mundo foi de 13.777 Mtep (81,1 % de combustíveis fósseis), com crescimento de 20 % nos últimos 10 anos, e equivalente a 46 vezes a demanda brasileira, esta com apenas 56,9% de fósseis (Figura 2).

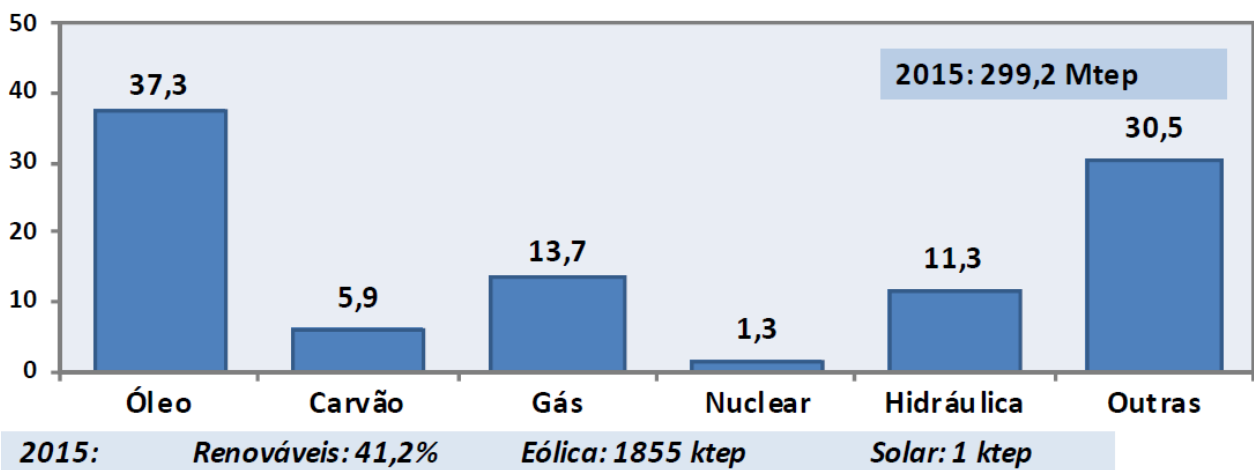


Figura 2 - Matriz energética brasileira em 2015. Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016.

Dos 13.777 Mtep consumidos no mundo, 31,4 % foram de petróleo, 28,1 % de carvão mineral, 21,6 % de gás natural, 4,9 % de energia nuclear, 2,6 % de energia hidráulica e 11,4 % de outras fontes não especificadas. As fontes renováveis somaram 13,8 %, contra o indicador de 41,2 % verificado no Brasil.

Na Figura 3 é mostrada a produção e consumo de petróleo (e derivados) no mundo em 2015. O consumo foi ligeiramente maior do que a produção. O crescimento da produção mundial de petróleo, em 2015, excedeu o crescimento do consumo pelo segundo ano consecutivo. A produção global cresceu em 2,8 milhões de barris por dia (b/d), liderada pelo crescimento de produção no Oriente Médio (+ 1,5 milhões b/d) e América do Norte (+ 0,9 milhões b/d). O consumo global aumentou em 1,9 milhões b/d, aproximadamente o dobro da média em dez anos, conduzido pelo crescimento acima da média dos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD). A região ásia-pacífico foi responsável 74 % do crescimento global com maior contribuição da China (+ 770.000 b/d).

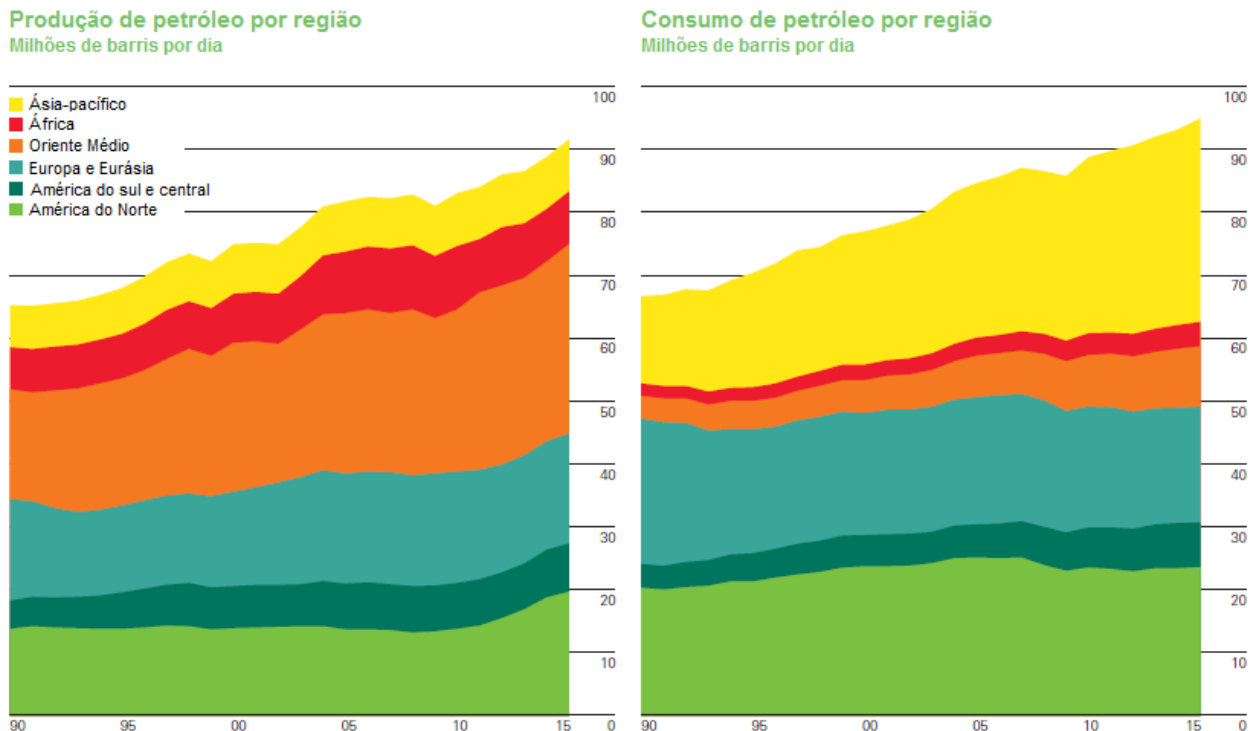


Figura 3 - Produção (esquerda) e consumo (direita) de petróleo por região no mundo em 2015. Fonte: BP GLOBAL, 2016.

Na Figura 4 é exposto um mapa global do consumo per capita de petróleo e derivados no ano de 2015. De posse dos dados do Ministério de Minas e Energia (2016) pode-se correlacionar alguns cenários: (i) países do Golfo Pérsico possuem matrizes energéticas eminentemente fósseis; (ii) países com baixo grau de desenvolvimento têm

matrizes quase totalmente renováveis e (iii) países que são muito dependentes de uma só fonte. A título de exemplo, (i) na Arábia Saudita, petróleo e gás natural respondem por 100 % de suas matrizes energética e elétrica, contribuindo para o consumo per capita elevado ($> 3,0$); (ii) por outro lado, em Moçambique, as fontes renováveis representam 87,4 % da matriz energética e 91,2 % da matriz elétrica, resultando num consumo per capita baixo ($0-0,75$). Essa observação pode estar relacionada ao fato de que em Moçambique, assim como na maioria dos países do continente africano, há o uso preponderante de biomassa (principalmente madeira) em arcaicos fogões a lenha para o preparo de alimentos. Além disso, somente uma pequena parcela da população tem acesso à eletricidade (FILHO, 2015); por último, (iii), na África do Sul, o carvão mineral representa 93 % de sua matriz elétrica. No Paraguai, a energia hidráulica representa 100 % de sua matriz elétrica. No Uzbequistão, o gás natural corresponde a 74,2 % de sua matriz energética. Tais observações justificam o baixo consumo per capita de petróleo observado nesses países ($0-0,75$).

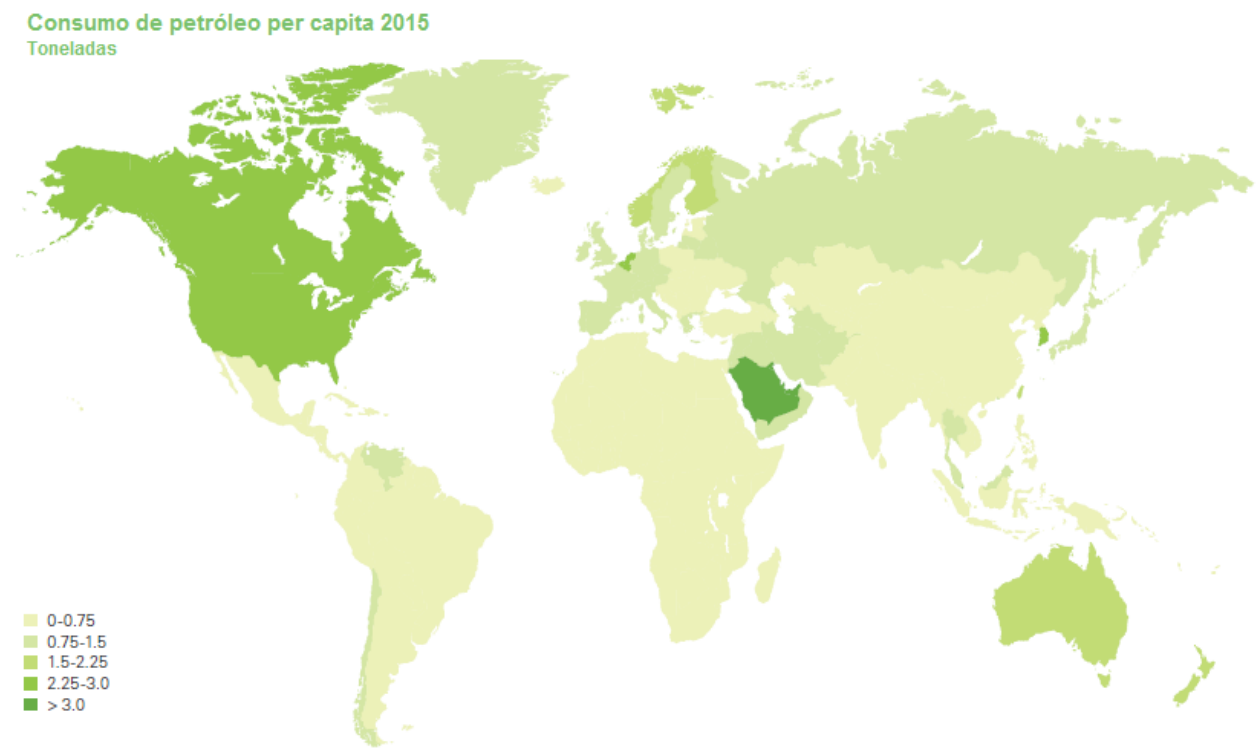


Figura 4 - Mapa esquemático do consumo per capita de petróleo no mundo. Fonte: BP GLOBAL, 2016.

O petróleo, por possuir a maior demanda dentre todas as fontes de energia, tornou-se um formador de preços e objeto político no mercado global. Já causou impactos adversos no crescimento econômico em escala regional e mundial. Por exemplo, as grandes reservas da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) permitiram que o suprimento e preço do petróleo fossem afetados pela coordenação política de doze países que juntos detêm mais de 40 % da produção mundial. Alguns autores criticam o poder de impacto das decisões da OPEP na segurança de mercado, defendendo que conflitos internos estão fadados a desestabilizar o mercado de energia global (GREENE, 2010; WILLIAMS, 2011; BORENSTEIN, 2011).

3.1.2 Classificação do Petróleo

Existem diversos métodos de classificação devido ao interesse comercial nos diferentes tipos de petróleo e também para prover aos operadores de refinarias um bom guia para as condições de processo. Cabe ressaltar que o uso de somente *um* parâmetro, seja grau API ou qualquer outro, é inadequado para classificação de petróleos.

3.1.2.1 Densidade e Grau API

Grau API (também referido como °API) é uma escala arbitrária, criada pelo *American Petroleum Institute* e o *National Bureau of Standards* (OUTLOOK, 2010), que expressa a densidade de petróleos e derivados líquidos. A classificação é dada em quatro categorias de petróleo: leve, médio, pesado e extrapesado, conforme Tabela 1.

Para o cálculo é utilizada a Equação 1:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{DR_{60/60^{\circ}\text{F}}} - 131,5 \quad (1)$$

Em que $DR_{60/60^{\circ}F}$ é a densidade relativa (DR) do produto. Nesse caso a água a 60 °F (aproximadamente 15,6 °C) é a substância de referência nos Estados Unidos.

Tabela 1 - Classificação de petróleos pelo grau API. Fonte: SZKLO e ULLER, 2008, adaptado.

| Classificação | °API |
|--------------------------------|------------------------|
| Petróleo Leve | $API \geq 31,1$ |
| Petróleo Médio | $22,3 \leq API < 31,1$ |
| Petróleo Pesado | $10,0 \leq API < 22,2$ |
| Petróleo Extrapesado ou betume | $< 10,0$ |

A densidade relativa é influenciada pela composição química do petróleo, mas uma correlação quantitativa é difícil de se estabelecer. No entanto, segundo Speight (2000), um acréscimo de compostos aromáticos resulta no aumento da densidade (consequente diminuição no grau API), enquanto que um acréscimo de compostos saturados resulta na diminuição da densidade (aumento do grau API).

3.1.2.2 Composição Química

Parâmetros como cor, cheiro, densidade e viscosidade entre outros, podem variar para petróleos obtidos de diferentes regiões. Embora exista uma grande diversidade, a composição elementar média é encontrada dentro das seguintes faixas: 80 a 90 % de carbono; 10 a 15 % de hidrogênio; 0,06 a 8 % de enxofre; 0,11 a 1,7 % de nitrogênio; 0,10 a 2 % de oxigênio e até 0,3 % de metais (THOMAS, 2004). Em termos moleculares é feita a classificação SARA de classes principais: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

Os hidrocarbonetos saturados, também chamados de parafinas são consideravelmente inertes e podem ser encontrados nas cadeias lineares (parafinas normais), ramificadas (isoparafinas) e cíclicas (naftênicos) (um desenho esquemático é mostrado na Figura 5). Podem possuir até 40 átomos de carbono, variando do estado gasoso (até 4 átomos de carbono), líquido (5 a 16 átomos de carbono) e sólido (acima de 17 átomos de carbono) (SPEIGHT, 2002; FARIAS, 2008).

Geralmente, a proporção de hidrocarbonetos parafínicos diminui com o aumento do ponto de ebulição do respectivo corte. Os petróleos encontrados no Brasil têm sido predominantemente de base parafínica. Por exemplo, a gasolina é composta por cerca de 80 % de constituintes parafínicos, enquanto que nos óleos lubrificantes estes são cerca de 30 % (SIMANZHENKOV e IDEM, 2003).

Os hidrocarbonetos naftênicos, normalmente derivados do ciclopentano e do ciclohexano, são conhecidos assim devido à sua presença no petróleo ocorrer a partir da nafta (WINTER, 2007; RIAZI, 2005). Podem representar até 75 % do total de constituintes no petróleo (SIMANZHEKOV e IDEM, 2003).

Os aromáticos são compostos que apresentam anel aromático e geralmente se apresentam no estado líquido. O tolueno, com apenas um núcleo benzênico, é o composto aromático mais comum no petróleo, seguido pelo xileno e o benzeno (FARIAS, 2008).

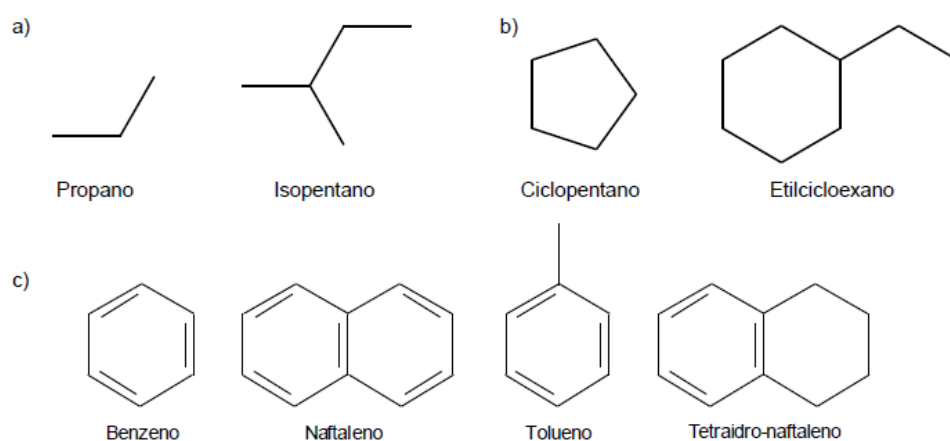


Figura 5 - Exemplos de (a) parafinas e isoparafinas, (b) naftênicos e (c) aromáticos. Fonte: RIAZI, 2005; WINTER, 2007

As resinas e asfaltenos, relatados como compostos polares, possuem heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio que se encontram associados a sistemas aromáticos e naftênicos com 3 ou mais anéis aromáticos (VAZ, 2010). A diferença básica está no fato de que os asfaltenos possuem maior massa molar e não estão dissolvidos no petróleo (como as resinas) e sim dispersos na forma coloidal. Asfaltenos puros são sólidos escuros e não-voláteis; e as resinas puras além de serem líquidos pesados ou

sólidos pastosos, são tão voláteis quanto um hidrocarboneto do mesmo tamanho (THOMAS, 2004).

A composição dos hidrocarbonetos é utilizada para classificação do petróleo em classes, conforme Tabela 2. Essa classificação é de grande importância para o processamento (SILVA, FILHO e RAMALHO, 2007).

Compostos nitrogenados aparecem no óleo cru tanto na forma de heterociclos simples como em estruturas mais complexas (HATCH e MATAR, 2001). A maior proporção é encontrada em cortes cujo ponto de ebulição é superior a 345 °C. Podem ser formados através de combinações em suas estruturas com outros heteroátomos como S ou O, levando a compostos do tipo NO, NS, NOS entre outros (VAZ, 2010).

Tabela 2 - Classes de petróleo em função dos hidrocarbonetos predominantes. Fonte: FARAH, 2012; THOMAS, 2004.

| Classe | Constituinte destaque | Principais características do óleo |
|-------------------------|--|---|
| Parafínica | 75 % ou mais de parafinas | São óleos leves (densidade inferior a 0,85 g/cm ³) e geralmente de baixa viscosidade. Apresentam teor de resinas e asfaltenos inferior a 10 %. Incluem a maior parte dos óleos produzidos no nordeste brasileiro. |
| Parafínico-naftênica | 50 - 70 % de parafinas, > 20 % de naftênicos | De viscosidade e densidade moderadas, apresentam teor de resinas e asfaltenos geralmente entre 5 e 15 % e baixo teor de enxofre (< 1 %). Incluem a maior parte dos óleos produzidos na Bacia de Campos (Brasil). |
| Naftênica | > 70 % de naftênicos | Originam-se da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafino-naftênicos; baixo teor de enxofre. Pouco representativos em relação ao volume total de petróleo. |
| Aromática intermediária | > 50 % de hidrocarbonetos aromáticos | São óleos pesados (densidade superior a 0,85) contendo de 10 a 30 % de asfaltenos; enxofre acima de 1 %. Encontrados principalmente no Oriente Médio e Venezuela. |
| Aromático-naftênica | > 35 % de naftênicos | Originam-se de processos de degradação de óleos parafínicos e parafino-naftênicos; podem conter mais do que 25 % de resinas e asfaltenos e teor de enxofre entre 0,4 e 1 %. Encontrados principalmente na África Ocidental. |
| Aromático-asfáltica | > 35 % de asfaltenos e resinas | Também oriundos de processos de biodegradação gerando óleos pesados e viscosos; enxofre variando entre 1 e 9 %. Encontrados principalmente no Canadá ocidental, Venezuela e Sul da França. |

De maneira geral, os compostos de enxofre estão presentes em todos os petróleos e, na maioria das vezes, assume-se a tendência que, quanto maior a densidade

do petróleo (e conseqüentemente menor °API), maior o seu teor de enxofre (MELLO, 2007). O teor de enxofre varia de acordo com a maturação do petróleo. Poços mais recentes são normalmente mais ricos em enxofre, tendo o teor de enxofre total gradativamente diminuído devido à degradação de compostos sulfurados instáveis, principalmente os não-tiofênicos (SCHULZ et al., 1999). Óleos cujo teor de enxofre é menor do que 1 % (m/m) são referenciados como “doce” enquanto aqueles com mais de 1 % (m/m) são chamados de “azedo” (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010). Normalmente estruturas que contêm enxofre apresentam combinações com outros heteroátomos como N ou O, levando a compostos do tipo SO, NS, NOS entre outros (VAZ, 2010).

Por último, compostos contendo oxigênio em sua estrutura podem ocorrer de várias formas no óleo, incluindo os ácidos, fenóis, cresóis, cetonas e ésteres. São responsáveis por algumas propriedades como acidez, odor e formação de depósitos (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010). Entre esses compostos, os ácidos naftênicos e derivados naftênicos aromáticos são os tipos de compostos oxigenados mais abundantes no óleo. Juntamente com outras espécies, são responsáveis pela corrosão naftênica, depósito de naftenatos e outros fatores que prejudicam as etapas de exploração e produção bem como o refino do petróleo. (VAZ, 2010).

3.1.2.3 Número de Acidez Total

Outra classificação comum está relacionada ao número de acidez total (NAT), definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) como a quantidade de base, expresso em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os componentes ácidos em 1 grama de óleo (ASTM D664-11).

Fuhr e outros (2007) citam que o NAT é basicamente uma medida de todos os componentes ácidos, incluindo os ácidos naftênicos e compostos de enxofre. A indústria petrolífera normalmente tem utilizado a análise de NAT de um óleo como uma medida de sua corrosividade, embora isso não tenha sido comprovado. Historicamente, petróleos

com baixo NAT foram considerados "seguros" para o processamento nas refinarias, enquanto aqueles com NAT acima dos limites arbitrários têm sido desprezados pelo mercado. Altos valores de NAT resultam em preços com descontos, geralmente óleos pesados com densidade entre 900 e 1000 kg/m³.

Os valores de NAT no intervalo de 0,1 a 3,5 mg KOH/g são comuns, mas em situações particularmente graves foram encontrados valores de NAT superiores a 10 mg KOH/g para as frações de petróleo (KANE e CAYARD, 2002).

Óleos brutos com valores de NAT superiores a 0,5 mg KOH/g e suas frações destiladas com valores de NAT acima de 1,5 mg KOH/g têm sido considerados corrosivos (DETTMAN, LI e LUO, 2009), entretanto, a experiência comercial revela que, embora este teste possa ser suficiente para fornecer uma indicação se um dado óleo pode ser corrosivo ou não, é um pobre indicador quantitativo da gravidade esperada de corrosão. Foi observado que óleos brutos com valores bastante baixos de NAT eram comparáveis no comportamento corrosivo com outros óleos com altos valores de NAT, enquanto outros petróleos com altos valores de NAT têm sido menos corrosivos (LAREDO et. al., 2004).

3.1.3 Principais Propriedades de Transporte

3.1.3.1 Ponto de fluidez

O ponto de fluidez é definido como a menor temperatura na qual o óleo não flui sob a ação gravitacional (SPEIGHT, 2014). É uma importante propriedade avaliada na etapa de produção e quando se encontra acima da temperatura ambiente é indício da presença elevada de hidrocarbonetos parafínicos de cadeias longas, logo constitui um indicativo da parafinicidade de petróleos (FARAH, 2012). Os petróleos pesados são exceção, pois possuem valores elevados do ponto de fluidez devido à predominância de

asfaltenos e resinas. Pontos de fluidez baixos ou negativos estão relacionados com a presença elevada de hidrocarbonetos aromáticos (SPEIGHT, 2014).

O ponto de fluidez também pode ser usado para complementar outras medidas de comportamento do fluxo do óleo a baixas temperaturas. Por exemplo, é utilizado para se conhecer a temperatura ideal a fim de se evitar a formação de depósitos de asfaltenos ou parafinas (SPEIGHT, 2002).

3.1.3.2 Viscosidade

A viscosidade é a principal propriedade física utilizada para descrever a resistência de um líquido ao fluxo. Ela é uma importante propriedade a ser determinada no petróleo e derivados. A medição desta propriedade reológica possibilita fazer a previsão do comportamento de escoamento do óleo durante a etapa de extração no reservatório, assim como o dimensionamento dos equipamentos e o planejamento das condições relacionadas às atividades de transferência e processamento (HASAN, GHANNAM e ESMAIL, 2010; ASHRAFIZADEH, MOTAEI e HOSHYARGAR, 2012; KELESOGLU, PETERSEN e SJOBLUM, 2012; MERIEM-BENZIANE et al., 2012). A viscosidade pode ser afetada pela natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, pelo tempo e pelo campo elétrico (MACHADO, 2002).

Segundo Machado (2002), quando se eleva a temperatura de um óleo mineral em 1 °C, há uma redução da viscosidade em 10%. É importante destacar que o aumento da temperatura provoca uma redução da viscosidade dos líquidos, enquanto que, em gases, a viscosidade aumenta. Logo, ao se fazer testes para se determinar a viscosidade, a temperatura deve ser mantida constante por meio de algum banho de líquido em fluxo ou através de uma célula de controle de temperatura.

3.1.4 Emulsões

Emulsões compreendem uma mistura de petróleo e água em que uma das fases, a fase dispersa, ocorre como gotas dispersas dentro da outra, a fase contínua. Encontram-se estabilizadas pela ação de agentes emulsificantes (tensoativos naturais encontrados no petróleo: asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, dentre outros) (SCHRAMM, 1992; RAMALHO, 2002). Água e petróleo não estão, em geral, emulsionados em condições de reservatório, a formação da emulsão é consequência do bombeamento, transporte e expansão dos fluidos produzidos (SILVA, FILHO e RAMALHO, 2007). O tamanho típico das gotículas da fase dispersa em uma emulsão (ou mais propriamente, dispersão) de água em petróleo nas refinarias está entre 1-30 μm . Dois tipos de emulsões são prontamente distinguíveis, óleo-disperso-em-água (O/A) e água-dispersa-em-óleo (A/O). Entretanto, a caracterização de emulsões não é tão simples e não é incomum encontrar múltiplas emulsões, O/A/O, A/O/A e até tipos mais complexos (SJÖBLOM, 1996; SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

A presença de água no petróleo é indesejável por dois motivos: primeiro, porque é uma impureza sem valor e, segundo, porque a água contém sais inorgânicos, tais como: cloretos, sulfatos, carbonatos de sódio, cálcio e magnésio, os quais provocam corrosões tanto nas instalações quanto no transporte para a refinaria. A separação dessa mistura é realizada em dois tipos de operações: a dessalgação e a desidratação (SILVA, 2004).

Diferentes processos são utilizados para realizar a quebra das emulsões e a separação da água e sal: decantação por gravidade, tratamento por calor e pressão, tratamento químico, tratamento eletrostático e centrifugação (ASKE, KALLEVIK e SJÖBLOM, 2002; RAMALHO, 2002; THOMAS, 2004; COUTINHO, 2005). Somente após essa separação o petróleo segue para o refino.

3.1.5 Refino

Em geral, uma vez refinado, o petróleo gera três grupos básicos de derivados obtidos pela quebra em cortes ou frações, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Faixas de ebulição médias para frações do petróleo. Por conveniência, as faixas de ebulição foram convertidas para 5 °C mais próximo. Fonte: SPEIGHT, 2014, modificado.

| Fração | Fração | Faixa de ebulição (°C) |
|---------------------------|-------------------|------------------------|
| Destilados leves | Nafta leve | -1 a 150 |
| | Gasolina | -1 a 180 |
| Destilados intermediários | Nafta pesada | 150 – 205 |
| | Querosene | 205 – 260 |
| | Gasóleo leve | 260 – 315 |
| Destilados pesados | Gasóleo pesado | 315 – 425 |
| | Óleo lubrificante | > 400 |
| | Gasóleo de vácuo | 425 – 600 |
| | Resíduo | > 510 |

Os cortes de nafta leve e gasolina formam os *destilados leves* e são, geralmente, mais valiosos do que as frações de alto ponto de ebulição. Geram gás liquefeito do petróleo (GLP), nafta, combustível de aviação, combustível de motor e matérias primas para a indústria petroquímica. O corte nafta, precursor da gasolina e solventes, é extraído tanto dos destilados leves quanto dos intermediários e também é utilizado como matéria prima para indústria petroquímica. Os *destilados intermediários* referem-se a derivados produzidos a partir de frações com faixa de ebulição intermediária (nafta pesada, querosene e gasóleo leve) e incluem querosene comercial comum, QAV, diesel, óleo combustível destilado, gasóleo leve, alguns destilados de cera e óleos lubrificantes de baixo ponto de ebulição. Os demais derivados são os *destilados pesados* que incluem óleos lubrificantes, gasóleo e resíduo (a fração não volátil do petróleo). A partir do resíduo é possível produzir óleos lubrificantes pesados e ceras, mas é comumente empregado para produção de asfalto. As faixas das frações leves, intermediárias e pesadas podem variar significativamente de um petróleo para outro. Conforme a faixa de ebulição aumenta para as frações: há um decréscimo concomitante na quantidade de hidrocarbonetos saturados e aumento de aromáticos, resinas e asfaltenos (SPEIGHT, 2014).

3.2 Propriedades Elétricas

3.2.1 Constante Dielétrica

Um dielétrico é um material no qual um campo elétrico não nulo pode existir e possui a capacidade de ser polarizado (TAREEV, 1979). As propriedades elétricas de um material dielétrico são normalmente descritas em termos da constante dielétrica que é sensível à temperatura. Para grande parte dos materiais, a constante dielétrica independe da força do campo elétrico para uma ampla faixa de valores. Entretanto, se o campo é alternado, a grandeza dependerá da frequência (FRÖHLICH, 1968).

Michael Faraday estudou os efeitos da presença de um dielétrico entre as superfícies de capacitores e observou que a capacitância aumentava por um fator K , adimensional, característico de cada material (TIPLER, 1990). Esse fator recebeu o nome de *constante dielétrica* (*permissividade relativa* ou ainda *permitividade relativa*). A permitividade de cada material (ϵ) é determinada em relação à permitividade do vácuo ϵ_0 , conforme Equação 2:

$$\epsilon = K. \epsilon_0 \quad (2)$$

Em que ϵ_0 é igual a $8,85418782 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$. Daí o nome permitividade relativa (HALLIDAY e RESNICK, 1984). De acordo com Callister (2007) para um capacitor de placas planas idênticas com área A (m^2), espaçados por uma distância D (m), a permissividade elétrica pode ser relacionada com a capacitância C , medida em Farad (F), conforme Equação 3:

$$C = \epsilon \frac{A}{D} = K. \epsilon_0 \frac{A}{D} \quad (3)$$

Os materiais dielétricos podem ser polares ou apolares. Ambos possuem o somatório de cargas nula pois o número total de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Porém, em moléculas polares, a distribuição de cargas positivas e negativas é diferente. O centro de cargas positivas está separado do centro de cargas negativas por uma dada distância molecular formando um dipolo elétrico permanente. As moléculas do dielétrico de um capacitor sofrem efeito do campo elétrico. Na Figura 6a é mostrado um desenho esquemático de moléculas polares na ausência de um campo elétrico em que os dipolos estão orientados ao acaso. Na Figura 6b as moléculas estão sob ação de um campo elétrico e, nesse caso, os dipolos tendem a alinhar-se na direção do campo externo. A orientação não é perfeita, pois as moléculas possuem agitação térmica. Logo, no caso de moléculas polares, a orientação dos dipolos sob ação de um campo elétrico externo depende da temperatura. Quanto maior a temperatura, menor é o alinhamento dos dipolos. No caso de moléculas apolares, essa dependência não é tão pronunciada (HILL et al., 1969).

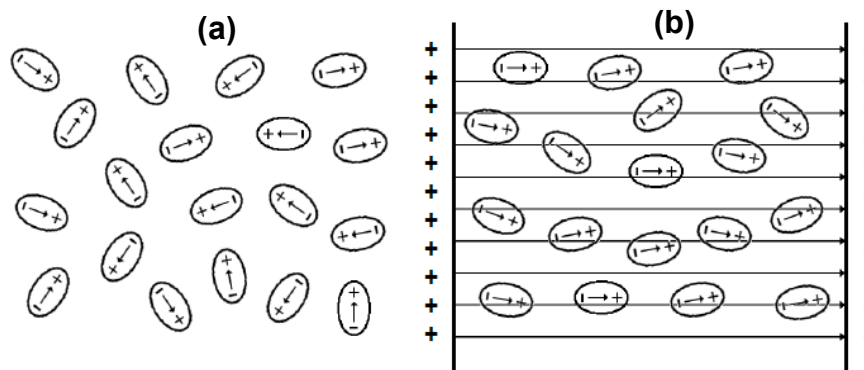


Figura 6 - Desenho esquemático de moléculas polares: (a) na ausência de campo elétrico externo com orientação aleatória e (b) sob efeito do campo elétrico os dipolos tendem a alinhar-se na direção do campo. Fonte: TIPLER, 1990, modificada.

Segundo Hill e outros (1969) um dielétrico polar possui dois tipos de dipolo: induzido e permanente. Assim, sua constante dielétrica ϵ , conseqüentemente, a sua permissividade é mais alta se comparada a dielétricos apolares.

3.2.2 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é definida pela habilidade de um material conduzir corrente elétrica. Corrente elétrica é o movimento de elétrons carregados negativamente ou o movimento dos elétrons em direção ao fluxo de carga elétrica positiva (LOWRIE, 1997). Nos metais, os portadores de carga são os elétrons livres, que podem se mover através do meio. Em soluções aquosas, os portadores de cargas são os íons que resultaram da dissociação de compostos. Essas substâncias (chamados eletrólitos) são componentes-chave para conduzir eletricidade em soluções eletrolíticas ou aquosas (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002). Geralmente predomina a condução por um ou outro carregador, mas em alguns materiais inorgânicos observa-se a condução elétrica e iônica simultaneamente (SANTOS, 2003).

Quando dois eletrodos são imersos em uma solução e um potencial elétrico é aplicado entre eles, será produzida uma corrente elétrica no circuito externo que conecta os dois eletrodos. Quando não há eletrólise da solução, a magnitude da corrente observada geralmente obedece a Lei de Ohm (Equação 4) (COURY, 1999):

$$E = i \cdot R \quad (4)$$

Onde E é o potencial aplicado, em volt (V), i é a corrente medida em ampère (A), e R é a resistência elétrica (Ω) da solução entre os eletrodos, medida em ohm. O recíproco da resistência da solução é chamado de condutância (S), expressa em Siemens (S ou $1/\Omega$), no S.I., ou *mho* (que é “ohm” ao contrário). A condutância de uma solução está relacionada com a distância D (m) entre os eletrodos e a área superficial A (m^2) de cada eletrodo, assim como a concentração de iônica. Esses parâmetros são relacionados pela Equação 5 (SHUGAR, 1990):

$$S = \frac{1}{R} = \sigma \cdot \frac{A}{D} \quad (5)$$

Em que σ é a condutividade elétrica (medida em S/m no S.I.) e contém toda a informação química disponível sobre a medida (por exemplo, a concentração e mobilidade dos íons presentes). A razão D/A (Equação 6) é uma constante particular para o arranjo de eletrodos idênticos em paralelo, referida como constante da célula, κ (ATKINS, 1986). Assim a Equação 5 pode ser reescrita para a Equação 6:

$$\sigma = S \cdot \kappa = \frac{D}{R \cdot A} \quad (6)$$

A condutividade elétrica é uma propriedade intrínseca da solução, ao invés de uma propriedade da célula utilizada. É importante ressaltar que a condutividade elétrica fornece mais informações do que a simples concentração de íons. Por exemplo, a condutividade elétrica para uma solução de HCl 1 M (1 mol/L) será diferente do que outra solução de KCl 1 M. De acordo com Bard (1980) esse fato é o resultado da mobilidade dos prótons (H^+) ser maior do que a dos íons potássio (K^+). No caso ideal, a mobilidade (u_i , com unidades de $m^2/(s \cdot V)$) de um íon é dependente do módulo da carga do íon ($|z_i|$), do raio solvatado (r_i , em metros), da viscosidade (μ , em $(N/m^2) \cdot s$) do solvente e da constante elementar de carga (e , igual a $1,60217653 \cdot 10^{-19} C$), conforme Equação 7:

$$u_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\mu r_i} \quad (7)$$

A condutividade pode ser então escrita em termos da mobilidade para todos os íons presentes (Bard, 1980), como mostrado na Equação 8:

$$\sigma = F \sum_i |Z_i| u_i C_i = F \sum_i |Z_i| \frac{|Z_i|e}{6\pi\mu r_i} C_i \quad (8)$$

Onde F é a constante de Faraday (96,485 C/mol) e C_i é a concentração do íon “i” em mol/cm³. A importância da Equação 8 está no fato de que é mostrada a identidade (carga e mobilidade) de todos os íons presentes no meio, assim como sua concentração.

3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) ou apenas espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica eletroquímica que pode ser utilizada para caracterizar as propriedades elétricas de materiais. Pode ser usada, principalmente, para investigar a dinâmica de ligação de cargas nas regiões interfaciais de eletrodos condutores, com a carga móvel no volume de materiais sólidos (por exemplo, semicondutores e dielétricos) ou líquidos (por exemplo, misturas iônicas e eletrólitos fracos) (MACDONALD, 1992; BARSOUKOV e MACDONALD, 2005; MACDONALD, 2006; ORAZEM e TRIBOLLET, 2008). A técnica possui aplicações diversas, tais como: investigação de mecanismos em reações eletroquímicas (GABRIELLI, 1980), medidas de propriedades dielétricas (ALEXE-IONESCU et al., 2010) e de transporte em materiais (SIDEBOTTOM, 2009), estudo de biossensores (LISDAT e SCHÄFER, 2008) e de células de combustível (MUELLER e URBAN, 1998); análise de filmes anodizantes e de inibidores de corrosão (AMIRUDIN e THIENY, 1995). Dentre as vantagens da EI, pode-se destacar: (i) a técnica não é destrutiva; (ii) a existência de equipamentos sofisticados e controlados por computador permite a automatização dos experimentos; (iii) formas aproximadas (geralmente lineares) para as equações matemáticas relevantes podem ser utilizadas, uma vez que a perturbação imposta ao sistema é pequena devido ao uso de sinais elétricos de baixa amplitude.

A técnica de EI consiste, essencialmente, na determinação da impedância de um dado sistema. De acordo com Alexander e Sadiku (2006) e Nussenzveig (2007) essa impedância, do ponto de vista da teoria dos circuitos elétricos é o resultado da ação conjunta de resistências e reatâncias (capacitivas e indutivas), quando o sistema é submetido a uma corrente ou um potencial elétrico variável no tempo. Essa resposta em

impedância contém informações sobre o sistema analisado, de modo que os parâmetros derivados da técnica se situem em duas categorias: uma com parâmetros pertinentes ao material em si (condutividade, constante dielétrica, mobilidade das partículas e concentração de equilíbrio de cargas; e a outra com parâmetros relacionados à interface entre o material e o eletrodo (dentre elas, a capacitância da região interfacial, o coeficiente de difusão, a injeção e o acúmulo de cargas).

Os dados experimentais são interpretados em termos de modelos teóricos em três grandes classes (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005):

1. **Modelos microscópicos** ou descrições atomísticas: procuram correlacionar as propriedades e os comportamentos observados com mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou em suas interfaces (BIANCHI et al., 1999; GOZZI et al., 2006);
2. **Modelos difusivos**: o transporte de espécies móveis nesses modelos, cujo eletrodo e volume do eletrólito são considerados como meios contínuos, é descrito por equações diferenciais e a transferência de cargas através das interfaces obedece a leis de taxa de reação, servindo como condições de contorno para essas equações (BARBERO e EVANGELISTA, 2006; MACDONALD, 2010);
3. **Modelos com CEE** (circuitos elétricos equivalentes): os circuitos hipotéticos, constituídos por elementos passivos com propriedades elétricas bem definidas, são usados para descrever a resposta em impedância do sistema em um dado intervalo de frequências (FREIRE et al., 2010; MEIER, KARG e RIESS, 1997).

De acordo com Boukamp (1986) as técnicas de regressão não-linear com variáveis complexas, baseadas no uso de circuitos equivalentes, tornaram-se o método predominante para a interpretação de dados de impedância. Entretanto, alguns circuitos são análogos para dois ou mais sistemas e, por isso, as informações que eles podem fornecer sobre os processos físicos envolvidos é muito limitada, mesmo quando esses circuitos reproduzem com fidelidade as propriedades observadas. Por outro lado, com os modelos físicos (microscópicos ou difusivos), é possível reproduzir o fenômeno de

interesse e também descrever os processos físicos e eletroquímicos que ocorrem no sistema. No que diz respeito à formulação matemática, os modelos físicos são mais complexos que os modelos com CEE, por utilizarem fenômenos e conceitos de diversas áreas como a físico-química e a teoria de circuitos, por exemplo.

Em relação ao conceito de impedância, quando passamos de um circuito DC (corrente contínua – do inglês *direct current*) para um circuito AC (corrente alternada – do inglês *alternate current*), a noção de “resistência” como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser estendida pois, além dos resistores, capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de uma corrente alternada. As resistências que estes elementos opõem à corrente alternada são denominadas resistências reativas ou reatâncias. Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que numa resistência a energia é dissipada unicamente na forma de calor enquanto que numa reatância a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos ou magnéticos sem que haja perdas por calor. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância (ALEXANDER e SADIKU, 2006; NUSSENZVEIG, 2007). Na Figura 7 são mostrados três elementos básicos de circuitos em que R representa um resistor, L um indutor e C um capacitor. Supondo que a corrente que flui através deles seja do tipo $i = I \cos \omega t$, onde i é o valor da corrente num instante t qualquer, I é a amplitude do sinal (ou valor máximo da corrente) e ω é a frequência angular constante; as tensões instantâneas v_R , v_L e v_C em R, L e C são dadas respectivamente pelas Equações 9, 10 e 11:

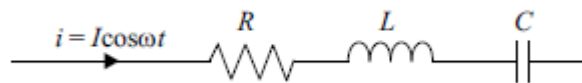


Figura 7 – Desenho esquemático de uma corrente elétrica do tipo senoidal fluindo através do circuito RLC em série. Fonte: BARSOUKOV e MACDONALD, 2005, modificada.

$$v_R = Ri = RI \cos \omega t \quad (9)$$

$$v_L = L \frac{di}{dt} = -\omega LI \sin \omega t = \omega LI \cos \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (10)$$

$$v_C = \frac{q}{C} = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \sin \omega t = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (11)$$

Onde, na Equação 11, foi utilizada a relação $q = \int i dt$, sendo q a carga armazenada no capacitor C . Estas equações revelam que a tensão v_R está em fase com a corrente e que, em relação à corrente, v_L está adiantada de $\pi/2$ enquanto que v_C está atrasada de $\pi/2$. Os coeficientes RI , ωLI e $(1/\omega C)$ têm dimensão de volt (V) e representam as amplitudes das tensões em R, L e C, respectivamente. Usando V_R , V_L e V_C para representá-las em um dado período de tempo, resulta $V_R = RI$, $V_L = (\omega L) I$ e $V_C = (1/\omega C) I$. Isto mostra que, para ω constante, existe uma relação de proporcionalidade entre tensão e corrente máximas em cada elemento. Fazendo $\omega L = X_L$ e $(1/\omega C) = X_C$, as duas últimas relações podem ser reescritas como $V_L = X_L I$ e $V_C = X_C I$, que são expressões análogas à lei de Ohm. Tanto X_L como X_C são dadas em ohms e medem, numa certa frequência, a resistência à corrente alternada (impedância) oferecida pelo indutor e pelo capacitor, respectivamente. A grandeza X_L é denominada reatância indutiva e X_C , reatância capacitiva (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

Calculando-se a tensão instantânea total v dada pela soma algébrica $v_R + v_L + v_C$, a partir das Equações 9, 10 e 11, resulta a Equação 12:

$$v = RI \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L\right) I \sin \omega t \quad (12)$$

Rearranjando esta equação, lembrando que uma relação trigonométrica do tipo $a \cos x + b \sin x$ pode ser expressa na forma $A \cos(x + \phi)$, com $A = \sqrt{a^2 + b^2}$ e $\text{tg } \phi = -b/a$, podemos reescrever a Equação 12 como combinação das Equações 13, 14 e 15:

$$v = V \cos(\omega t + \phi) \quad (13)$$

Em que:

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} = I \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (14)$$

$$\phi = \arctan \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R} = \operatorname{arctg} \frac{X_L - X_C}{R} \quad (15)$$

O radical na Equação 14, normalmente representado pela letra Z, é definido como a impedância dos 3 elementos em série, na Figura 7. Utilizando o símbolo Z pode-se reescrever a Equação 14, resultando na Equação 16 (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005):

$$V = ZI \quad (16)$$

Que é uma expressão formalmente idêntica à Lei de Ohm, com a impedância Z (Equação 17) desempenhando a mesma função da resistência equivalente num circuito DC. Ela nos mostra que existe também uma relação de proporcionalidade entre o valor máximo da tensão total (V) e o valor máximo da corrente (I). A Equação 17 fornece a impedância somente para elementos em série, no entanto, usando a Equação 16, podemos definir a impedância de um circuito mais complexo como a razão entre tensão total e corrente máxima (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (17)$$

3.3.1 Representação Vetorial para Elementos em Série

Na Equação 17, a impedância dos três elementos da Figura 6 pode ser imaginada como a hipotenusa de um triângulo retângulo, cujos lados medem R e $(X_L - X_C)$, ou como o vetor resultante de dois vetores perpendiculares entre si cujos módulos medem R e

$(X_L - X_C)$, como mostrado na Figura 8; o ângulo φ , representa a defasagem entre a tensão total e a corrente máxima (CHINAGLIA et al., 2008).

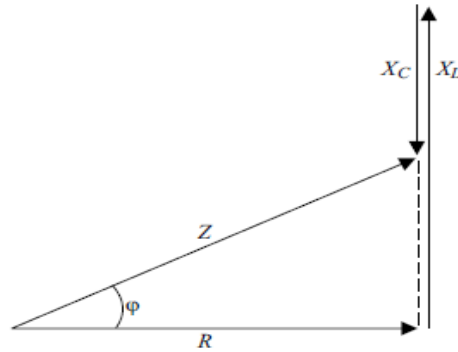


Figura 8 - Representação vetorial da impedância Z para R , L e C em série. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008).

A representação vetorial estende-se também para as amplitudes das tensões, pois da Equação 14, resulta $V = I\sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} = \sqrt{(RI)^2 + (X_L I - X_C I)^2} = \sqrt{V_R^2 + (V_L - V_C)^2}$. O diagrama das tensões é, portanto, semelhante ao da Figura 8. Se esse diagrama for posto a girar com velocidade angular ω , as projeções dos vetores de módulo V_R , V_L , V_C e V sobre o eixo horizontal fornecerão os valores instantâneos v_R , v_L , v_C e v dados, respectivamente, pelas Equações 9, 10, 11 e 13. Na Figura 9, denominada por alguns autores como diagrama de fasores (BENNET, 1986; SEARS, ZEMANSKY e YOUNG, 1991; HALLIDAY e RESNICK, 1996), o vetor de módulo I representa a corrente através dos três elementos em série. Ele foi desenhado na mesma direção do vetor de módulo V_R porque, segundo a Equação 9, tensão e corrente num resistor estão sempre em fase; a corrente instantânea $i = I \cos \omega t$ é dada pela sua projeção sobre o eixo horizontal.

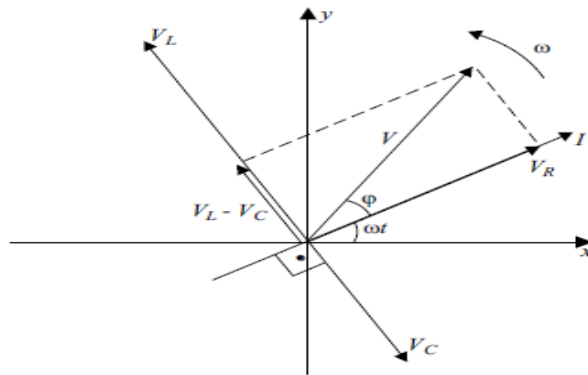


Figura 9 - Diagrama de fasores para R, L, e C em série no caso de $V_L > V_C$. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008).

Os vetores representados nas Figuras 8 e 9 não devem ser identificados como os vetores tratados em textos de análise vetorial, uma vez que as grandezas consideradas nessas figuras não têm a mesma natureza das grandezas vetoriais que aparecem em mecânica ou eletromagnetismo. Por essa razão, em vez de utilizar o termo vetor, alguns autores preferem, nestes casos, empregar termos como fasores, fasores girantes ou ainda vetores de Fresnel (SCOTT, 1960; BRUHAT, 1959).

3.3.2 Representação Vetorial para Elementos em Paralelo

A representação vetorial se presta também para analisar circuitos com elementos em paralelo. Para ilustrar esse fato, considere o caso simples de um resistor e um capacitor em paralelo alimentados por uma tensão comum do tipo $v = V \cos \omega t$. As correntes instantâneas i_R e i_C através do resistor e do capacitor são dadas, respectivamente, pela Equações 18 e 19:

$$i_R = \frac{v}{R} = \frac{V}{R} \cos \omega t = I_R \cos \omega t \quad (18)$$

$$\begin{aligned}
 i_C &= \frac{dq}{dt} = C \frac{dv}{dt} = -\omega CV \operatorname{sen} \omega t = -\frac{V}{X_C} \operatorname{sen} \omega t \\
 &= I_C \cos(\omega t + \pi/2)
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

A corrente total instantânea $i = i_R + i_C$ é, portanto, $i = I_R \cos \omega t - I_C \operatorname{sen} \omega t$, ou com manipulação matemática, igual à Equação 20:

$$i = I \cos(\omega t + \phi) \tag{20}$$

Onde

$$I = \sqrt{I_R^2 + I_C^2} \tag{21}$$

E $\phi = \arctan I_C/I_R$, semelhante à manipulação efetuada para obtenção das Equações 13, 14 e 15. Disto se conclui que a corrente total pode ser imaginada como o vetor resultante de dois vetores de módulos respectivamente iguais a I_R e I_C e perpendiculares entre si, conforme Figura 10. Se esses vetores forem postos a girar com velocidade angular ω , as projeções dos vetores de módulos I_R , I_C e I sobre o eixo horizontal fornecerão os valores instantâneos i_R , i_C e i dados respectivamente pelas Equações 18, 19 e 20. O ângulo ϕ entre I_R e I representa a defasagem entre a corrente i e a tensão v , que, de acordo com a Equação 20, está em fase com i_R (CHINAGLIA et al., 2008).

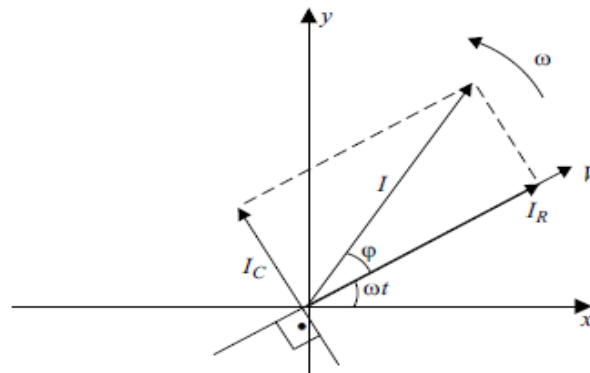


Figura 10 - Diagrama de fasores para R e C em paralelo. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008).

Reescrevendo a Equação 21 na forma $I^2 = I_R^2 + I_C^2$ e dividindo ambos os membros da equação por V^2 , resulta:

$$\left(\frac{1}{Z}\right)^2 = \left(\frac{1}{R}\right)^2 + \left(\frac{1}{X_C}\right)^2 \quad (22)$$

Em vista disso, podemos representar o inverso da impedância, conhecido como admitância, Y , como a hipotenusa de um triângulo retângulo, cujos lados medem $1/R$ e $1/X_C$ siemens (ou ohm^{-1}) (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

3.3.3 Representação por Vetores do Plano Complexo

A representação vetorial de grandezas como aquelas que aparecem nas Figuras 8 a 10 é análoga à representação geométrica de um número complexo no plano complexo. Usando a relação de Euler, $\exp j\omega t = \cos \omega t + j \text{sen } \omega t$ onde $j^2 = -1$, podemos substituir as funções cosseno ou seno por funções exponenciais complexas, desde que ao final dos cálculos se tome somente a parte real ou imaginária do resultado, de acordo com a conveniência (CHINAGLIA et al., 2008).

A corrente $i = I \cos \omega t$, por exemplo, pode ser substituída por $i^* = I \exp j\omega t$. Procedendo assim, quantidades tais como di/dt ou $q = \int i dt$ transformar-se-ão em $di^*/dt = j\omega I \exp j\omega t$ e $q^* = (1/j\omega)I \exp j\omega t$. Desta forma, a tensão aplicada nos três elementos da Figura 7, $v = Ri + L di/dt + q/C$, pode ser substituída pela Equação 23 ou Equação 24 (uma vez que $i^* = I \exp j\omega t$) (CHINAGLIA et al., 2008):

$$v^* = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) I \exp j\omega t \quad (23)$$

$$v^* = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) i^* \quad (24)$$

Tomando a parte real de v^* , obtemos a tensão instantânea total v , pois foi suposto inicialmente que a corrente é do tipo $i = I \cos \omega t$. Para isso, deve-se desenvolver primeiramente o produto no segundo membro da Equação 23, levando em conta que $\exp j\omega t = \cos \omega t + j \sin \omega t$. Separando a parte real (Re) do resultado, podemos mostrar então que $\text{Re}(v^*) = v = RI \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right) I \sin \omega t$, que é uma expressão idêntica àquela obtida na Equação 12.

A importância da Equação 23 reside no fato dela mostrar: (i) que se pode representar as reatâncias indutiva e capacitiva por quantidades complexas e (ii) que estas quantidades podem ser adicionadas por uma regra análoga àquela usada para adicionar resistências em série, quando o indutor e o capacitor estiverem em série, o que simplifica enormemente os cálculos (BLEANEY, 1987).

A fase da tensão, que, em relação à corrente, está adiantada de $\pi/2$ no indutor e atrasada de $\pi/2$ no capacitor, é garantida pela presença do operador j . Isto porque um vetor do plano complexo ao ser multiplicado por j gira de $\pi/2$ no sentido anti-horário, e ao ser multiplicado por $-j$, gira de $\pi/2$ no sentido horário, mantendo o seu módulo (BLEANEY, 1987). De fato:

$$v_L^* = j\omega Li^* = \omega LI (\exp j\pi/2) \times (\exp j\omega t) = \omega LI \exp j(\omega t + \pi/2)$$

E

$$v_C^* = \frac{1}{j\omega C} i^* = \frac{-j}{\omega C} i^* = \frac{1}{\omega C} I [e^{-j\pi/2} \times e^{j\omega t}] = \left(\frac{1}{\omega C} \right) I e^{j(\omega t - \pi/2)}$$

Se, como de costume, quantidades reais forem representadas por vetores paralelos ao eixo x e quantidades imaginárias por vetores paralelos ao eixo y , a impedância complexa será representada por um vetor de módulo Z idêntico aquele

mostrado na Figura 8, e cujo argumento será igual ao ângulo de fase φ . Pode-se chegar à mesma conclusão, avaliando a Equação 23. O fator entre parênteses naquela equação é uma quantidade complexa com dimensão de resistência, que é definido como impedância complexa e representado por Z^* . Assim, pode-se chegar à Equação 25:

$$\begin{aligned} Z^* &= R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) \\ &= R + j(X_L - X_C) = Z \exp j\phi \end{aligned} \quad (25)$$

Onde $Z = |Z^*| = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$ e $\text{tg } \phi = \frac{X_L - X_C}{R}$, resultados já obtidos anteriormente (Equações 15 e 17). Usando a impedância complexa Z^* , a Equação 24 pode ser reescrita como a Equação 26:

$$v^* = Z^* i^* = Z \exp j\phi \times I \exp j\omega t = ZI \exp j(\omega t + \phi) \quad (26)$$

A parte real da Equação 26 é $v = ZI \cos(\omega t + \phi) = V \cos(\omega t + \phi)$, como a Equação 13. Estendendo-se o tratamento desenvolvido acima, pode-se mostrar que a impedância resultante Z^* de um circuito contendo várias impedâncias em série, $Z_1^*, Z_2^*, \dots, Z_n^*$ é dada por (BLEANEY, 1987):

$$Z^* = Z_1^* + Z_2^* + \dots + Z_n^* \quad (27)$$

A fórmula correspondente para impedâncias em paralelo (Equação 28) pode ser determinada, tendo em mente que a tensão em cada uma delas é a mesma. Pela Equação 26, a corrente através da impedância Z_k^* é v^*/Z_k^* e a corrente total i^* é a soma de vários termos semelhantes a esse, ou seja, $i^* = v^*(1/Z_1^* + 1/Z_2^* + \dots + 1/Z_n^*)$ (BLEANEY, 1987). Disto se conclui que a impedância equivalente Z^* é dada por:

$$\frac{i^*}{v^*} = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*} + \dots + \frac{1}{Z_n^*} \quad (28)$$

3.3.4 Espectros de Impedância

O espectro de impedância é obtido construindo-se, num mesmo gráfico, tanto a parte real (Re) como a parte imaginária (Im) de Z^* em função da frequência, também conhecido como diagrama de Bode. Por exemplo, vamos analisar quando um resistor, ou um capacitor, ou uma associação deles for alimentada por uma tensão do tipo $v = V \cos \omega t$ (do ponto de vista prático, pode-se desconsiderar o indutor, uma vez que, ao se aplicar a técnica de espectroscopia de impedância, supõe-se que a amostra do material a ser estudado possa ser substituída por um circuito equivalente constituído unicamente por resistores e capacitores) (CHINAGLIA et al., 2008).

3.3.4.1 Resistor

Se um resistor de resistência R for ligado diretamente à fonte AC, a impedância complexa do circuito, calculada a partir da Equação 25, será $Z^* = R$, de modo que $Re[Z^*] = R$ e $Im[Z^*] = 0$. O espectro de impedância para esse caso é (Figura 11):

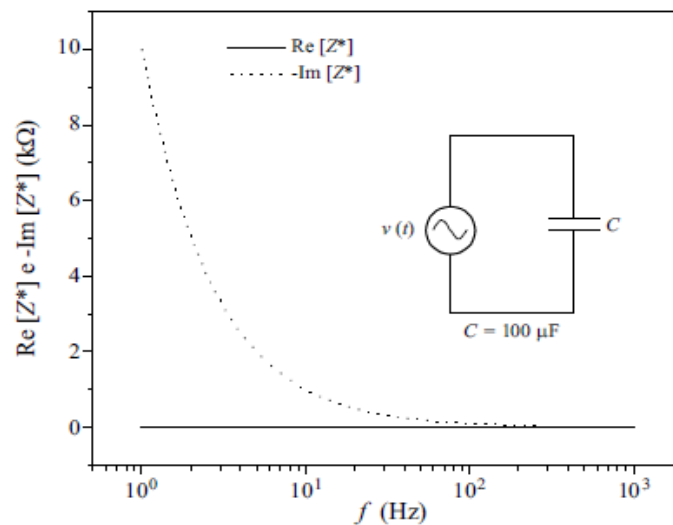


Figura 11 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um resistor ideal. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008).

3.3.4.2 Capacitor

Se, ao invés do resistor, for ligado um capacitor diretamente à fonte AC, a impedância complexa do circuito será $Z^* = -(1/\omega C)j$, de onde se conclui que $Re[Z^*] = 0$ e $Im[Z^*] = -1/\omega C$. Na Figura 12 é mostrado o espectro de impedância para este caso.

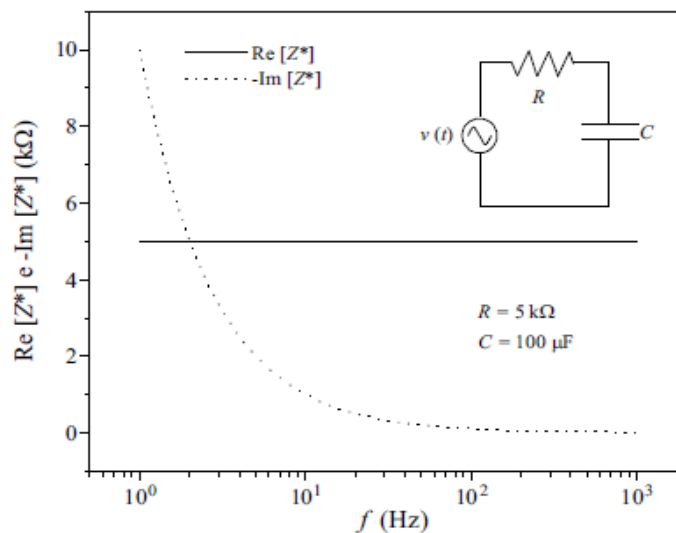


Figura 12 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um capacitor ideal. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008).

3.3.4.3 Resistor e Capacitor em Série

A impedância complexa de um circuito contendo apenas um resistor e um capacitor em série ligados diretamente à fonte AC será, de acordo com a Equação 25, dada pela Equação 29:

$$Z^* = R - (1/\omega C)j \quad (29)$$

As partes real e imaginária de Z^* são, portanto, $Re[Z^*] = R$ e $Im[Z^*] = -1/\omega C$, e o espectro de impedância terá a forma mostrada na Figura 13.

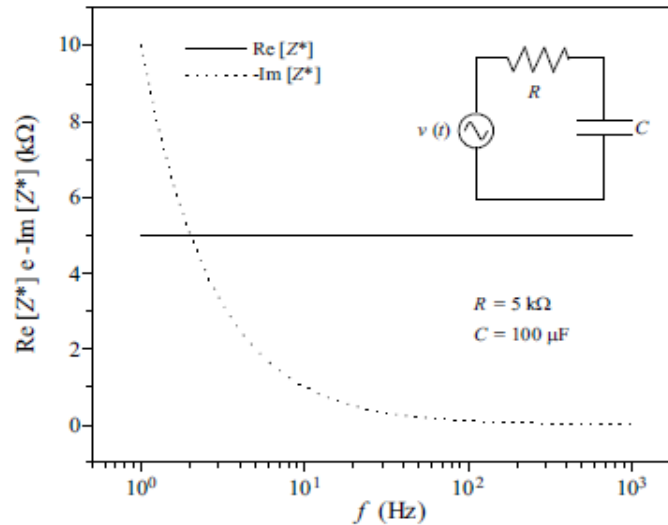


Figura 13 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um capacitor e um resistor em série. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008).

3.3.4.4 Resistor e Capacitor em Paralelo

Se agora ligarmos diretamente à fonte AC uma associação de um resistor com um capacitor em paralelo, a impedância complexa do circuito poderá ser determinada por meio da Equação 28, fazendo $Z_1^* = R$ e $Z_2^* = 1/j\omega C$. Assim, $1/Z^* = (1/R) + j\omega C$ ou $Z^* = R/(1 + j\omega RC)$. Multiplicando numerador e denominador desta fração por $1 - j\omega RC$, obtemos a Equação 30, cujas componentes real e imaginária estão representadas graficamente na Figura 14:

$$Z^* = \frac{R(1 - j\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} j \quad (2.30)$$

Desta equação conclui-se que $|Z^*| = Z = \frac{R\sqrt{1+(\omega RC)^2}}{1+(\omega RC)^2}$. Este resultado é idêntico àquele que obteríamos se tivéssemos usado a Equação 22 para determinar Z.

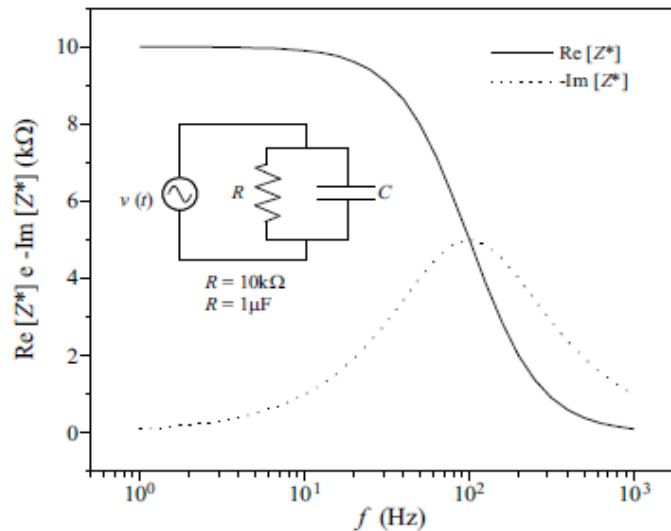


Figura 14 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um capacitor e um resistor em paralelo. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008).

3.3.4.5 Um Resistor em Série com uma Associação de um Resistor com Capacitor em Paralelo

Supõe-se que agora um resistor (R_2) seja ligado em série com uma associação de um outro resistor (R_1) em paralelo com um capacitor. Se esse conjunto for ligado diretamente à fonte AC, não é difícil mostrar, usando o resultado obtido no exemplo anterior e a Equação 27, que a impedância complexa do circuito será dada pela Equação 31:

$$Z^* = R_2 + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C)^2} - \frac{\omega R_1^2 C}{1 + (\omega R_1 C)^2} j \quad (31)$$

Cujas componentes real e imaginária estão representadas na Figura 15.

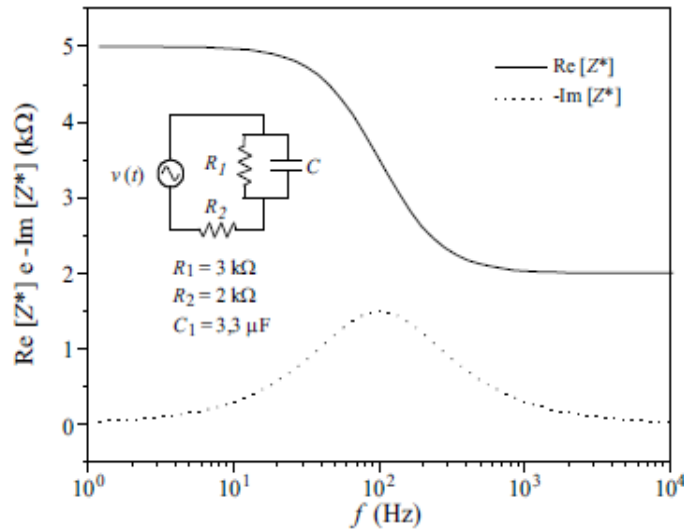


Figura 15 - Espectro de impedância ou diagrama de Bode para um resistor em série com uma associação de um resistor em paralelo com um capacitor. Fonte: CHINAGLIA e outros (2008).

Para outros tipos de circuitos, as curvas podem ser diferentes e mais complexas.

3.3.5 Determinação da Impedância

De acordo com Kauffman (1997), as medidas elétricas para avaliar o comportamento eletroquímico do material de análise são feitas, geralmente, com células eletroquímicas constituídas por dois eletrodos idênticos aplicados às faces da amostra, de modo que o conjunto forme um capacitor.

Na Figura 16 é mostrado um desenho esquemático que representa a configuração experimental das medidas de impedância. O método geral consiste na aplicação de uma pequena perturbação conhecida (um potencial ou uma corrente elétrica) aos eletrodos e observar a resposta (a corrente e/ou a voltagem resultante) (BARBERO, ALEXE-IONESCU e LELIDIS, 2005).

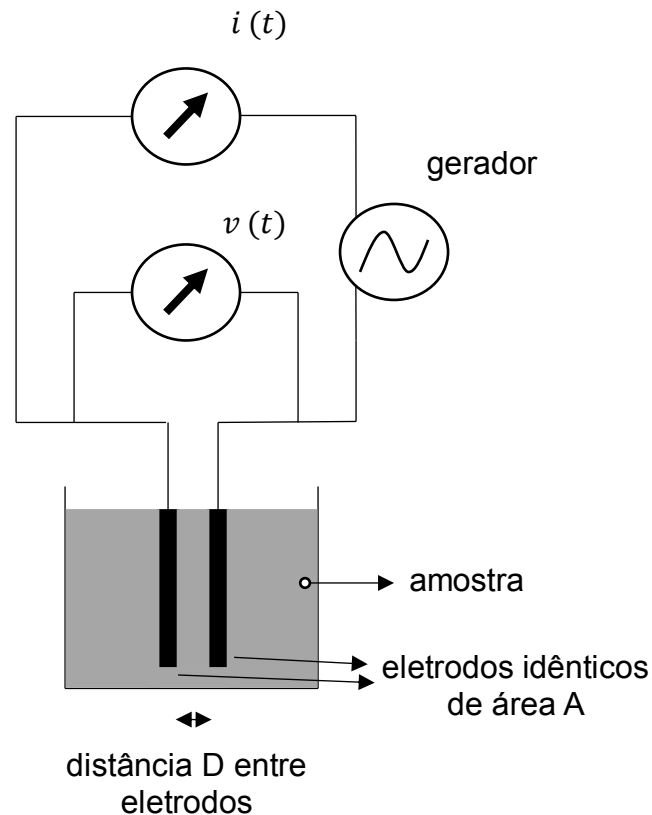


Figura 16 - Desenho esquemático com os elementos básicos de um arranjo experimental (célula eletroquímica) para medir a impedância de uma amostra. Com um gerador sinusoidal (um potenciostato, por exemplo), as amplitudes da tensão $V(t)$ e da corrente $I(t)$ podem ser medidas simultaneamente com um osciloscópio, obtendo-se o módulo da impedância para uma faixa de frequências. Fonte: SANTORO, 2014, modificada.

Os modelos utilizados para análise das informações assumem que as condições do sistema eletrodos-amostra são invariantes com o tempo. Geralmente, é realizada a medida de potencial em circuito aberto como análise complementar prévia para avaliar a estabilização (estado estacionário) do potencial aplicado pelo gerador sinusoidal (VIEIRA, 2013).

A resposta à perturbação aplicada pode diferir em fase e amplitude em relação ao sinal aplicado ao sistema. Medidas da diferença de fase e da amplitude dos sinais de corrente e tensão, ou das partes real e imaginária da impedância, permitem a obtenção do espectro de impedância (SANTORO, 2014).

Existem várias técnicas de medição de impedância: algumas utilizam uma ponte de Wheatstone como gerador de corrente AC (CHINAGLIA, 2008); outras utilizam o método de detecção sensível à fase (*phase sensitive detection*, PSD) (SANTORO, 2014).

Nesse trabalho foi utilizado o método de analisador de resposta em frequência (*frequency response analyser*, FRA) que por meio de uma integração digital realizada internamente, fornece as partes real e imaginária da impedância. As principais vantagens do FRA são: excelente precisão e grande intervalo de frequências (largura de banda), que vai desde 10 μHz até 30 MHz, aproximadamente (SOLARTRON, 1996).

3.3.6 Representação da Impedância

Além da representação com diagramas de Bode (Figuras 11 a 15), os dados de impedância também são representados no Diagrama de Nyquist (Figura 17) que relaciona a parte imaginária ($Im[Z^*]$) da impedância em função da parte real ($Re[Z^*]$).

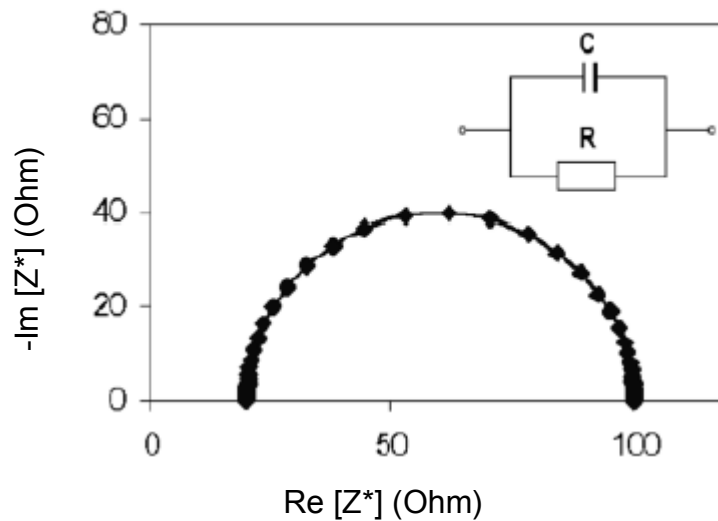


Figura 17 - Representação de um Diagrama de Nyquist e o circuito elétrico equivalente para uma amostra aleatória. Fonte: BARSOUKOV e MACDONALD, 2005.

A parte real está associada à resistência ôhmica e a parte imaginária à reatância capacitiva e à reatância indutiva, da Equação 25:

$$Z^* = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \quad (25)$$

A resistência (R) independe da frequência do sinal de excitação. Já as reatâncias, tanto a capacitiva ($1/j\omega C$) quanto a indutiva ($j\omega L$), são dependentes da frequência.

A impedância, em alta frequência, está relacionada com a resistência da amostra (a partir da qual pode-se calcular a condutividade (Equação 5). Em frequências intermediárias, a impedância está relacionada com a capacitância da interface eletrodo/solução (ou espécie em análise). Em baixas frequências, pode-se avaliar fenômenos de transporte de massa e, por consequência, a medida do coeficiente de difusão mássica da espécie em análise (NICHETTI, 2010).

3.4 Medidas de Condutividade Elétrica em Petróleos e Derivados

Segundo Abedian e Baker (2008) dentre os fatores que afetam a condutividade elétrica de líquidos isolantes (caso do petróleo e derivados) estão incluídos: temperatura, a concentração de espécies iônicas, oxidação e contaminação por água e particulados.

O efeito da temperatura está relacionado à mobilidade do meio. Por exemplo, um o decréscimo de viscosidade, μ , provocado pelo aumento de temperatura, haverá aumento de condutividade elétrica, conforme a Equação 8.

$$\sigma = F \sum_i |Z_i| u_i C_i = F \sum_i |Z_i| \frac{|Z_i| e}{6\pi\mu r_i} C_i \quad (8)$$

Sobre a concentração de espécies iônicas, de acordo com Leblanc (1959) e Morant (1960), os hidrocarbonetos alifáticos saturados são incapazes de formar portadores de carga. Em tal caso, a condução de eletricidade está relacionada à presença

de impurezas polares ou elétrons aprisionados que se originam tanto na superfície do eletrodo quanto na fase líquida.

Em hidrocarbonetos alifáticos insaturados, portadores de carga são formados pelo salto de elétrons para uma molécula adjacente. Esse processo ocorre com o salto do elétron π e requer o alinhamento coplanar das moléculas (FORSTER, 1964a). Em um trabalho mais detalhado, Maruska e Enard (1984) estudaram o comportamento da condutividade de óleo residual de uma torre de destilação em vários solventes alifáticos e aromáticos. Propuseram que o mecanismo de condução de carga das soluções desses óleos nos solventes orgânicos envolve movimento de elétrons entre os orbitais π deslocalizados nos anéis aromáticos. A transferência de carga é aumentada em solventes aromáticos e depreciada em solventes alifáticos.

Em trabalhos anteriores, medidas de condutividade elétrica em solventes parafínicos (que aproximam a fração de saturados) apresentaram valores menores do que 10^{-6} nS/m. E para o tolueno puro (composto aromático), foram encontrados valores menores do que 10^{-3} nS/m (FORSTER, 1962, 1964b; MARUSKA, FORSTER e ENARD, 1985). Essas observações sugerem que saturados e aromáticos contribuem pouco para a condutividade elétrica em petróleos e derivados.

Segundo Sá e outros (2013), em petróleos e derivados, os compostos polares contendo O, N e S (resinas e asfaltenos) são os promotores naturais da condutividade elétrica. Conforme Fotland e Anfindsen (1998), os portadores de carga nesses compostos são formados devido a ionização de prótons instáveis em moléculas próticas sob ação de um campo elétrico externo. Esses íons podem continuar estáveis pela ação de outras moléculas próticas ou por dipolos induzidos ou permanentes.

Penzes e Speight (1974) demonstraram que os asfaltenos possuem a maior condutividade elétrica dentre as principais classes e que a condutividade elétrica das soluções aumenta com o aumento da polaridade do solvente. Sheu e outros (1991) caracterizaram esse comportamento medindo tensão superficial, viscosidade, espalhamento de nêutrons de baixo ângulo, e condutividade elétrica. Com os resultados, os autores demonstraram que os asfaltenos associam-se fortemente em solventes orgânicos e que os agregados formados possuem forma aproximadamente esférica. Já Lesaint e outros (2010) mediram propriedades dielétricas e viscosidades para dois óleos

diferentes diluídos em heptano e tolueno. Os autores encontraram que a condutividade não é governada pela quantidade de asfaltenos, mas sim pelo seu estado de agregação.

Asfaltenos associam-se de forma semelhante aos coloides e as resinas atuam como dispersantes dessas partículas. A auto-associação dos asfaltenos eleva a viscosidade do óleo com o aumento do tamanho dos agregados, entretanto, o acréscimo da razão resinas/asfaltenos reduz o tamanho dos agregados em função da solubilização dos asfaltenos pelas resinas (STORM e SHEU, 1995; RAHMANI, DABROS e MASLIYAH, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, reagentes, materiais e amostras utilizadas neste trabalho. Estão descritos os procedimentos relacionados ao preparo e caracterização das amostras, bem como os procedimentos das misturas utilizadas.

4.1 Equipamentos

Para o preparo das emulsões A/O, foi utilizado um dispersor de emulsão IKA ULTRA TURRAX T25 (Figura 18a) (IKA, 2017). O rotor aspira a amostra e empurra-a lateralmente pelas fendas da carcaça (Figura 18b), onde ocorre a interrupção de corrente e assim a rotação de líquido é evitada.

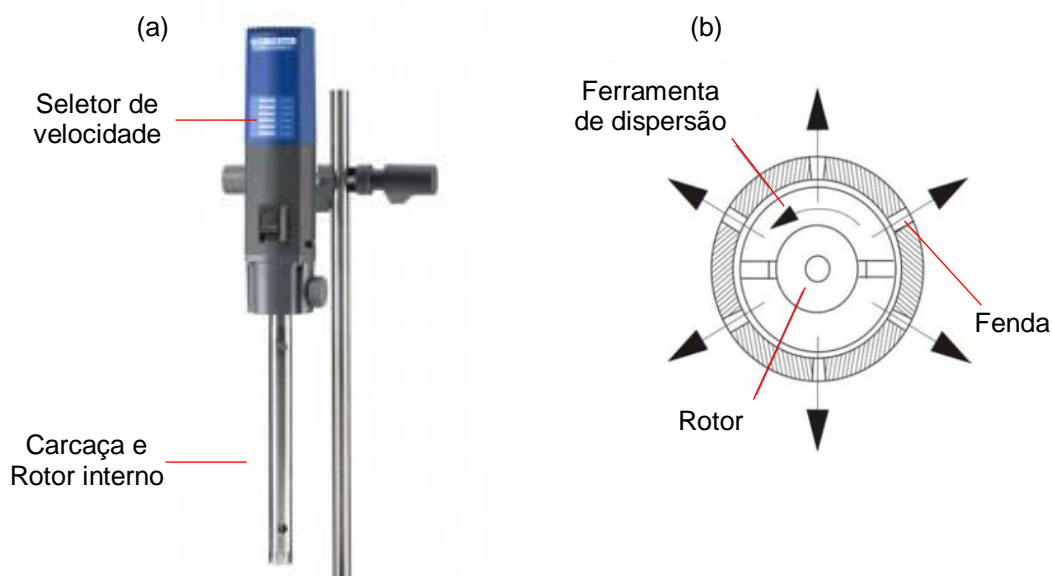


Figura 18 – (a) fotografia do dispersor de emulsão IKA ULTRA TURRAX T25 utilizado para síntese das emulsões A/O e (b) desenho esquemático da ferramenta de dispersão que fica na ponta do rotor. Fonte: IKA, 2017.

Para evitar o superaquecimento das amostras durante a formação das emulsões (devido à fricção mecânica), utilizou-se um banho de gelo para manter a temperatura constante em 30 ± 1 ou 50 ± 1 °C.

O volume da amostra deve cobrir o mínimo de 55 mm da ferramenta de dispersão, o que é suficiente para o preenchimento de todo o rotor. No seletor de velocidade é feita a regulação contínua de velocidade a partir de 6500 rpm.

Foi utilizado o viscosímetro Brookfield (modelo DVII+, Brookfield, Estados Unidos), Figura 19, para determinação da viscosidade dinâmica (μ), medida em mPa.s, das misturas derivados/petróleos e emulsões A/O nas temperaturas de 30 ± 1 ou 50 ± 1 °C, conforme a norma ASTM D7042-14.



Figura 19 – Fotografia do viscosímetro Brookfield (modelo DVII+, Brookfield, Estados Unidos) para determinação da viscosidade dinâmica das misturas derivados/petróleos e emulsões do tipo A/O.

Foi calculada a viscosidade cinemática (η), em mm^2/s , utilizando a Equação 32, em que ρ é a massa específica da amostra, em kg/m^3 (THOMAS, 2004):

$$\eta = \frac{\mu}{\rho} \quad (32)$$

As medidas de impedância foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT100 de alta precisão acoplado com um módulo ECHO CHIMIE ECD para baixa corrente elétrica (da ordem de picoampères). Para isolar a amostra de possíveis ruídos e melhorar a razão sinal/ruído, o equipamento dispõe de uma gaiola de Faraday que impede a interferência de campos elétricos externos (principalmente cabos de alimentação de energia elétrica nas frequências de 50 – 60 Hz), Figura 20.



Figura 20 - Fotografia do potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 100 (à esquerda). Abaixo do monitor está a gaiola de Faraday. Equipamento foi utilizado para medir a impedância das amostras de petróleo, derivados, misturas derivados/petróleos e emulsões A/O.

A célula eletroquímica, utilizada na determinação da impedância para os petróleos, derivados, misturas derivados/petróleos e emulsões A/O, foi construída com materiais comuns de laboratório encontrados no comércio local. Duas placas de platina com 99,99 % pureza, de área superficial 3,494 cm² e espessura de 1,0 mm foram embutidas em resina epóxi (Figura 21). Após a cura, foram polidas com alumina de 1,0 μm de granulometria a fim de tornar a superfície totalmente lisa e livre de fissuras e arranhões. Um disco de teflon com 5 cm de diâmetro (cortado para encaixar em um

béquer de 10 ml) foi utilizado para encaixar os eletrodos e deixá-los espaçados a uma distância fixa.



Figura 21 - Fotografia dos eletrodos de platina (à esquerda) e o disco de teflon utilizado para encaixe dos eletrodos.

Para que os eletrodos ficassem paralelos, uma tira de Teflon com 1,1 mm de espessura foi utilizada como espaçador. Na Figura 22 é mostrada a montagem parcial da célula eletroquímica vazia com somente um dos eletrodos revestidos com resina epóxi.

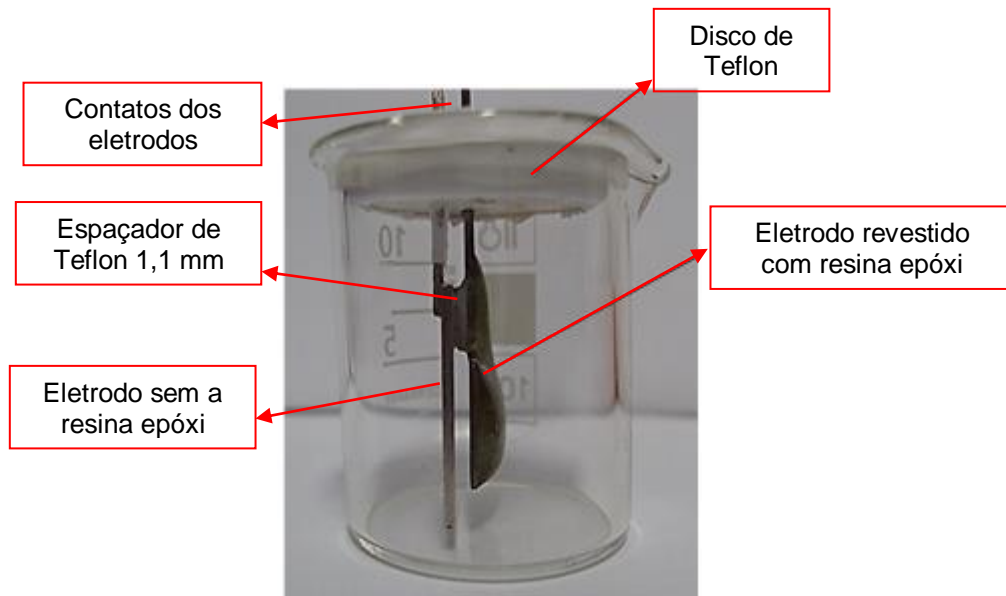


Figura 22 - Fotografia da célula eletroquímica em fase de montagem. Os eletrodos são encaixados no disco de Teflon e o conjunto é inserido em um béquer de 10 mL, vazio. Nesse caso, ainda falta revestir o eletrodo da esquerda para utilização da célula.

Na Figura 23 é mostrada uma fotografia com as duas placas paralelas de platina já embutidas com a resina epóxi e prontas para inserção no béquer de 10 ml com a amostra a ser analisada, formando a célula eletroquímica para determinação da condutividade elétrica e constante dielétrica (Figura 24).



Figura 23 - Fotografia dos eletrodos de platina (já revestidos com a resina epóxi) inseridos no disco de teflon e pronto para serem inseridos na célula eletroquímica.

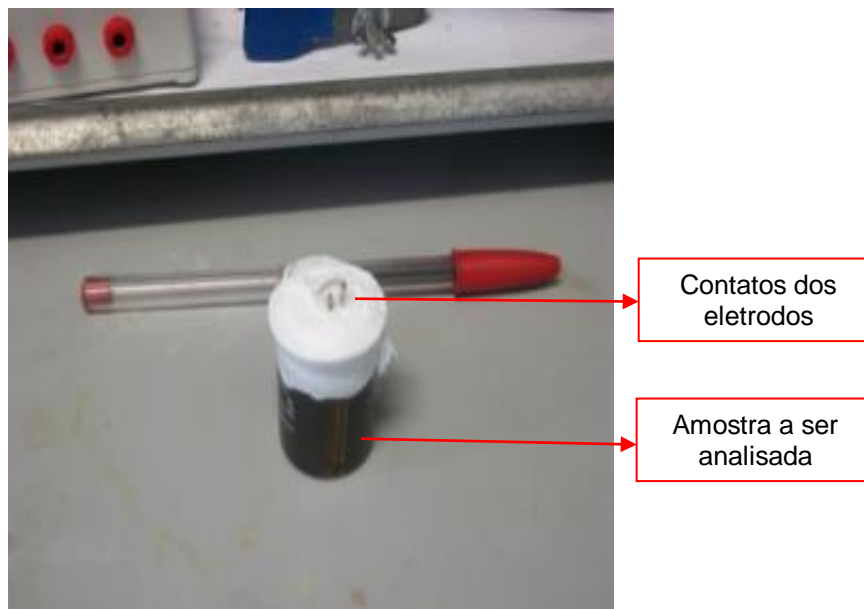


Figura 24 - Fotografia da célula eletroquímica, contendo amostra, pronta para inserção no circuito elétrico do potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100.

Para manter a temperatura constante em 30 ± 1 ou 50 ± 1 °C, utilizou-se um banho termostaticado, dentro da gaiola de Faraday, conforme indicado na Figura 25.

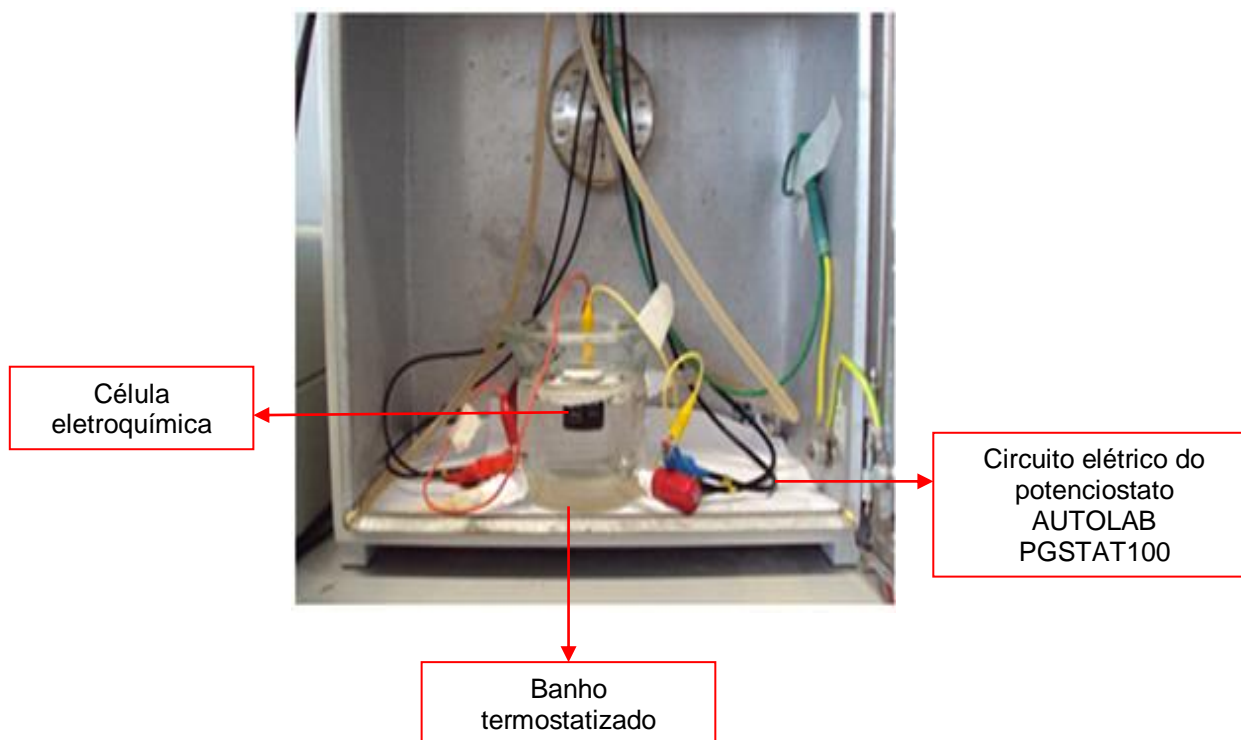


Figura 25 - Fotografia do interior da gaiola de Faraday com a célula eletroquímica imersa em um banho termostaticado.

4.2 Materiais e Reagentes

Para a determinação da composição SARA foram utilizados os solventes hexano P.A. ACS (DINÂMICA, 2017), diclorometano P.A. ACS (ISOFAR, 2017) e metanol P.A. ACS (ISOFAR, 2017). Também foi utilizada sílica 230-400 mesh, segundo a norma ASTM D2549-02 modificada.

As emulsões sintetizadas do tipo A/O foram preparadas com uma solução de NaCl P.A. (DINÂMICA, 2017) em uma concentração de 60 g/L com água destilada de condutividade elétrica menor do que $3,0 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Para limpeza da matriz oleosa, utilizou-se querosene e etanol encontrados no comércio local. Para limpeza da matriz oleosa nos eletrodos de platina foram utilizados álcool etílico P.A. (SIGMA-ALDRICH, 2017) e acetona P.A. (SIGMA-ALDRICH, 2017).

4.3 Amostras

4.3.1 Coleta das Amostras

Foram utilizados dois petróleos provenientes da bacia sedimentar brasileira. A primeira amostra intitulada **alfa** foi cedida pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras (CENPES/PETROBRAS), juntamente com a caracterização físico-química do óleo.

A segunda amostra intitulada **beta** foi doada pela Unidade de Operações da Petrobras no Espírito Santo (UO-ES/PETROBRAS). A caracterização desse petróleo foi realizada pelo Laboratório de Pesquisa em Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos (LABPETRO), localizado no campus *Goiabeiras* da Universidade Federal do Espírito Santo, parceria entre a Petrobras e a Universidade Federal do Espírito Santo.

A caracterização dos petróleos foi realizada de acordo com as metodologias ASTM: densidade relativa (ASTM D5002-16), grau API (ASTM D1298-12), ponto de fluidez (ASTM D5853-16), viscosidade cinemática (ASTM D445-15), número de acidez total (ASTM D664-11), enxofre total (ASTM D4294-16), teor de sedimentos e água (ASTM D4007-11) e teor de sais (ASTM D6470-15). As principais propriedades informadas pelo CENPES e LABPETRO são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais propriedades físico-químicas fornecidas com os petróleos provenientes da bacia sedimentar brasileira. Valores informados pelo CENPES (petróleo alfa) e LABPETRO (petróleo beta).

| Parâmetro | Valor informado | |
|--|-----------------|-----------------|
| | Alfa | Beta |
| Grau API ¹ | 17,1 | 22,3 |
| Densidade relativa (20/4 °C) ² | 0,9486 ± 0,0009 | 0,9161 ± 0,0008 |
| Ponto de fluidez máximo (°C) ³ | - 25 ± 1 | - 9 ± 1 |
| Viscosidade cinemática (mm ² /s) a 30 °C ⁴ | 419,3 ± 2,1 | 198,2 ± 1,1 |
| Viscosidade cinemática (mm ² /s) a 50 °C ⁴ | 113,7 ± 1,6 | 43,51 ± 1,4 |
| Número de acidez total (mg KOH/g) ⁵ | 1,37 ± 0,04 | 0,24 ± 0,04 |
| Enxofre (% m/m) ⁶ | 0,792 ± 0,009 | 0,180 ± 0,005 |
| Água (% m/m) ⁷ | 0,12 ± 0,04 | 0,16 ± 0,04 |
| Sal (% m/m) ⁸ | 0,018 ± 0,003 | 0,027 ± 0,007 |

¹ ASTM D1298-12, ² ASTM D5002-16, ³ ASTM D5853-16, ⁴ ASTM D445-15, ⁵ ASTM D664-11, ⁶ ASTM D4294-16, ⁷ ASTM D4007-11, ⁸ ASTM D6470-15. Os resultados representam a média e desvio padrão de três medidas.

4.3.2 Preparo das Amostras

4.3.2.1 Homogeneidade dos Petróleos

Antes de cada ensaio com os petróleos foi realizada uma prévia homogeneização. Primeiramente, o óleo foi aquecido em banho maria a 50 °C e, em seguida foram realizadas quatro agitações manuais com intervalo de 5 min, totalizando 20 min de aquecimento.

4.3.2.1 Obtenção dos Derivados do Petróleo

Os dois petróleos foram destilados para a investigação do comportamento das propriedades elétricas dos derivados. O petróleo alfa passou por fracionamento em uma unidade de destilação automática instalada no CENPES, cujo procedimento baseia-se

no método ASTM D2892-15. Foram obtidas as frações nafta (com faixa de ebulição variando entre 15-225 °C), QAV (225-250 °C), diesel (225-400 °C) e resíduo atmosférico (400 °C +). Posteriormente, o resíduo atmosférico foi destilado em uma unidade de destilação automática tipo Potstill, que segue a norma ASTM D5236-13, até alcançar 560 °C no vapor, para obtenção do gasóleo (400-565 °C) e resíduo de vácuo a 553 °C.

O petróleo beta foi destilado em uma unidade manual de destilação, a qual segue a norma ASTM D2892-15, instalada no LABPETRO. Foram obtidas as frações nafta (15-225 °C), QAV (225-250 °C), diesel (225-400 °C) e resíduo atmosférico (400 °C +). Posteriormente, o resíduo atmosférico foi destilado em uma unidade de destilação automática tipo *Potstill*, que segue a norma ASTM D5236-13, até alcançar 560 °C no vapor, para obtenção do gasóleo (400-565 °C) e resíduo de vácuo a 553 °C.

A caracterização das frações dos dois petróleos foi realizada pelo LABPETRO e inclui: densidade relativa (ASTM D5002-16), grau API (ASTM D1298-12), enxofre total (ASTM D4294-16), viscosidade cinemática (ASTM D445-15) e número de acidez total (ASTM D664-11). Os valores informados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais propriedades físico-químicas dos derivados QAV, diesel e gasóleo, fornecidas pelo LABPETRO.

| | Fração | API a 20°C ¹ | Densidade relativa (20/4°C) ² | Viscosidade cinemática a 30°C (mm ² /s) ³ | Viscosidade cinemática a 50°C (mm ² /s) ³ | NAT (mg KOH/g) ⁴ |
|------|---------|-------------------------|--|---|---|-----------------------------|
| alfa | QAV | 36,2 | 0,8400 ± 0,0016 | 1,871 ± 0,069 | 1,358 ± 0,094 | 2,11 ± 0,12 |
| | Diesel | 26,2 | 0,8930 ± 0,0009 | 14,74 ± 0,01 | 6,590 ± 0,089 | 3,69 ± 0,11 |
| | Gasóleo | 15,5 | 0,9591 ± 0,0012 | 3012 ± 2 | 273,8 ± 1,5 | 5,35 ± 0,09 |
| beta | QAV | 33,0 | 0,8566 ± 0,0011 | 2,571 ± 0,096 | 1,670 ± 0,094 | 0,46 ± 0,04 |
| | Diesel | 27,9 | 0,8838 ± 0,0019 | 11,27 ± 0,091 | 3,755 ± 0,078 | 0,53 ± 0,02 |
| | Gasóleo | 21,6 | 0,9206 ± 0,0011 | 499,9 ± 1,1 | 143,5 ± 2,1 | 0,99 ± 0,07 |

¹ASTM D1298-12, ²ASTM D5002-16, ³ASTM D445-15, ⁴ASTM D664-11. Os resultados representam a média e desvio padrão de três medidas.

Não foi possível realizar a caracterização para as naftas e resíduos dos dois petróleos.

4.3.2.2 Misturas de Derivados com Petróleos

Para investigar o comportamento das propriedades elétricas dos derivados dos petróleos foram produzidas as misturas mostradas na Tabela 6. Incorporou-se petróleo ou resíduo ao QAV ou diesel para avaliar o efeito do aumento da viscosidade do meio, juntamente com adição de compostos polares às frações. Não foi possível analisar a mistura diesel/resíduo. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 30 e 50 °C.

Tabela 6 – Misturas das frações com os respectivos petróleos para análise do comportamento das propriedades elétricas nas temperaturas de 30 e 50 °C.

| Tipo de mistura | Proporções |
|-------------------|-------------------------------------|
| QAV + Petróleo | 75 % QAV / 25 % petróleo |
| | 50 % QAV / 50 % petróleo |
| | 25% QAV / 75 % petróleo |
| Diesel + Petróleo | 75 % diesel / 25 % petróleo |
| | 50 % diesel / 50 % petróleo |
| | 25% diesel / 75 % petróleo |
| QAV + Resíduo | 75 % QAV / 25 % resíduo atmosférico |
| | 50 % QAV / 50 % resíduo atmosférico |
| | 25% QAV / 75 % resíduo atmosférico |

As misturas (ou diluições) foram feitas pela incorporação, seguida de homogeneização manual (agitação) e repouso por 24 h.

4.3.2.3 Emulsões A/O

Foram sintetizadas emulsões A/O com 10, 30 e 50 % (m/m) de água, nas temperaturas de 30 e 50 °C, para investigação do comportamento das propriedades elétricas frente à adição de água salina. A “água” que simula a formação presente nos reservatórios é uma solução salina de NaCl 60 g/L.

Após a homogeneização da amostra de petróleo, a massa adequada do óleo foi incorporada à solução salina com o dispersor mecânico IKA ULTRA TURRAX T25 (a massa total das emulsões foi mantida em 40 g). A incorporação consistiu em cisalhar a mistura a 6500 rpm durante 5 min. Na Figura 26 é mostrado um diagrama esquemático da síntese das emulsões utilizadas nesse trabalho.

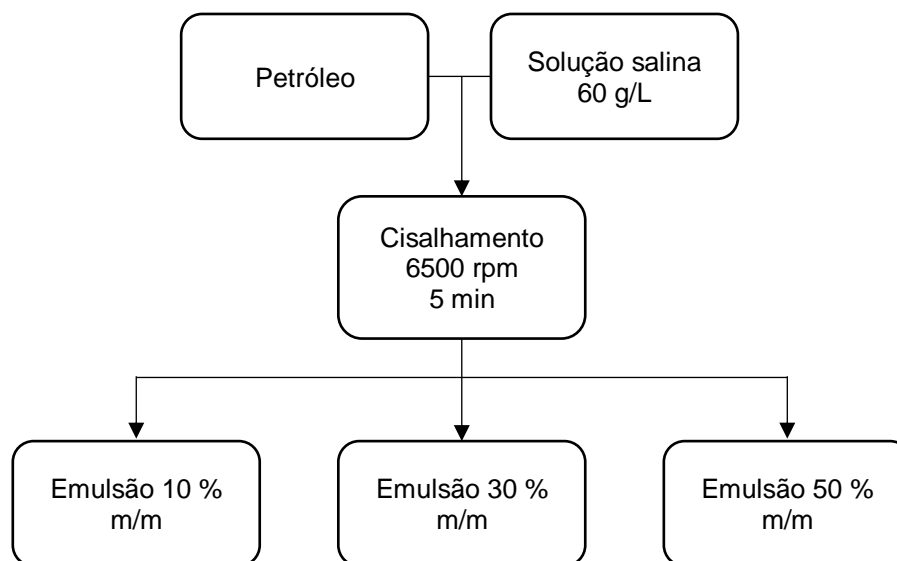


Figura 26 - Diagrama esquemático da metodologia utilizada na síntese das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta. A massa de petróleo e solução salina totalizam 40 g, podendo formar somente um dos três tipos de emulsão A/O: 10, 30 ou 50 % m/m.

Todas as emulsões sintetizadas ficaram estáveis, sem separação de fases, por mais de um mês.

4.3.3 Caracterização das Amostras

A composição SARA dos dois petróleos foi determinada, em triplicata, por eluição em coluna cromatográfica de acordo com a norma ASTM D2549-02 modificada. O hexano foi utilizado para eluição dos compostos saturados. Em seguida, os compostos aromáticos foram eluídos com a mistura de hexano/diclorometano (1:1). Posteriormente, as resinas foram eluídas com a mistura diclorometano/metanol (1:1). Após evaporação

do solvente, as massas de saturados, aromáticos e resinas foram determinadas por gravimetria até peso constante. A massa de asfaltenos foi determinada por diferença entre a massa original da amostra e as massas de saturados, aromáticos e resinas.

Com o viscosímetro Brookfield, foram determinadas somente as viscosidades das misturas derivados/petróleos e emulsões A/O nas temperaturas de 30 e 50 °C. Cerca de 5 ml da amostra foi adicionada à base do equipamento e através da variação da taxa de cisalhamento imposta à amostra, a viscosidade foi determinada (em triplicata). Para assegurar a medida correta, a amostra permaneceu em repouso por 5 min na temperatura adequada.

4.4 Procedimento de determinação da Impedância Eletroquímica

Antes de cada medida, os eletrodos de platina foram lavados com álcool etílico P.A. e acetona P.A., para desengorduramento, seguindo para um banho de ultrassom. Posteriormente, passaram por secagem com jatos de ar quente antes da inserção no disco de Teflon para espaçamento. Em seguida, o béquer de 10 ml foi preenchido com aproximadamente 8 ml da amostra (petróleo, derivados, misturas derivados/petróleos ou emulsões A/O) e conectado ao circuito elétrico do potenciostato/galvanostato AUTOLAB.

No *software* FRA32M (AUTOLAB, 2017) foi realizada, primeiramente, a aquisição de potencial de circuito aberto por 1 h para verificar a oscilação do sinal elétrico com fundo de escala até 1,0 nA (ruído eletroquímico). Valores constantes do potencial e corrente, são indicativos de que o sistema não sofre perturbação (variação de temperatura e/ou campos elétricos externos).

No mesmo *software*, as medidas foram realizadas no intervalo de frequência 10 kHz a 10 mHz com dez pontos por década e amplitude de 10 mV nas temperaturas de 30 ± 1 °C ou 50 ± 1 °C. Após análise do diagrama de Bode para obtenção do tipo de circuito elétrico, os dados foram ajustados com auxílio do algoritmo Marquardt-Levenberg de regressão não-linear de mínimos quadrados disponível no *software* Zview (SCRIBNER ASSOCIATES, 2016). Foram obtidos os valores de resistência elétrica e

capacitância do meio. Posteriormente, a constante dielétrica e condutividade elétrica de cada amostra foram calculadas levando em conta a área transversal dos eletrodos ($A = 0,0003494 \text{ m}^2$), a distância entre eles ($D = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$), a resistência elétrica da amostra e capacitância, utilizando as Equações 3 e 6, respectivamente.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Caracterização das Amostras

5.1.1 Petróleos

A partir das caracterizações físico-químicas cedidas pelo CENPES e LABPETRO, na Tabela 4, o petróleo alfa, com grau API igual a 17,1, pode ser classificado como um petróleo pesado (conforme Tabela 1). Possui teor de enxofre menor do que 1 % e número de acidez total igual a 1,37 mg KOH/g. Segundo Dettman (2009), pode ser considerado um óleo corrosivo ($> 0,5$ mg KOH/g); de acordo com a classificação apresentada na Tabela 2 esse é um óleo aromático-naftênico. O petróleo beta, com grau API de 22,3 é considerado um petróleo médio. Possui baixo teor de enxofre, igual a 0,180 % m/m, e baixo número de acidez total, igual a 0,24 mg KOH/g, sendo considerado não-corrosivo (DETTMAN, 2009). Pela classificação apresentada na Tabela 2 esse é um petróleo do tipo parafínico-naftênico.

A composição SARA dos dois petróleos é mostrada na Tabela 7. Foi encontrada a maior quantidade de compostos saturados para o petróleo beta. Para o petróleo alfa foram encontradas maiores quantidades de compostos aromáticos e polares (resinas e asfaltenos).

Tabela 7 – Composição de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos dos petróleos alfa e beta.

| Composição SARA (% m/m) | | Alfa | Beta |
|-------------------------|------------|--------------|--------------|
| Saturados | | 50,29 ± 0,51 | 68,40 ± 0,39 |
| Aromáticos | | 24,41 ± 0,32 | 16,20 ± 0,48 |
| Polares | Resinas | 21,79 ± 0,32 | 13,70 ± 0,36 |
| | Asfaltenos | 2,51 ± 0,39 | 1,70 ± 0,33 |

Os resultados representam a média e o desvio padrão de três medidas.

O resultado da composição SARA pode ser utilizado para justificar as diferenças observadas anteriormente, na Tabela 4:

Tabela 4 – Principais propriedades físico-químicas fornecidas com os petróleos provenientes da bacia sedimentar brasileira. Valores informados pelo CENPES (petróleo alfa) e LABPETRO (petróleo beta).

| Parâmetro | Valor informado | |
|--|-----------------|-----------------|
| | Alfa | Beta |
| Grau API ¹ | 17,1 | 22,3 |
| Densidade relativa (20/4 °C) ² | 0,9486 ± 0,0009 | 0,9161 ± 0,0008 |
| Ponto de fluidez máximo (°C) ³ | - 25 ± 1 | - 9 ± 1 |
| Viscosidade cinemática (mm ² /s) a 30 °C ⁴ | 419,3 ± 2,1 | 198,2 ± 1,1 |
| Viscosidade cinemática (mm ² /s) a 50 °C ⁴ | 113,7 ± 1,6 | 43,51 ± 1,4 |
| Número de acidez total (mg KOH/g) ⁵ | 1,37 ± 0,04 | 0,24 ± 0,04 |
| Enxofre (% m/m) ⁶ | 0,792 ± 0,009 | 0,180 ± 0,005 |
| Água (% m/m) ⁷ | 0,12 ± 0,04 | 0,16 ± 0,04 |
| Sal (% m/m) ⁸ | 0,018 ± 0,003 | 0,027 ± 0,007 |

¹ ASTM D1298-12, ² ASTM D5002-16, ³ ASTM D5853-16, ⁴ ASTM D445-15, ⁵ ASTM D664-11, ⁶ ASTM D4294-16, ⁷ ASTM D4007-11, ⁸ ASTM D6470-15. Os resultados representam a média e desvio padrão de três medidas.

- (i) A maior DR do petróleo alfa (0,9486 ± 0,0009) frente à do petróleo beta (0,9161 ± 0,0008) e, conseqüentemente, o maior grau API do petróleo alfa estão relacionados ao maior teor de resinas e asfaltenos do petróleo alfa;
- (ii) O menor ponto de fluidez observado para o petróleo alfa (- 25 °C), frente ao petróleo beta (- 9 °C) pode ser atribuído à maior quantidade de aromáticos do petróleo alfa;

- (iii) Os maiores valores de viscosidade cinemática tanto a 30 °C (419,3 mm²/s para o petróleo alfa frente 198,2 mm²/s para o beta) quanto a 50 °C (113,7 mm²/s para o petróleo alfa frente 43,5 mm²/s para o beta) estão relacionados ao maior teor de resinas e asfaltenos do petróleo alfa;
- (iv) O maior valor de NAT e enxofre encontrados para o petróleo alfa estão relacionados ao maior teor de resinas e asfaltenos (que possuem compostos com O e S);

5.1.2 Derivados do Petróleo

A partir das caracterizações físico-químicas fornecidas pelo CENPES e LABPETRO, Tabela 5, foram feitas algumas observações a respeito do comportamento das propriedades dos derivados dos petróleos. Devido aos pequenos desvios encontrados, algumas barras de erro tornaram-se menores do que o respectivo símbolo representativo do ponto no gráfico.

Na Figura 27 é mostrado um gráfico comparativo das densidades relativas, DR, das frações QAV, diesel e resíduo atmosférico dos petróleos alfa e beta. A DR do QAV do petróleo beta apresentou valor mais elevado que o QAV do petróleo alfa. Esse resultado é consequência do maior teor de saturados do petróleo beta (Tabela 7), pois, segundo o Manual de Informações Técnicas do Querosene de Aviação (PETROBRAS, 2014) o QAV possui predominância de compostos saturados e aromáticos.

As frações diesel e gasóleo do petróleo alfa apresentaram maiores valores de DR do que o diesel e gasóleo do petróleo beta. Esse comportamento também está relacionado à composição dos petróleos: o petróleo alfa possui maior quantidade de resinas e asfaltenos. A concentração desses compostos mais pesados contendo heteroátomos aumenta com a elevação da faixa de ebulição das frações (QAV < diesel < gasóleo < resíduo atmosférico).

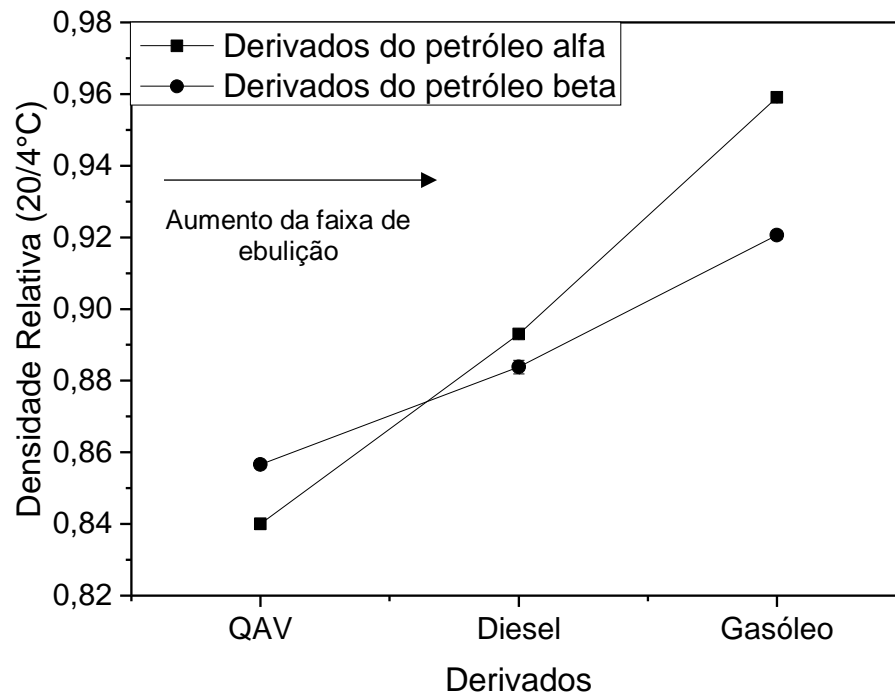


Figura 27 - Densidade relativa das frações QAV, diesel e gasóleo dos petróleos alfa e beta.

Na Figura 28 são mostrados os valores de viscosidade cinemática a 30 e 50 °C para os derivados QAV, diesel e gasóleo dos dois petróleos. A uma dada temperatura, a viscosidade aumenta com o aumento da faixa de ebulição do corte em função do aumento da concentração de compostos de maior complexidade. Por exemplo, a faixa de ebulição do QAV (225 – 250 °C) é menor do que a do diesel (225 - 400°C). Como esperado, para um mesmo derivado, o aumento de temperatura causa a diminuição da viscosidade. O corte QAV do petróleo beta possui maior viscosidade do que o QAV do petróleo alfa em função do maior teor de saturados do petróleo beta. Já os derivados diesel e gasóleo apresentaram esse comportamento invertido, provavelmente em função do maior teor de compostos polares do petróleo alfa (maior quantidade de compostos aromáticos e polares, Tabela 7).

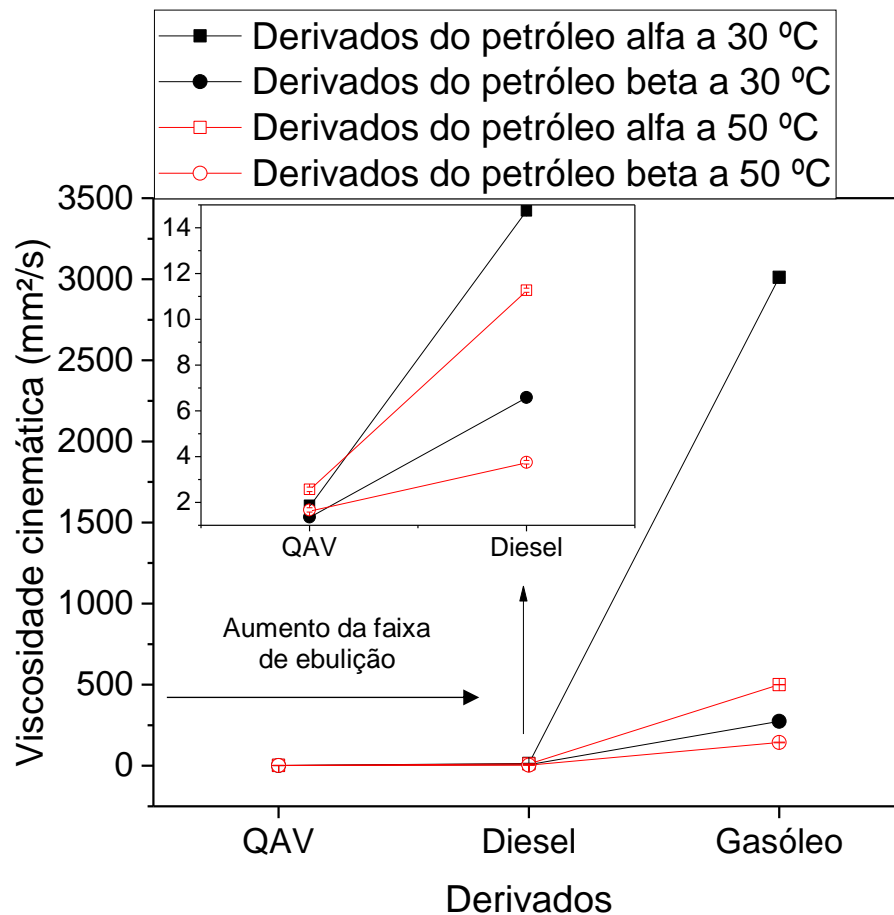


Figura 28 - Viscosidade cinemática para as frações QAV e diesel dos petróleos alfa e beta nas temperaturas de 30 e 50 °C.

Os resultados do número de acidez total (NAT) estão representados na Figura 29. Para um dado petróleo, a acidez das frações aumenta no sentido do aumento da faixa de ebulição das frações (QAV < diesel < gasóleo). Esse resultado é semelhante ao reportado por Cyr e Strausz (1984), Fan (1991), Jones e outros (2001) e Clement e Fedorak (2005).

Todas as frações do petróleo beta possuem NAT menor do que as respectivas frações do petróleo alfa. Esses resultados refletem o NAT dos petróleos alfa (1,37 mg KOH/g) e beta (0,24 mg KOH/g).

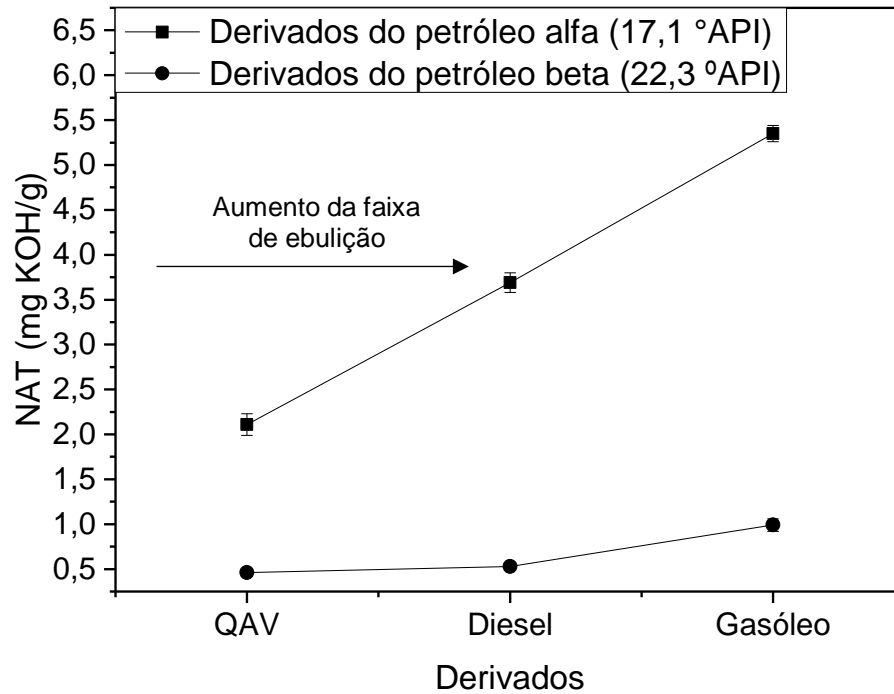


Figura 29 – Número de acidez total (NAT) para as frações QAV, diesel e gasóleo dos petróleos alfa e beta.

5.1.3 Misturas Derivados/Petróleos

O efeito da incorporação dos petróleos alfa e beta na viscosidade cinemática das misturas QAV/petróleo e diesel/petróleo, a 30 e 50 °C, está representado na Figura 30.

Foi observado que, de modo geral, a viscosidade cinemática de todas as misturas aumenta quando há incorporação dos petróleos tanto ao QAV quanto ao diesel. As misturas de QAV com 25 ou 50 % de petróleo beta apresentaram maior viscosidade cinemática do que as mesmas misturas com petróleo alfa, a 30 e 50 °C. A mistura 25 % QAV / 75 % petróleo alfa apresentou maior viscosidade do que a respectiva mistura com petróleo beta, a 30 e 50 °C. O mesmo foi observado para misturas diesel/petróleo. Não foi possível realizar as medidas de viscosidade para as misturas QAV/resíduo atmosférico.

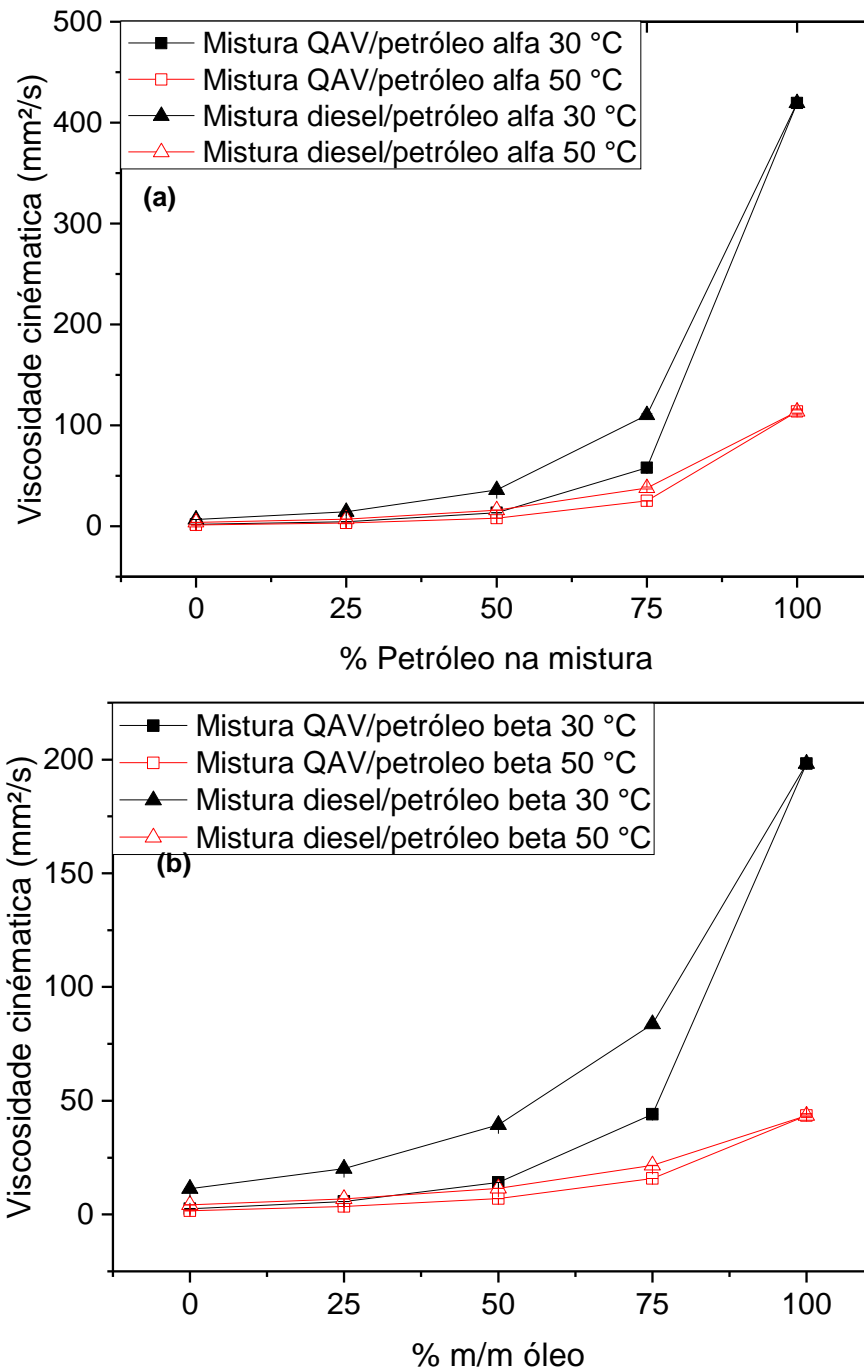


Figura 30 - Efeito da incorporação dos petróleos (a) alfa e (b) beta na viscosidade cinemática das misturas QAV/petróleo e diesel/petróleo nas temperaturas de 30 e 50 °C.

5.1.4 Emulsões

O comportamento da viscosidade cinemática em função da incorporação de água salina é mostrado na Figura 31. O aumento de temperatura causou diminuição da viscosidade das emulsões. Foi observado também que o aumento da quantidade de água nos dois petróleos provocou elevação da viscosidade tanto a 30 °C quanto a 50 °C. À mesma temperatura, as emulsões do petróleo alfa apresentaram maior viscosidade do que as emulsões do petróleo beta em função do petróleo alfa ser pesado e o petróleo beta ser classificado como médio. É o mesmo comportamento observado por Rajagopal e outros (2005) que mediram a viscosidade de 6 petróleos e suas emulsões em função da temperatura. Os autores conseguiram correlacionar um aumento de viscosidade dos óleos e emulsões com a diminuição da temperatura e aumento da fração volumétrica de água emulsionada.

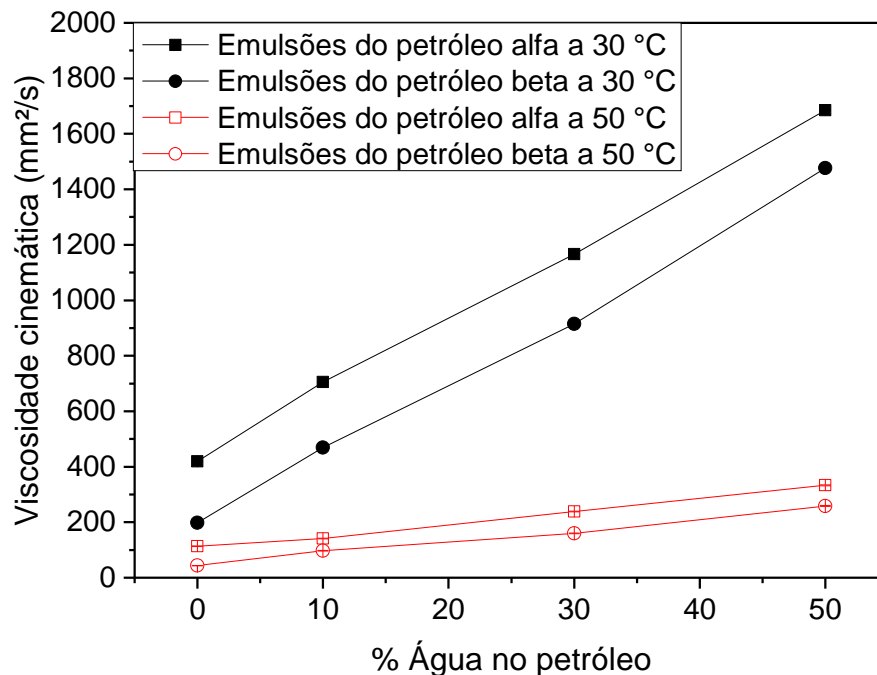


Figura 31 - Comportamento da viscosidade cinemática das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta em função da incorporação de água nas temperaturas de 30 e 50 °C.

5.2 Medidas de Impedância Eletroquímica

5.2.1 Petróleo

Para as duas amostras de petróleo, o tempo de 3600 s em circuito aberto foi mais do que suficiente para assegurar a condição de estado estacionário. O diagrama de Bode e o circuito elétrico proposto para o petróleo alfa, a 30 °C, é mostrado na Figura 32 (análogo para 50 °C). O mesmo comportamento foi observado para o petróleo beta nas duas temperaturas. O perfil das partes real e imaginária da impedância é semelhante ao encontrado na Figura 14: um circuito elétrico composto de um resistor (R_o) e um capacitor (C_o) em paralelo. R_o e C_o são, respectivamente, a resistência elétrica e a capacitância da fase oleosa. Perini e outros (2012) utilizaram o mesmo tipo de circuito elétrico para petróleos desidratados por centrifugação.

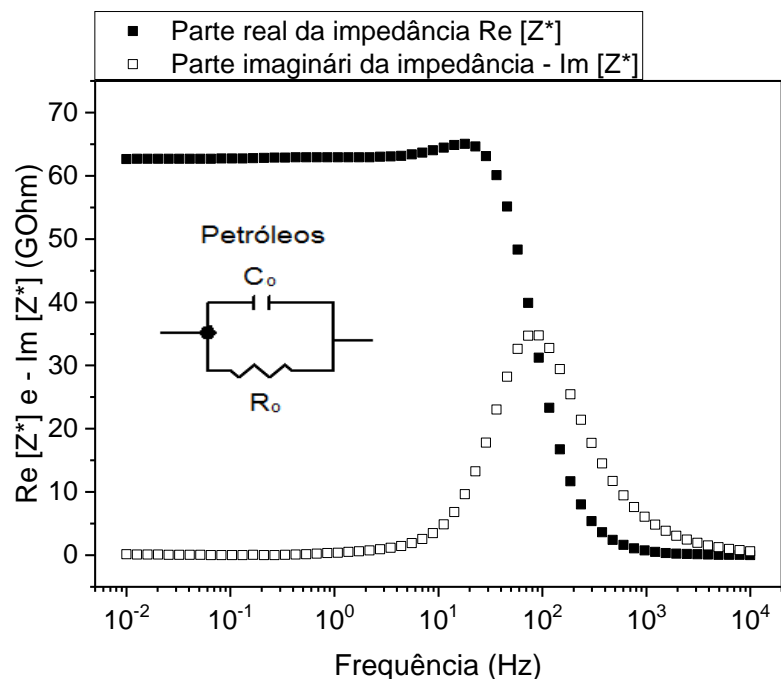


Figura 32 - Diagrama de Bode característico obtido para o petróleo alfa e circuito elétrico proposto na temperatura de 30 °C, no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz.

Na Figura 33 são mostrados os diagramas de Nyquist para os dois petróleos a 30 °C e 50 °C, após alcançada a condição de equilíbrio.

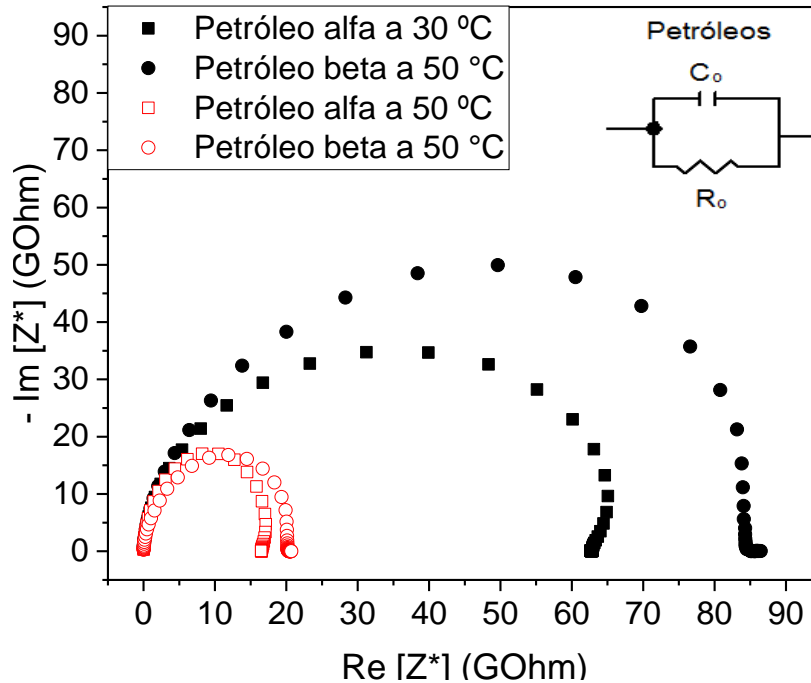


Figura 33 - Diagramas de Nyquist para os petróleos alfa e beta nas temperaturas de 30 e 50 °C no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz.

Em análise qualitativa da Figura 33, o petróleo alfa possui menor resistência elétrica devido ao menor raio do semicírculo, pois o eixo horizontal é indicativo da parte real da impedância da amostra, $\text{Re}[Z^*]$ (1º termo da Equação 25). O eixo vertical é indicativo da impedância imaginária, $\text{Im}[Z^*]$, (capacitância, 3º termo da Equação 25). Logo, pela Equação 6, em que a condutividade e resistência elétrica são inversamente proporcionais, pode-se afirmar que o petróleo alfa possui maior condutividade elétrica se comparado ao petróleo beta nas duas temperaturas analisadas.

Os dados obtidos pela regressão não-linear de mínimos quadrados, no software Zview, apresentaram erros menores do que 1,0 % para R_o e C_o e qui-quadrado da ordem de 10^{-4} . Na Figura 34 são mostrados os valores de condutividade elétrica e constante dielétrica já calculadas, com os valores de R_o e C_o , utilizando as equações 3 e 6. As linhas ligando os pontos não representam comportamento linear, servem somente para orientação.

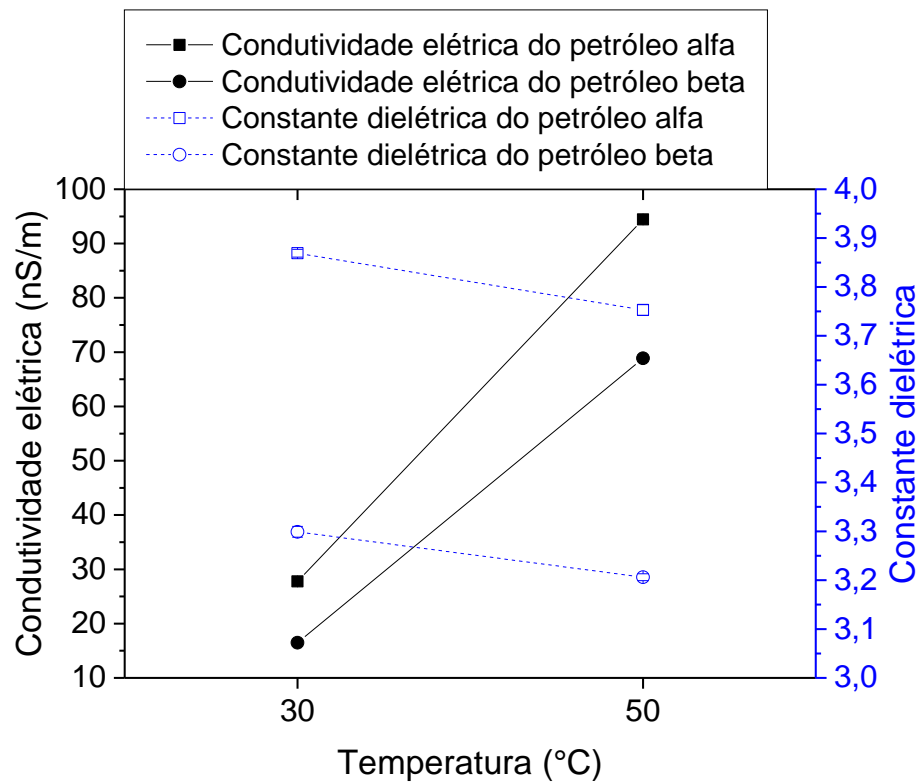


Figura 34 - Condutividade elétrica e constante dielétrica dos petróleos alfa e beta a 30 e 50 °C obtidos por EIE.

A 30 °C constante dielétrica observada para o petróleo alfa foi 17,3 % superior àquela obtida para o petróleo beta. A 50 °C, a constante dielétrica do petróleo alfa foi 17,0 % superior. Essa observação está relacionada à composição do petróleo alfa, o qual possui maior quantidade de compostos polares (Tabela 7). Outro fato que merece destaque é o decréscimo da constante dielétrica em função do aumento de temperatura de 30 °C para 50 °C (decréscimo de 3,0 % para o petróleo alfa e 2,8 % para o beta). Nesse caso, é menor o alinhamento dos dipolos do meio, dificultando a polarização elétrica e conseqüentemente causando diminuição da constante dielétrica.

Foi feito um estudo da relação entre a composição química dos petróleos e a constante dielétrica em função da temperatura. Observando a Figura 35, pode-se verificar que o aumento da constante dielétrica foi obtido para 3 situações: (i) redução da temperatura; (ii) redução das razões saturados/aromáticos e saturados/asfaltenos; e (iii) elevação do NAT, enxofre e razões resinas/asfaltenos e aromáticos/asfaltenos. A

composição dos petróleos alfa e beta, utilizada na Figura 35 (valores disponíveis na Tabela 8), foi obtida a partir dos dados disponíveis nas Tabelas 4 e 7:

Tabela 8 – Composição representativa dos petróleos alfa e beta, retirada das Tabelas 4 e 7, para utilização na Figura 35.

| | Petróleo alfa | Petróleo beta |
|-----------------------------|---------------|---------------|
| Razão resinas/asfaltenos | 8,68 | 8,06 |
| Razão saturados/aromáticos | 2,06 | 4,22 |
| Razão saturados/asfaltenos | 20,04 | 40,24 |
| Razão aromáticos/asfaltenos | 9,72 | 9,53 |
| NAT (mg KOH/g) | 1,37 | 0,24 |
| Enxofre (% m/m) | 0,792 | 0,18 |

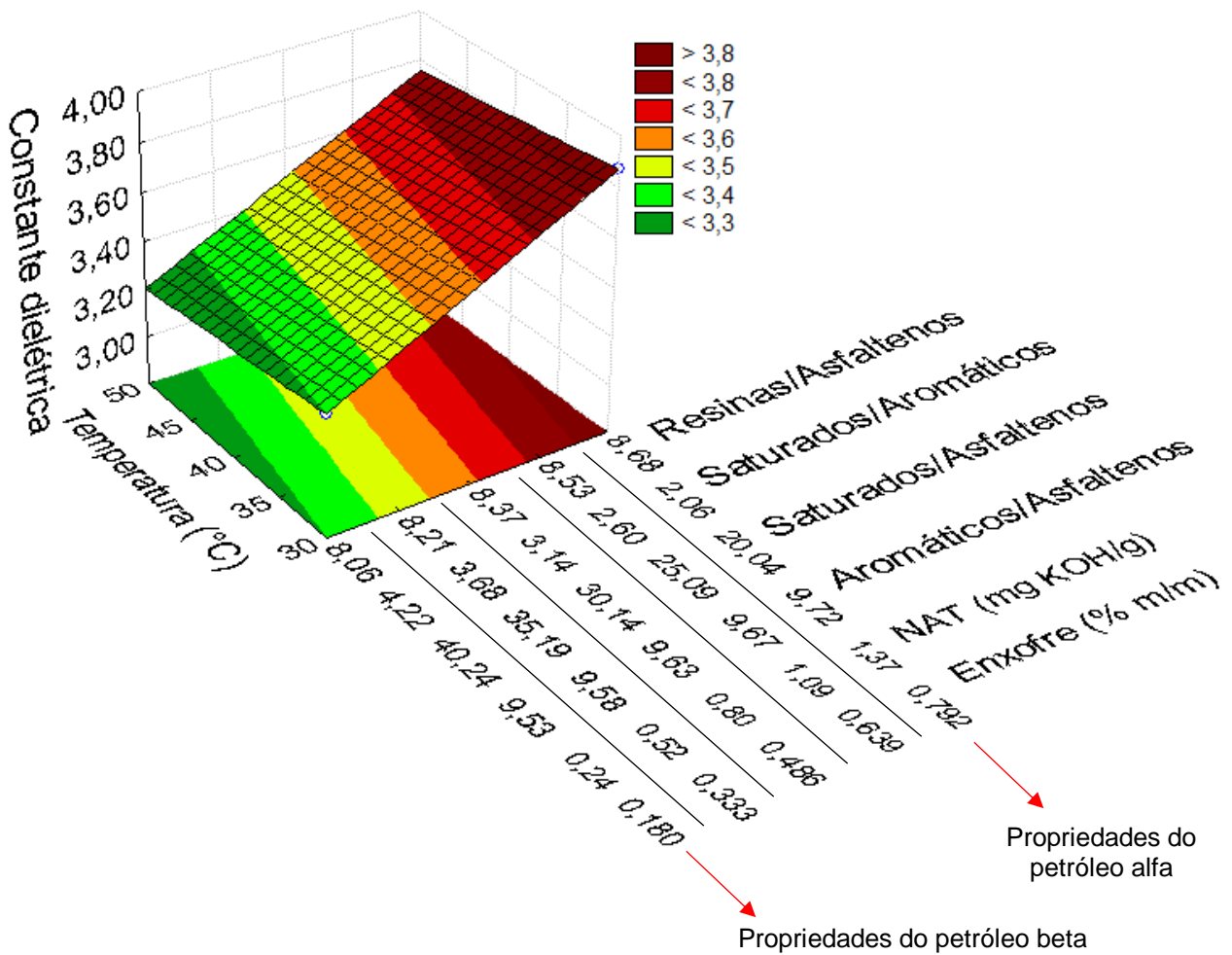


Figura 35 - Superfície de ajuste linear da constante dielétrica dos petróleos alfa e beta em função da variação de temperatura (de 30 a 50 °C) e razão resinas/asfaltenos, saturados/aromáticos, saturados/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos, NAT e enxofre.

Foi feito um estudo da relação entre a composição química dos petróleos e a condutividade elétrica em função da temperatura. Observando a Figura 36, pode-se verificar que o aumento da condutividade elétrica foi obtido em três situações: (i) elevação de temperatura; (ii) redução das razões saturados/aromáticos e saturados/asfaltenos; e (iii) elevação do NAT, enxofre e razões resinas/asfaltenos e aromáticos/asfaltenos. Portanto, confirma-se que a condutividade elétrica diminui com acréscimo de compostos saturados (petróleo beta apresentou menor condutividade elétrica) e aumenta com acréscimo de compostos polares (caso do petróleo alfa).

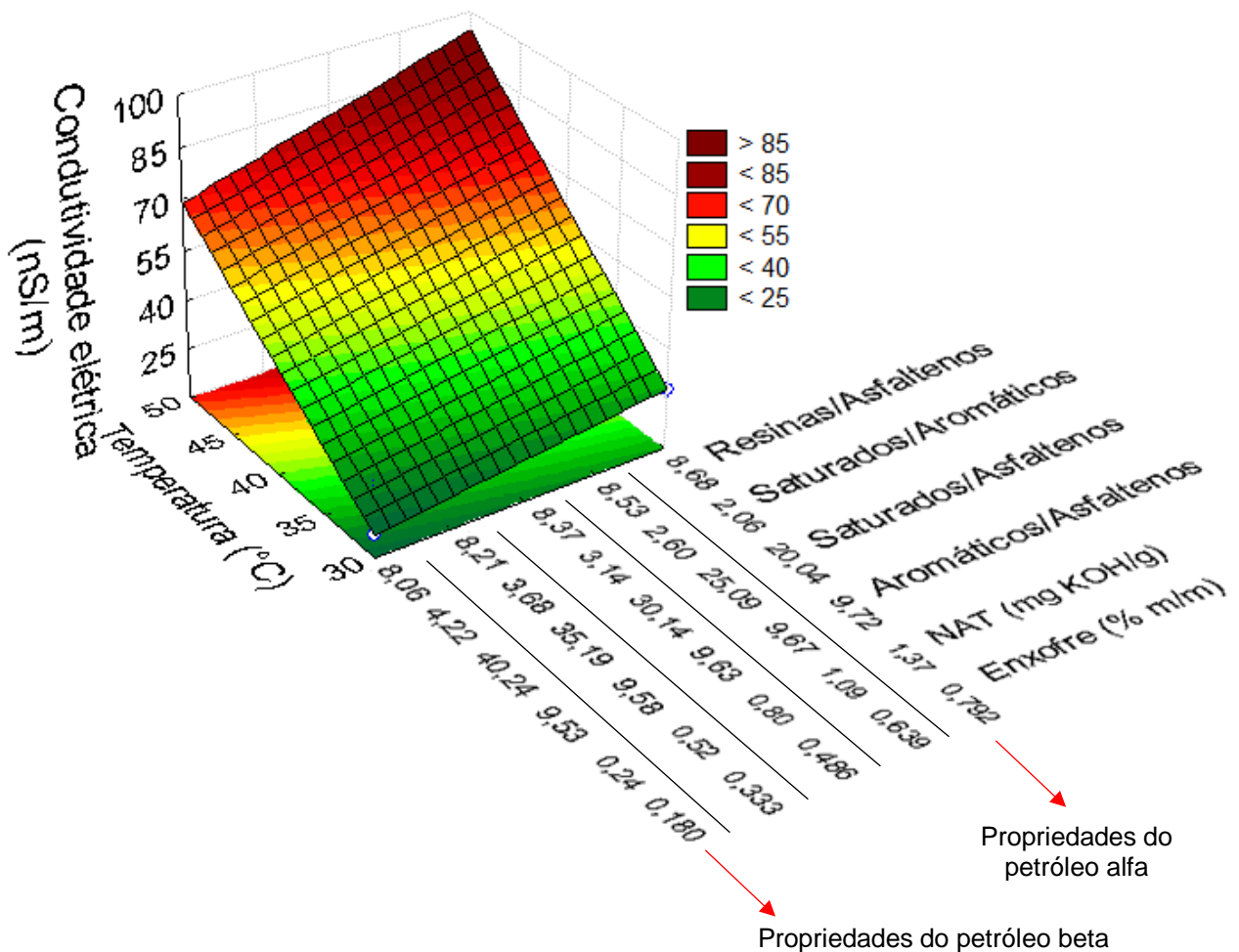


Figura 36 - Superfície de ajuste linear da condutividade elétrica dos petróleos alfa e beta em função da variação de temperatura (de 30 a 50 °C) e razão resinas/asfaltenos, saturados/aromáticos, saturados/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos, NAT e enxofre.

5.2.2 Derivados dos Petróleos

O diagrama de Bode encontrado para os derivados de cada petróleo possui perfil idêntico àquele obtido para os petróleos na Figura 32, portanto, o mesmo circuito elétrico foi utilizado para obtenção dos dados. Os diagramas de Nyquist para os três derivados e petróleo alfa, a 30 °C (comportamento análogo a 50 °C), são mostrados na Figura 37. Para o petróleo beta, o mesmo comportamento foi obtido. Nota-se que petróleo alfa possui menor semicírculo, seguido dos seus derivados QAV, diesel e resíduo atmosférico (a 395 °C). Qualitativamente, devido ao maior semicírculo, espera-se menor condutividade elétrica para o resíduo.

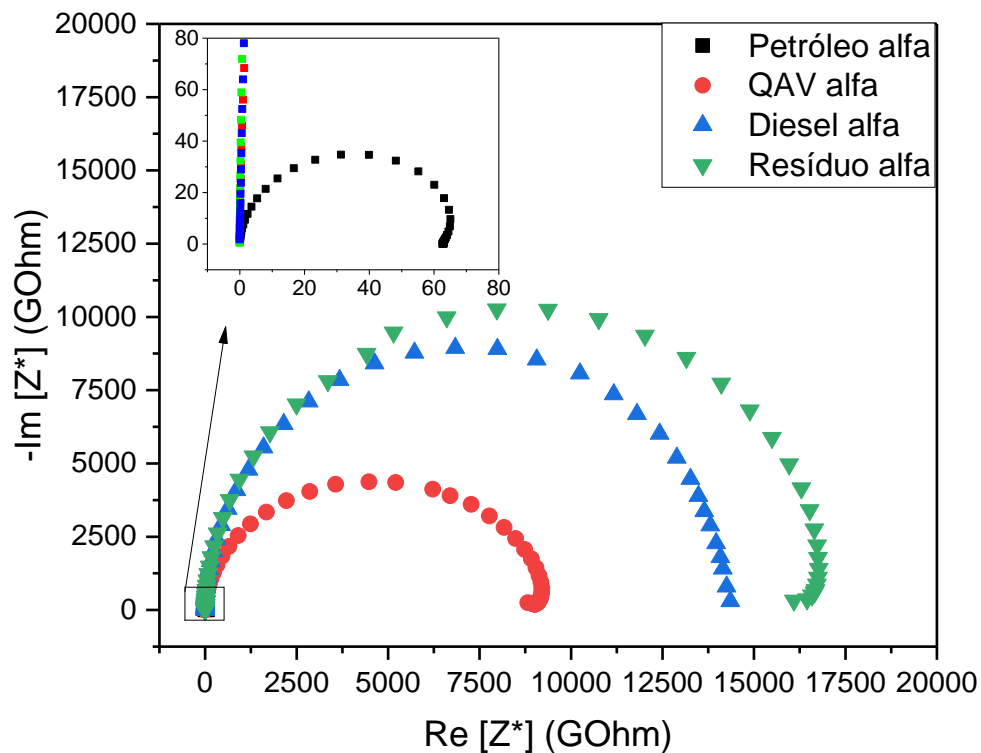


Figura 37 - Diagrama de Nyquist para os derivados QAV, diesel e resíduo para o petróleo alfa a 30 °C (análogo a 50 °C).

A condutividade elétrica e constante dielétrica a 30 e 50 °C obtidas para os derivados QAV, diesel e resíduo, dos petróleos alfa e beta, são mostradas na Figura 38

(não foi possível realizar medida nos gasóleos). Com aumento da faixa de ebulição dos derivados (QAV < diesel < resíduo) foi observada a diminuição da condutividade elétrica e aumento da constante dielétrica nas duas temperaturas.

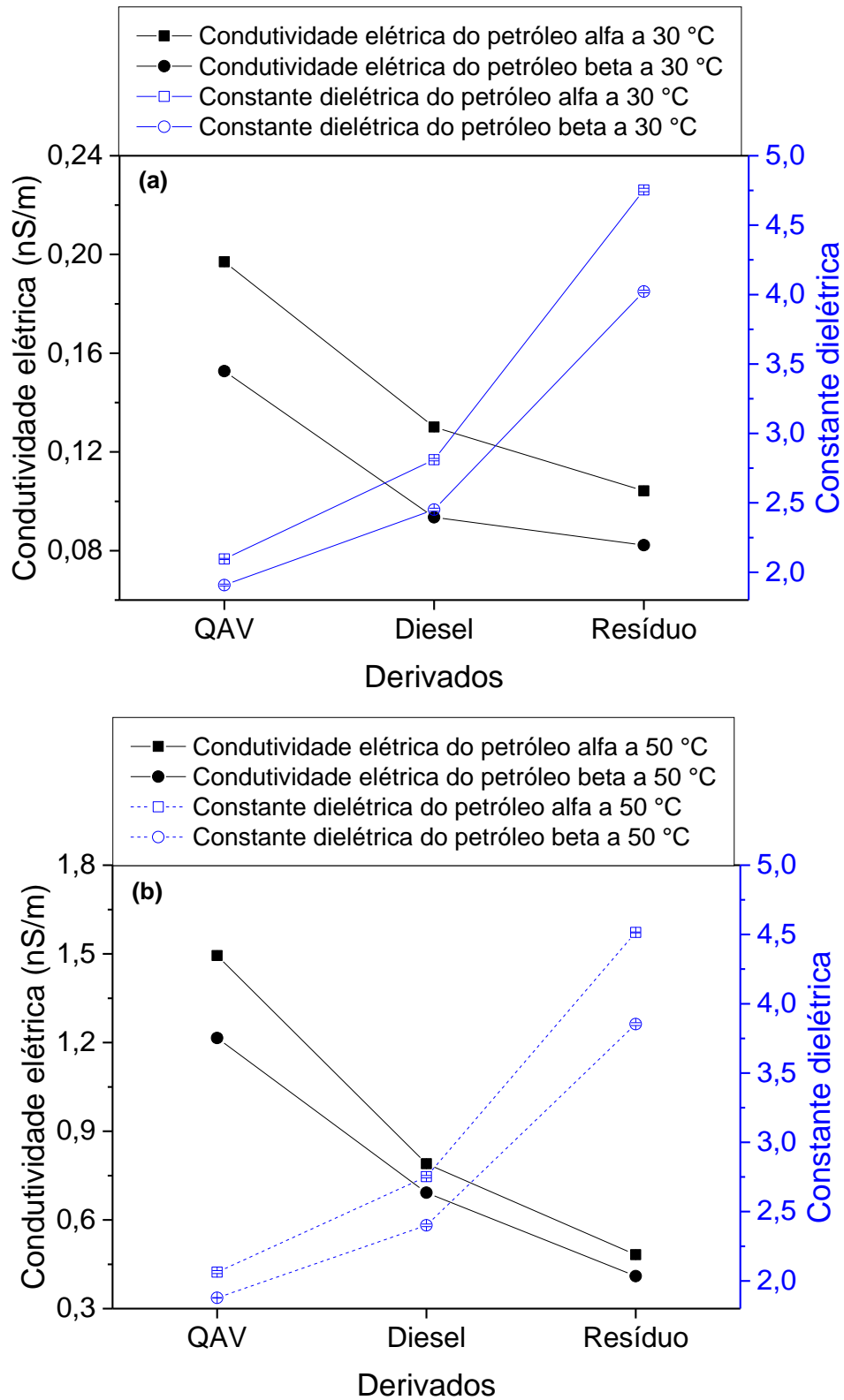


Figura 38 – Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica dos derivados QAV, diesel e resíduo atmosférico dos petróleos alfa e beta a (a) 30 °C e (b) 50 °C.

Para comparação entre os derivados de um mesmo petróleo, de acordo com o Manual de Informações Técnicas do Querosene de Aviação Petrobras (2014), o QAV é constituído por compostos orgânicos parafínicos e aromáticos. Segundo Sher (1998), o diesel é uma mistura mais complexa contendo compostos parafínicos, naftênicos, aromáticos polinucleados e compostos com heteroátomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros. Logo, possivelmente, a constante dielétrica aumentou nos derivados devido ao acúmulo de compostos de maior polaridade com aumento da faixa de ebulição dos derivados. Por exemplo, segundo Lide (2004), as constantes dielétricas do hexano (composto saturado) e benzeno (composto aromático) são respectivamente 1,8865 e 2,2825 a 20 °C. Também foi observado que todos os derivados do petróleo alfa apresentaram maior constante dielétrica do que os derivados do petróleo beta. Esse resultado está relacionado à maior concentração de compostos polares no petróleo alfa: resinas e asfaltenos (Tabela 7) e NAT (Tabela 5).

Na Figura 28 foi observado o aumento da viscosidade cinemática com aumento da faixa de ebulição do derivado. Não foi possível medir a viscosidade cinemática dos resíduos por falta de infraestrutura no laboratório, mas nota-se que o resíduo atmosférico (o qual concentra as frações mais pesadas) apresentou resultados de viscosidade cinemática superiores ao QAV ou diesel. Nesse cenário, a diminuição da condutividade elétrica pode ser atribuída à viscosidade crescente dos derivados de um mesmo petróleo.

Tanto a 30 quanto a 50 °C, os derivados do petróleo alfa apresentam maior condutividade elétrica do que os derivados do petróleo beta. A explicação também está na composição de polares (Tabela 7) e NAT (Tabela 5) que são os promotores da condutividade elétrica nesse meio oleoso.

5.2.3 Misturas dos Derivados e Petróleos

Investigou-se o comportamento da condutividade elétrica e da constante dielétrica para as misturas QAV/petróleo, diesel/petróleo e QAV/resíduo dos petróleos alfa e beta a 30 e 50 °C.

5.2.3.1 Mistura do Derivado QAV e Petróleo

Para as misturas QAV/petróleo foram utilizadas as proporções, em base mássica: 0, 25, 50, 75 e 100 % de petróleo.

Na Figura 39a é mostrado o comportamento da condutividade elétrica e da constante dielétrica em função da incorporação dos petróleos alfa e beta ao respectivo QAV a 30 °C. Foi observado que a incorporação de petróleo causa aumento da condutividade elétrica, alcançando um valor máximo em 25 % em massa dos petróleos alfa e beta. A partir de 25 % de petróleo na mistura, a condutividade elétrica diminui. Na Figura 39b, foi obtido o mesmo perfil de elevação da condutividade elétrica até o valor máximo (em 25 % de petróleo) e depois decréscimo, a partir de 25 % de petróleo. Observou-se que tanto a 30 °C quanto a 50 °C a condutividade elétrica da mistura QAV/petróleo alfa foi superior à mistura com QAV/petróleo beta. Este resultado está relacionado à maior concentração de espécies portadoras de carga presentes no QAV e petróleo alfa: NAT e enxofre (Tabela 4) e resinas e asfaltenos (Tabela 7). O aumento da condutividade elétrica está relacionado à adição de grupos portadores de carga, enquanto que o decréscimo está relacionado à viscosidade crescente da mistura (mostrado na Figura 30), provavelmente, devido à agregação de asfaltenos.

Observou-se um aumento linear da constante dielétrica com acréscimo da porcentagem de petróleo no respectivo QAV. Foram encontrados coeficientes de determinação do ajuste linear superiores a 98 % ($R^2 > 0,980$).

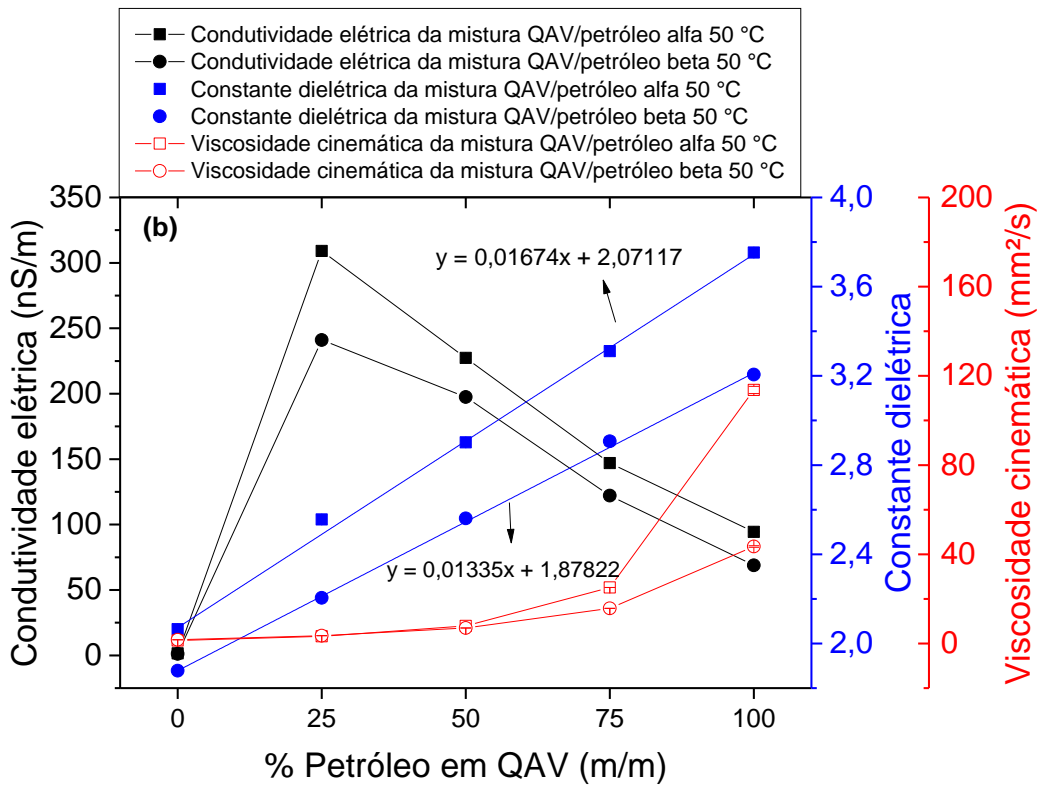
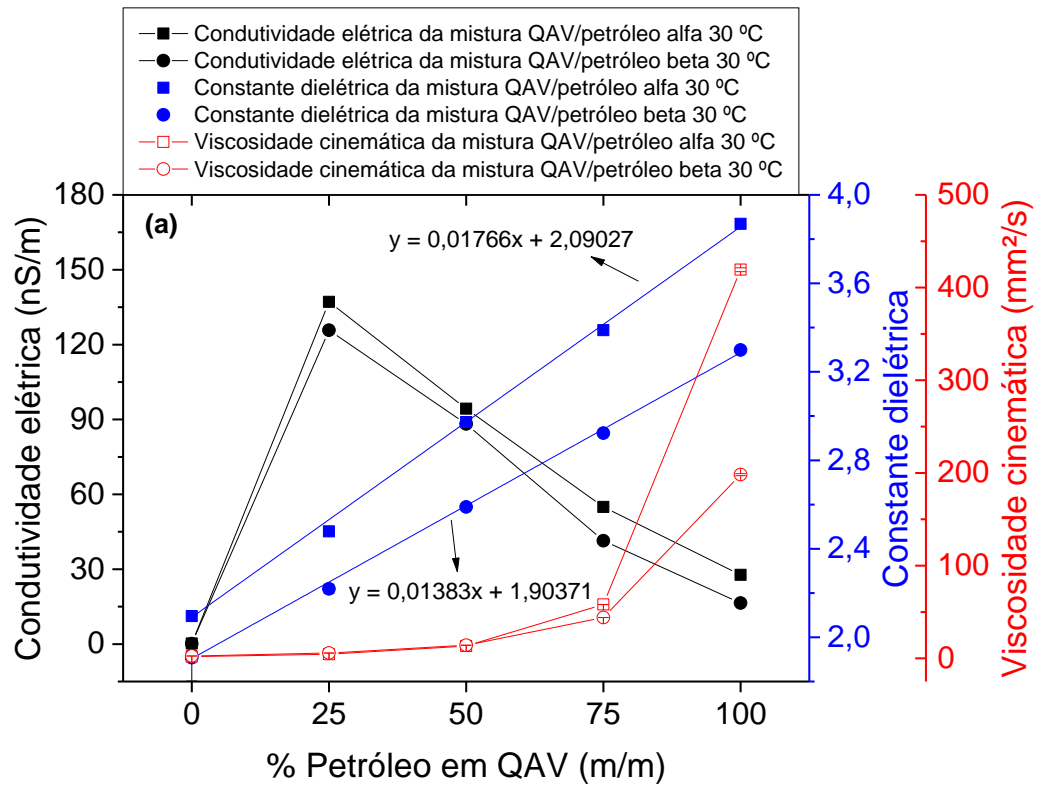


Figura 39 – Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica para as misturas QAV/petróleo em função da incorporação dos petróleos alfa e beta nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C.

Tal comportamento pode ser explicado pela equação de Onsager (ONSAGER, 1936), Equação 33:

$$K = \sum_i \frac{(n_i^2 + 2)^2 \mu_{oi}^2 N_i}{18kT \epsilon_o V_i} + \frac{n_i^2}{2} \left(1 + \frac{n_i^2}{K} \right) \quad (33)$$

Em que a constante dielétrica K de uma solução qualquer é função da constante de Boltzmann (k) da temperatura absoluta (T) e n_i , N_i , V_i e μ_{oi} que são respectivamente o índice de refração, número, volume molecular e momento de dipolo da espécie i . De acordo com Chow e outros (2004), se $K \gg n$, então a constante dielétrica torna-se constante em relação a N_i , que é o resultado obtido nesse trabalho. Desta equação, a constante dielétrica foi inversamente proporcional à temperatura e aditiva em relação às diferentes espécies presentes conforme a incorporação do petróleo e consequente aumento do número de espécies portadoras de carga (N_i).

Ainda na equação 33, a inclinação da reta é proporcional ao momento de dipolo, índice refrativo e volume molecular das espécies. Embora muitas espécies químicas sejam encontradas nas frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, essas classes são separadas por diferença de polaridade e isso sugere que o momento dipolar tende a aumentar na ordem saturados < aromáticos < resinas < asfaltenos. Portanto, a maior inclinação das retas obtidas para as misturas QAV/petróleo alfa, observadas na Figura 39, está relacionada à maior quantidade de NAT, enxofre, aromáticos, resinas e asfaltenos do petróleo alfa (Tabelas 4, 5 e 7).

5.2.3.2 Mistura do Derivado Diesel e Petróleo

Para as misturas diesel/petróleo foram utilizadas as proporções, em base mássica: 0, 25, 50, 75 e 100 % de petróleo. Na Figura 40 é mostrado o comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica das misturas diesel/petróleo a 30 e 50 °C. Foi encontrado o mesmo comportamento obtido para a mistura QAV/petróleo.

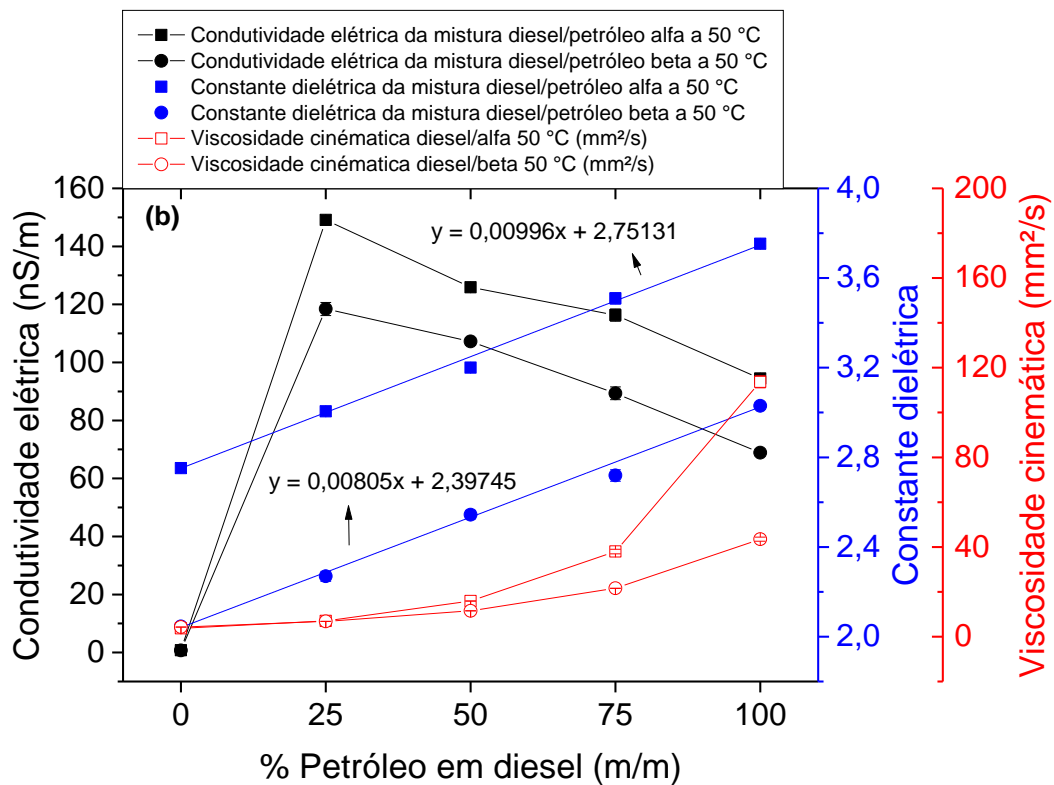
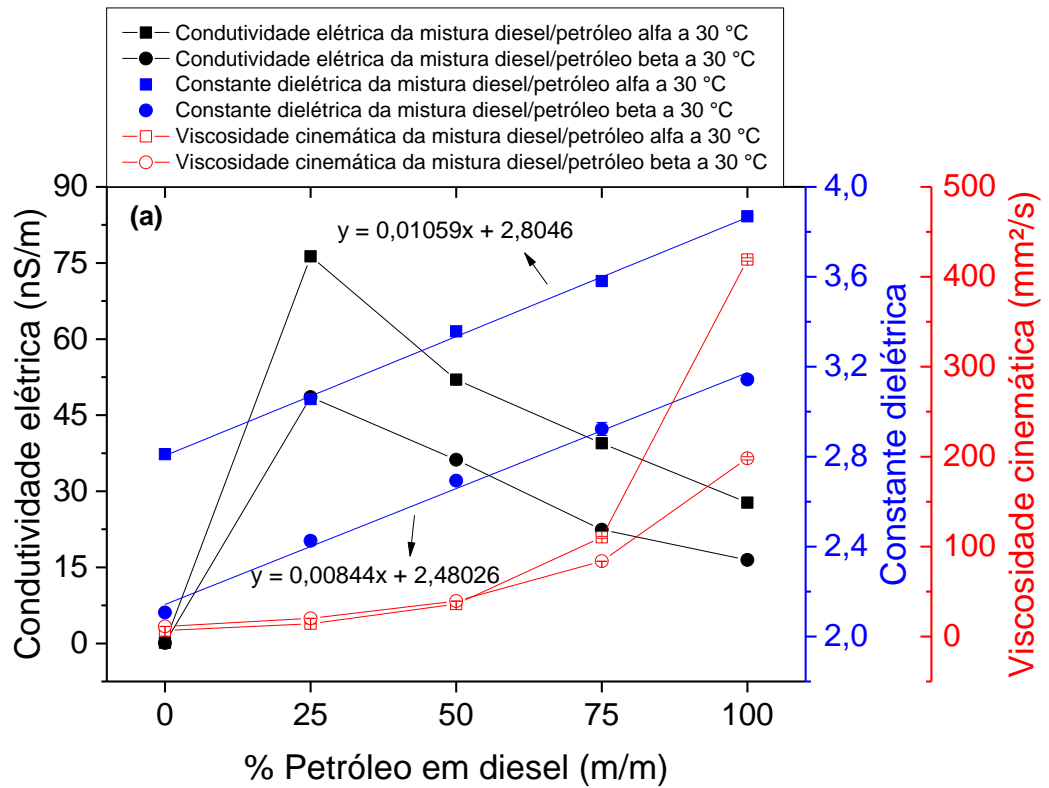


Figura 40 - Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica para as misturas diesel/petróleo em função da incorporação dos petróleos alfa e beta nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C.

Para os dois petróleos, tanto a 30 °C quanto a 50 °C, o valor máximo de condutividade elétrica foi observado com a incorporação de 25 % de petróleo. Entretanto, o resultado da condutividade elétrica máxima foi menor do que aquele encontrado para a mistura QAV/petróleo. Nesse caso, a maior viscosidade dos cortes diesel (Figura 30) pode ser a responsável por essa observação.

Para a constante dielétrica, o mesmo comportamento também foi obtido: as misturas do petróleo alfa apresentaram maiores valores de constante dielétrica, tanto a 30 °C quanto a 50 °C. Observou-se que as inclinações de reta da constante dielétrica das misturas do petróleo alfa foram maiores do que as obtidas para as misturas do petróleo beta, que é um resultado equivalente ao obtido anteriormente na Figura 39.

5.2.3.3 Mistura do Derivado QAV e Resíduo Atmosférico

O comportamento das propriedades elétricas para as misturas QAV/resíduo é mostrado na Figura 41. Foi observado o mesmo comportamento das misturas QAV/petróleo e diesel/petróleo.

O resultado da condutividade elétrica máxima com incorporação do 25 % de resíduo, nas duas temperaturas, foi maior do que o valor das misturas QAV/petróleo e diesel/petróleo. Isso reforça o fato de que os compostos polares têm maior influência na condutividade elétrica, pois o resíduo concentra os compostos mais polares: resinas e asfaltenos.

Foram observados: (i) maiores valores da constante dielétrica para as misturas QAV/resíduo do que QAV/petróleo, em todos os pontos de incorporação de petróleo ou resíduo; e (ii) maior inclinação das retas dessas misturas se comparadas às misturas QAV/petróleo. Esses resultados estão relacionados à maior concentração de polares no resíduo, se comparada ao respectivo petróleo.

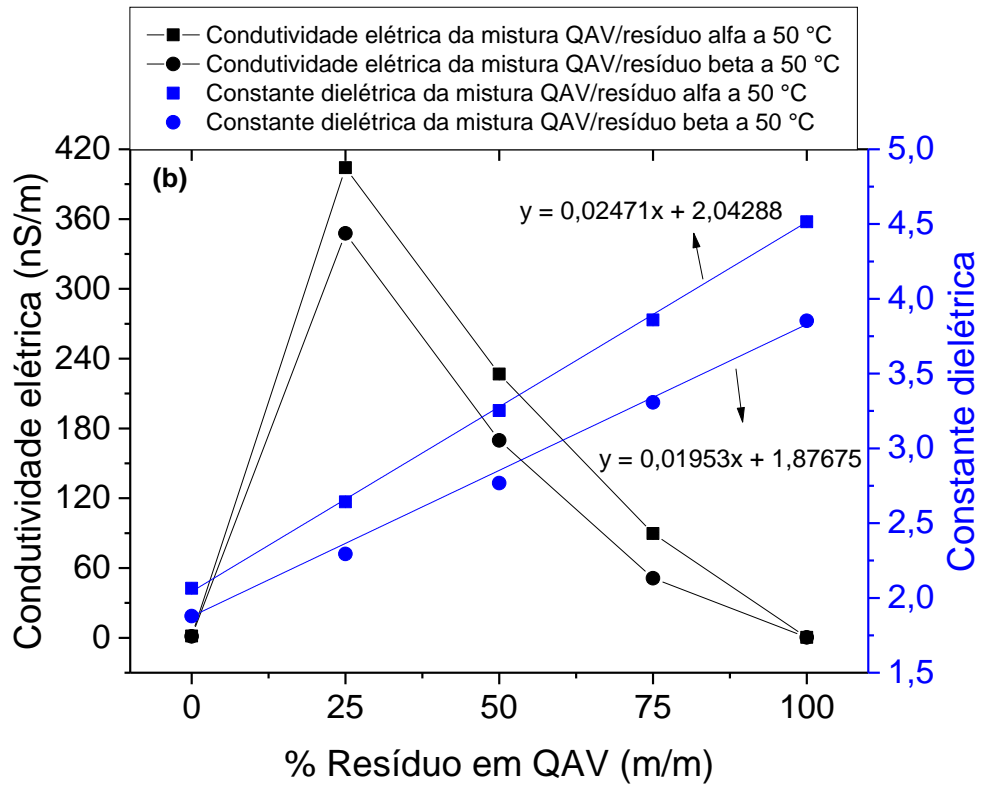
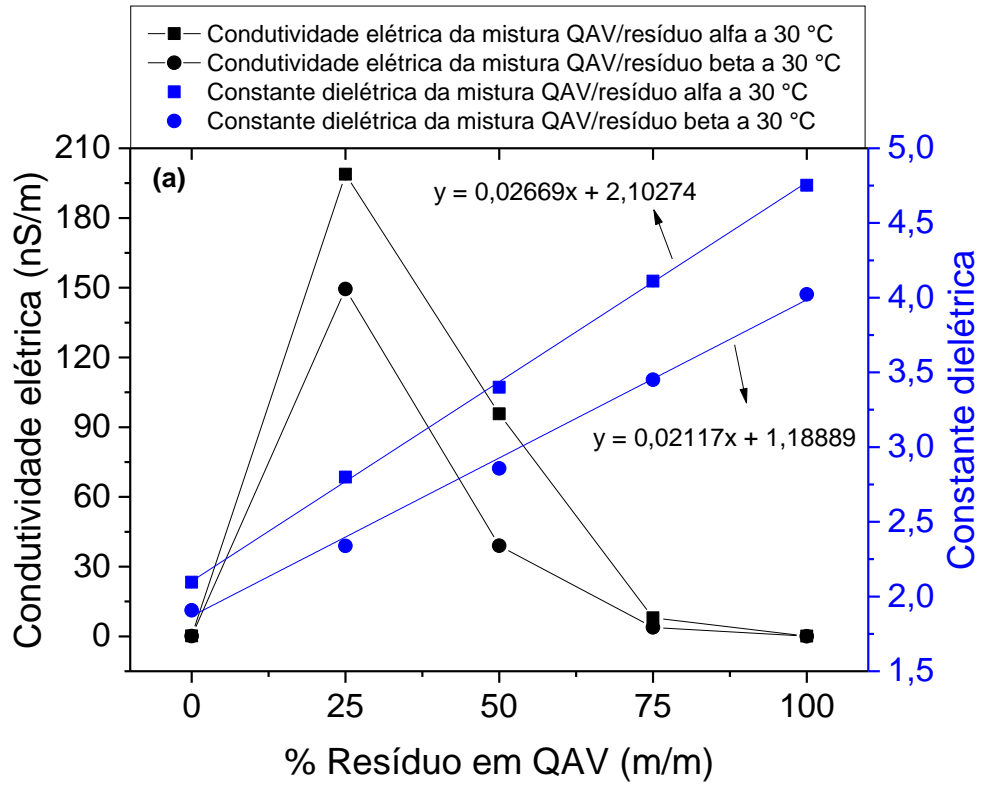


Figura 41 - Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica para as misturas QAV/resíduo em função da incorporação dos resíduos atmosféricos do petróleo alfa e beta nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C.

5.2.4 Emulsões de Petróleo A/O

O diagrama de Bode característico e o circuito elétrico proposto para as emulsões A/O de 10, 30 e 50 % m/m do petróleo alfa (semelhante para o petróleo beta), nas duas temperaturas, é mostrado na Figura 42. O perfil encontrado difere ligeiramente daquele obtido para os petróleos, na Figura 32. O circuito elétrico de melhor ajuste consiste em um resistor (R_o) ligado em paralelo a um elemento de fase constante (CPE_o), o qual está ligado em série a um outro conjunto de resistor ($R_{A/O}$) e $CPE_{A/O}$ em paralelo. O CPE simula o comportamento de um capacitor não-ideal devido à não-homogeneidade na interface emulsão/eletrodo (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005). R_o e CPE_o são a resistência e capacitância da fase óleo, enquanto que $R_{A/O}$ e $CPE_{A/O}$ são a resistência e capacitância da fase emulsionada A/O. Com o ajuste dos dados foram obtidos erros menores do que 1,0 % e qui-quadrado da ordem de 10^{-5} , evidenciando um bom ajuste.

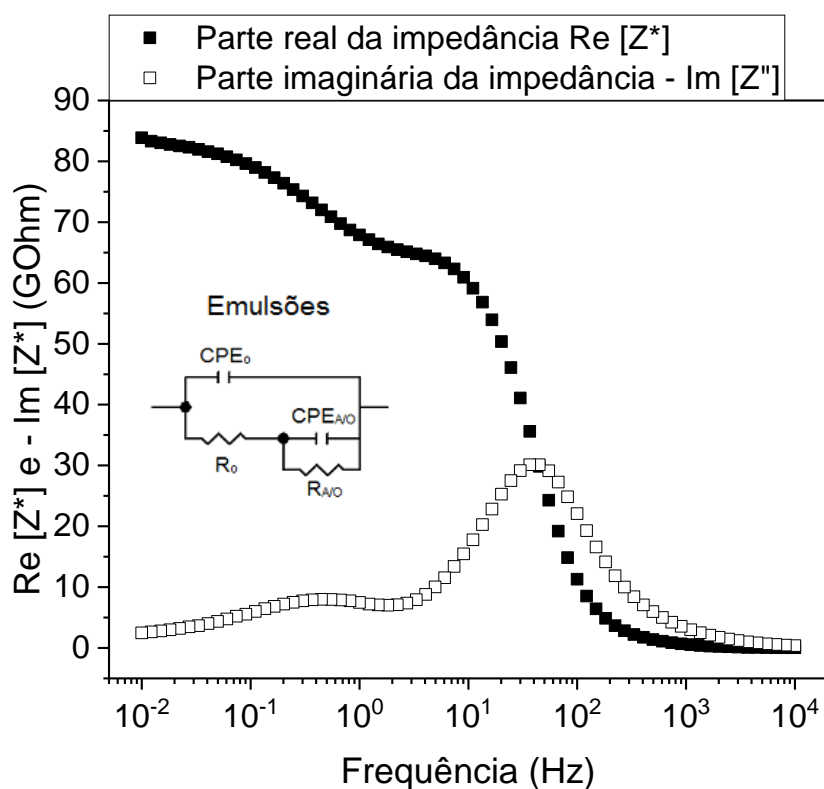


Figura 42 - Diagrama de Bode característico para as emulsões A/O de 10, 30 e 50 % m/m do petróleos alfa e circuito elétrico proposto, a 30 e 50 °C, no intervalo de 10 mHz a 10 kHz.

Na Figura 43 são mostrados os diagramas de Nyquist característicos para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m a 30 °C (semelhante a 50°C). O primeiro semicírculo é definido entre 10 kHz a 1,0 Hz, assim como ocorre no petróleo, Figura 31, identificando a impedância da fase óleo. O segundo semicírculo é formado abaixo de 1 Hz, como pode ser identificado na Figura 42, e é atribuído à impedância da fase emulsionada.

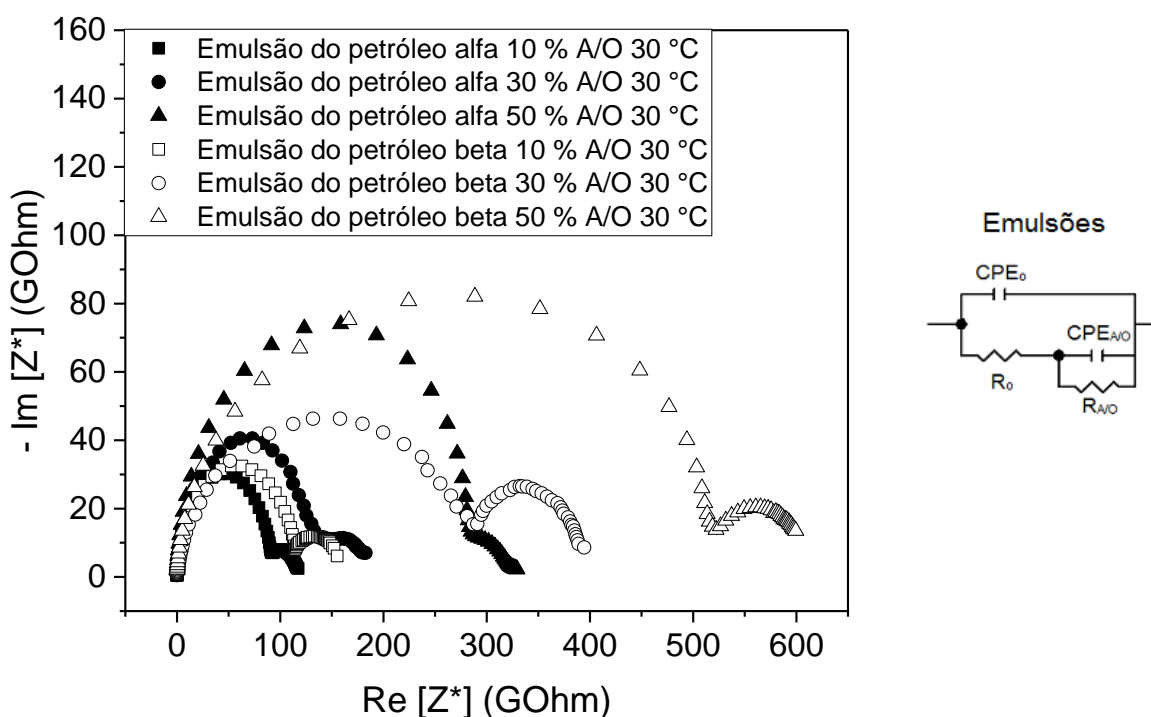


Figura 43 - Diagramas de Nyquist característicos e circuito elétrico proposto no ajuste para as emulsões do petróleo alfa com 10, 30 e 50 % m/m de água em óleo, a 30 e 50 °C.

A incorporação de água salina (60 g/L) aos petróleos causou aumento dos raios dos semicírculos na Figura 43. Qualitativamente, pela Equação 6, houve diminuição da condutividade elétrica, conforme Figuras 44a e 44b. Comparando com a Figura 31, que evidencia o comportamento da viscosidade em função da incorporação de água aos petróleos, fica claro a diminuição da condutividade elétrica está relacionada à elevação da viscosidade cinemática com incorporação de água, diminuindo a mobilidade dos portadores de carga no meio (Equação 8). De acordo com Kilpatrick (2002) e Czarnecki e Moran (2005), a adição de água estabiliza as emulsões de petróleo do tipo A/O devido à

formação de um filme interfacial viscoelástico entre a fase óleo e a fase aquosa. Com adição de água no óleo, os compostos iônicos e polares difundem do óleo para a fase aquosa, diminuindo a concentração de portadores de carga no óleo. Portanto, a adição de água provoca efeito simultâneo de diminuição da mobilidade e concentração dos portadores de carga presentes naturalmente no petróleo.

Na superfície de ajuste não-linear, Figura 44, é mostrado o comportamento da condutividade elétrica das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m de água em função da composição dos petróleos (Tabela 8), a 30 °C e 50 °C. Observou-se a elevação da condutividade elétrica em quatro situações: (i) quando houve aumento da temperatura, Figura 44a para Figura 44b; (ii) quando houve redução do teor de água emulsionada; (iii) quando houve elevação do NAT, enxofre e razões resinas/asfaltenos e aromáticos/asfaltenos; e (iv) quando houve diminuição nas razões saturados/aromáticos e saturados/asfaltenos.

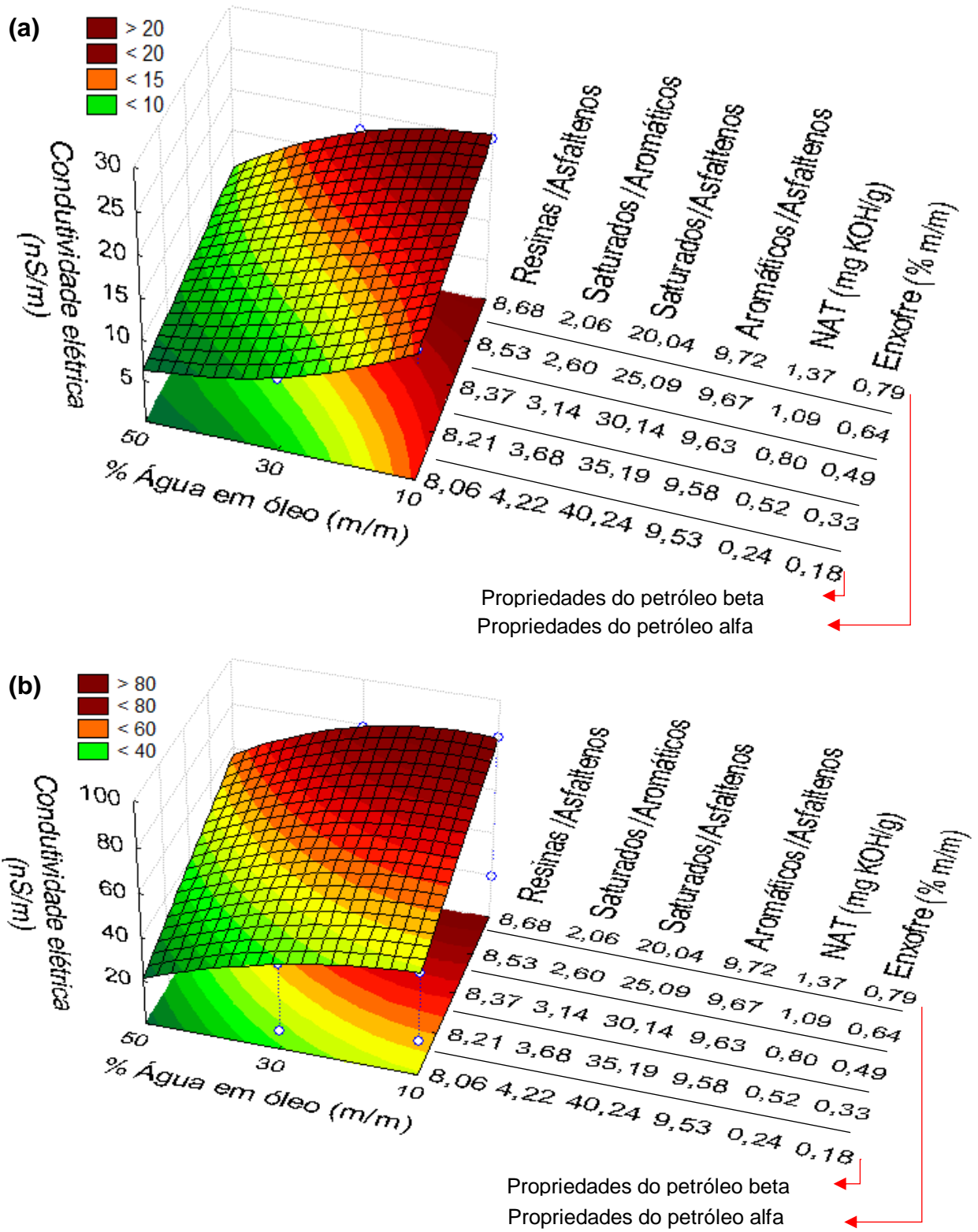


Figura 44 - Superfícies de ajuste não-linear da condutividade elétrica das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m de água em função da composição: razão resinas/asfaltenos, saturados/aromáticos, saturados/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos, NAT e enxofre nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C.

Na superfície de ajuste não-linear observada na Figura 45, é mostrado o comportamento da constante dielétrica das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m de água em função da composição dos petróleos (Tabela 8), a 30 °C e 50 °C. Foi observada a elevação da constante dielétrica em quatro situações: (i) quando houve redução da temperatura, Figura 45b para Figura 45a; (ii) quando houve acréscimo do teor de água emulsionada; (iii) quando houve elevação do NAT, enxofre e razões resinas/asfaltenos e aromáticos/asfaltenos; e (iv) quando houve diminuição nas razões saturados/aromáticos e saturados/asfaltenos.

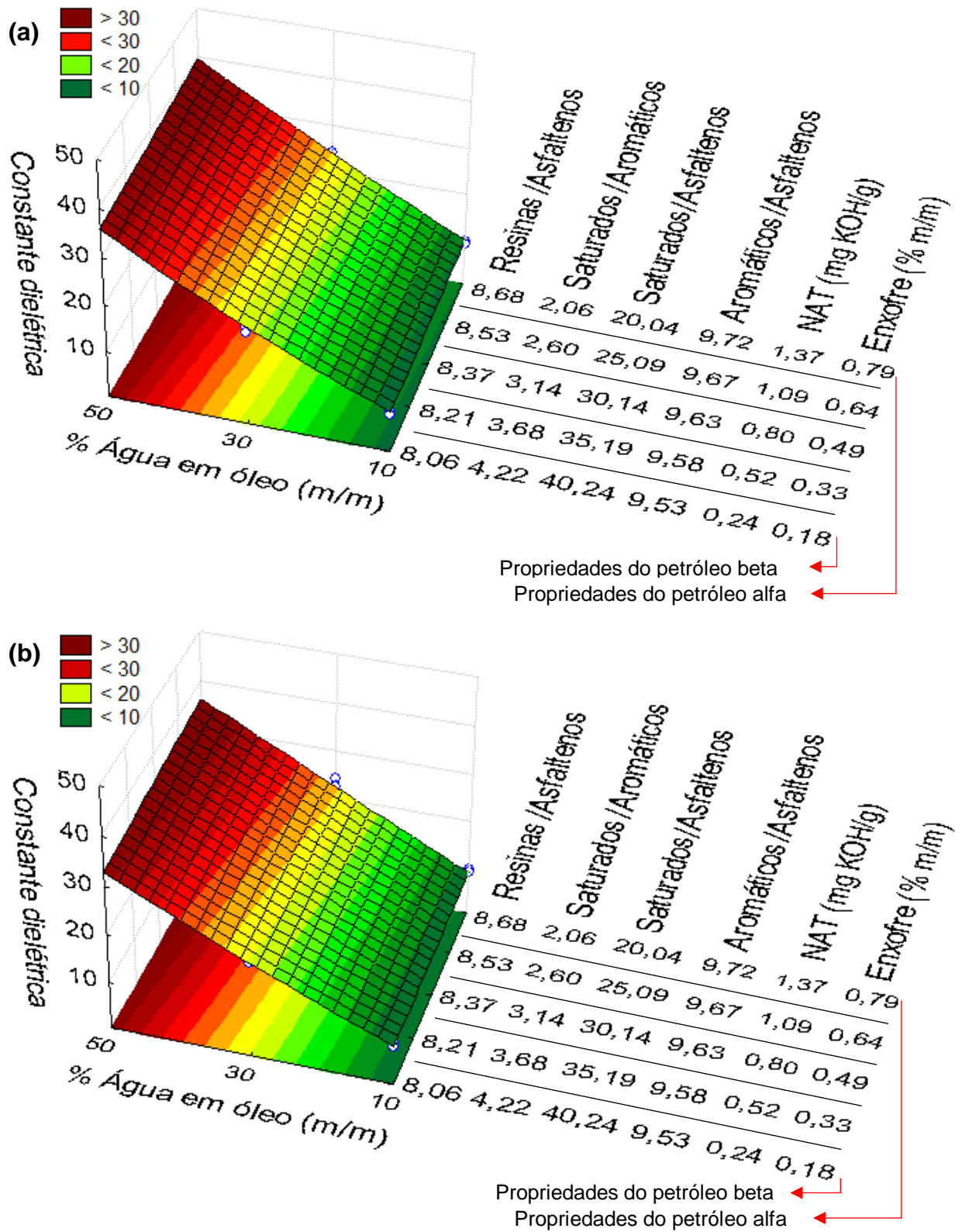


Figura 45 - Superfícies de ajuste não-linear da constante dielétrica das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m de água em função da composição: razão resinas/asfaltenos, saturados/aromáticos, saturados/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos, NAT e enxofre nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C.

Para facilitar a análise, na Figura 46, é mostrado comportamento das propriedades elétricas das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m de água em função do acréscimo de água aos petróleos (dados representativos dos dois petróleos somente, Figuras 44 e 45). Em relação à condutividade elétrica, foi observado que: (i) houve aumento da condutividade elétrica com acréscimo de água ao petróleo, tanto a 30 °C quanto a 50 °C (Figuras 46a e 46b); e (ii) os maiores valores de condutividade elétrica foram obtidos para emulsões A/O do petróleo alfa tanto a 30 °C (Figura 46a) quanto a 50 °C (Figura 46b). A respeito da constante dielétrica, foi observado que a incorporação de água nas emulsões A/O resulta em: (i) aumento da constante dielétrica com o acréscimo de água nos petróleos alfa e beta, tanto a 30 °C quanto a 50 °C (Figuras 46a e 46b); e (ii) maiores valores de constante dielétrica observados para as emulsões A/O do petróleo alfa tanto a 30 °C (Figura 46a) quanto a 50 °C (Figura 46b).

Foi observado comportamento linear em relação à constante dielétrica das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com adição de água. As equações de reta estão indicadas nas Figuras 46a e 46b. Foram obtidos bons ajustes com coeficientes de determinação superiores a 98,5 % ($R^2 > 0,985$). Três observações foram identificadas. Primeira observação: a inclinação das retas de constante dielétrica em função do acréscimo de água, obtidas para as emulsões A/O são superiores àquelas obtidas para as misturas derivados/petróleos, tanto a 30°C quanto a 50 °C. Esse fato está relacionado à incorporação da água salina. Por exemplo, segundo Lide (2004), a constante dielétrica da água pura é de 76,60 a 30 °C e 69,88 a 50 °C, que já são valores bem superiores aos encontrados para os cortes, misturas e petróleos. Segunda observação: as inclinações das retas de constante dielétrica em função do acréscimo de água no petróleo alfa são superiores àquelas obtidas para o petróleo beta. Este resultado está relacionado à constante dielétrica dos petróleos: $3,869 \pm 0,008$ e $3,753 \pm 0,011$ para o petróleo alfa, a 30 e 50 °C, respectivamente; $3,299 \pm 0,011$ e $3,206 \pm 0,007$ para o petróleo beta, a 30 e 50 °C, respectivamente. Terceira observação: o acréscimo de temperatura, de 30 para 50 °C, causou diminuição das inclinações das retas da constante dielétrica em função do acréscimo de água em 6,91 % para o petróleo alfa e 4,28 % para o petróleo beta. Esse resultado confirma o maior efeito da temperatura em meios que possuem maior quantidade de compostos polares (nesse caso as emulsões A/O do petróleo alfa).

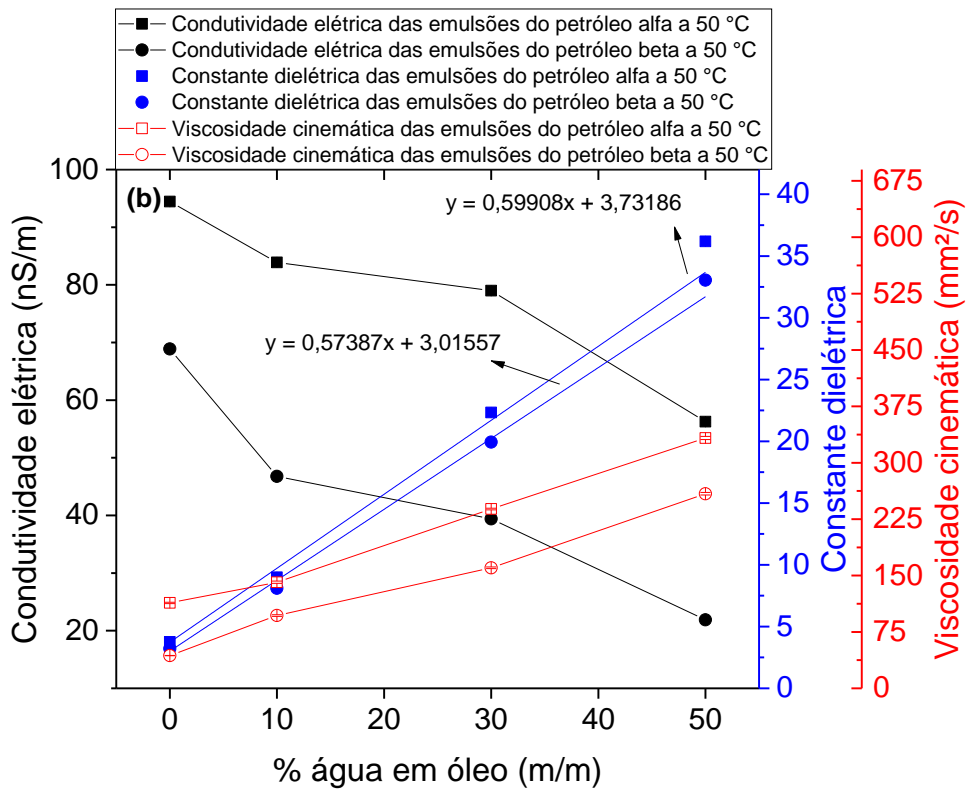
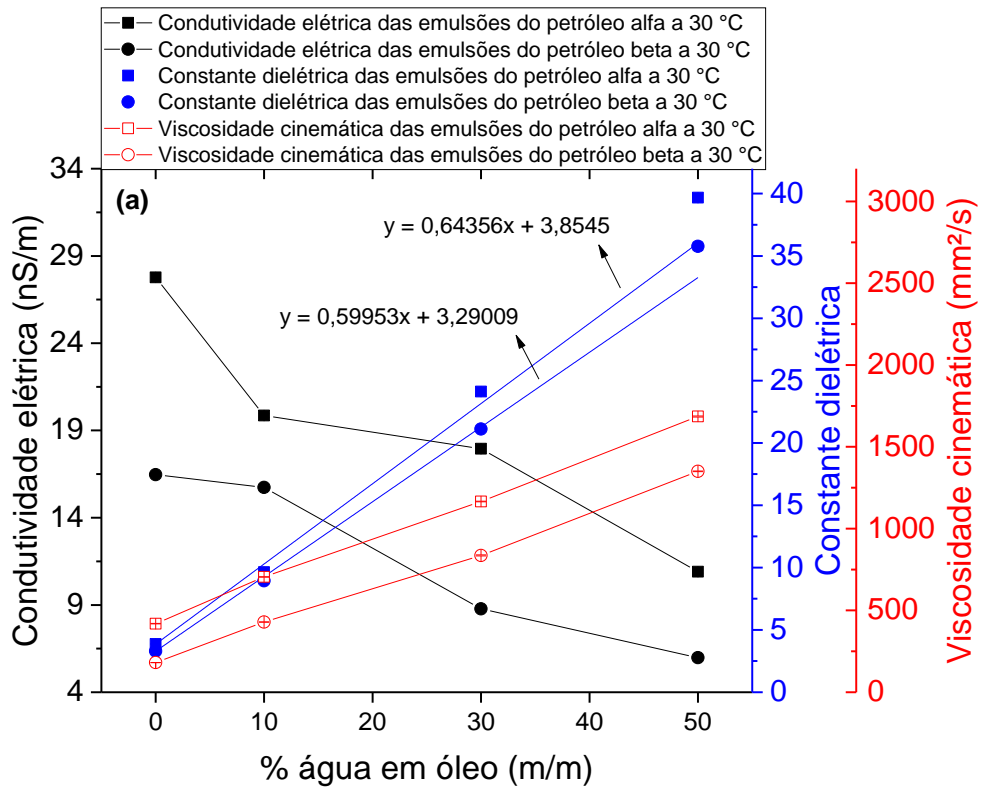


Figura 46 - Comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 10, 30 e 50 % m/m de água em função da incorporação de água aos petróleos nas temperaturas de (a) 30 °C e (b) 50 °C.

Na Figura 47 é mostrado o comportamento das propriedades elétricas para todas as amostras do petróleo alfa nas temperaturas de 30 e 50 °C. Foi possível perceber que a elevação da temperatura causou aumento da condutividade elétrica e diminuição da constante dielétrica de todas as amostras analisadas do petróleo alfa. A ordem crescente da condutividade elétrica para as amostras do petróleo alfa ficou determinada, em temperatura constante, respectivamente como: derivados (resíduo atmosférico, diesel e QAV) < emulsões (50, 30, 10 % m/m) < petróleo alfa < misturas (diesel/petróleo alfa, QAV/petróleo alfa e QAV/resíduo atmosférico alfa, nas proporções de 75, 50 e 25 % de petróleo alfa ou resíduo alfa).

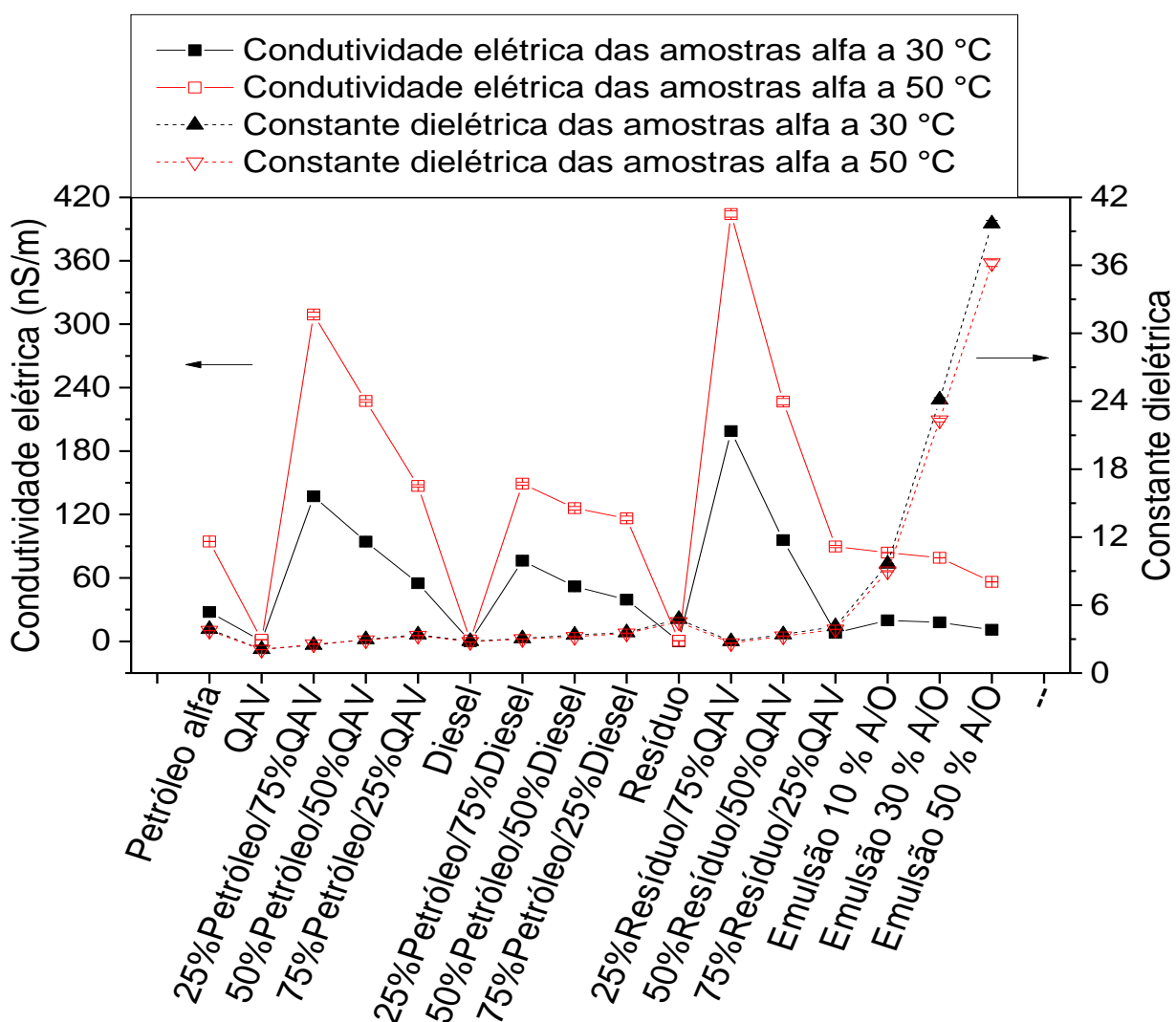


Figura 47 – Comportamento da condutividade elétrica e da constante dielétrica para o petróleo alfa, derivados do petróleo alfa, misturas dos derivados com petróleo alfa e emulsões A/O do petróleo alfa com 10, 30 e 50 % m/m de água nas temperaturas de 30 e 50 °C.

Para a constante dielétrica das amostras do petróleo alfa, a ordem obtida foi: QAV e misturas QAV/petróleo alfa (25, 50 e 75 % m/m de petróleo alfa) < diesel e misturas diesel/petróleo alfa (25, 50 e 75 % m/m de petróleo alfa) < petróleo alfa < resíduo atmosférico e misturas QAV/resíduo atmosférico do petróleo alfa (25, 50 e 75 % de resíduo) < emulsões A/O do petróleo alfa (10, 30 e 50 % m/m de água).

O comportamento das propriedades elétricas para todas as amostras do petróleo beta, nas temperaturas de 30 e 50 °C, é mostrado na Figura 48. Foi possível perceber que a elevação da temperatura também causou aumento da condutividade elétrica e diminuição da constante dielétrica de todas as amostras analisadas do petróleo beta.

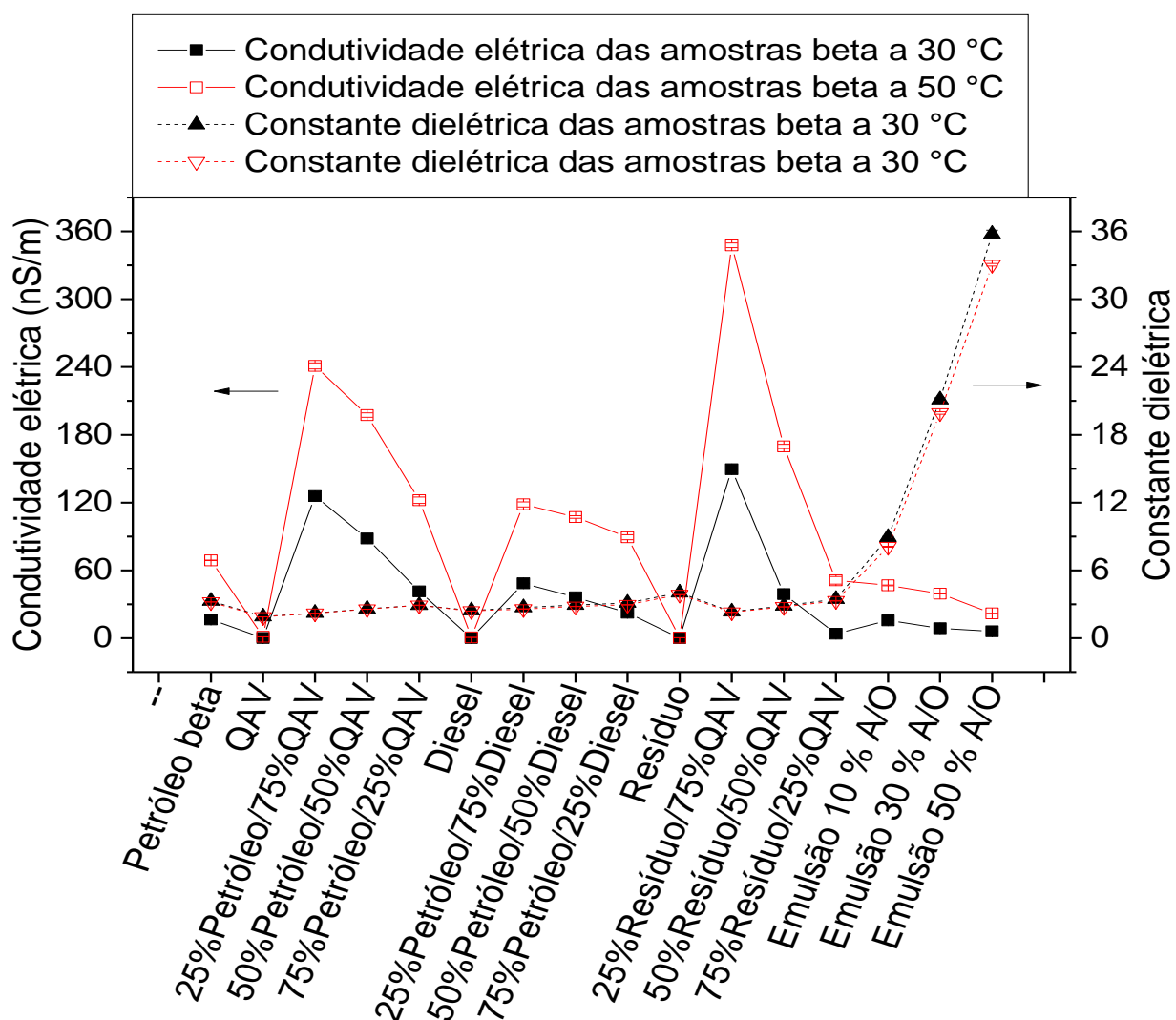


Figura 48 - Comportamento da condutividade elétrica e da constante dielétrica para o petróleo beta, derivados do petróleo alfa, misturas dos derivados com petróleo alfa e emulsões A/O do petróleo alfa com 10, 30 e 50 % m/m de água nas temperaturas de 30 e 50 °C.

A ordem crescente da condutividade elétrica para as amostras do petróleo beta ficou determinada, em temperatura constante, respectivamente como: derivados (resíduo atmosférico, diesel e QAV) < emulsões (50, 30, 10 % m/m) < petróleo beta < misturas (diesel/petróleo beta, QAV/petróleo beta e QAV/resíduo atmosférico do petróleo beta, nas proporções de 75, 50 e 25 % de resíduo).

Para a constante dielétrica das amostras do petróleo beta, a ordem crescente obtida foi: QAV e misturas QAV/petróleo beta (25, 50 e 75 % m/m de petróleo beta) < diesel e misturas diesel/petróleo beta (25, 50 e 75 % m/m de petróleo beta) < petróleo beta < resíduo atmosférico e misturas QAV/resíduo atmosférico do petróleo beta (25, 50 e 75 % de resíduo) < emulsões A/O do petróleo beta (10, 30 e 50 % m/m de água).

5.3 Estudo de Correlações de Propriedades Elétricas e Viscosidade Cinemática

Com os resultados das propriedades elétricas obtidas para as misturas e emulsões analisadas, foi possível estabelecer regressões para a constante dielétrica e viscosidade cinemática. O intuito dessa parte do trabalho foi de demonstrar a possibilidade de correlação entre viscosidade e constante dielétrica para as misturas derivados/petróleos e emulsões A/O dos petróleos alfa e beta. Para as misturas, o modelo de melhor ajuste foi o exponencial, Equação 34, enquanto que para as emulsões, o modelo linear foi utilizado.

$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \quad (34)$$

Em que y_0 , A , e R_0 são constantes genéricas utilizadas no ajuste.

5.3.1 Correlações para Misturas QAV e Petróleo

Para as misturas do tipo QAV/petróleo, a 30 °C, as curvas dos ajustes exponenciais são mostradas na Figura 49.

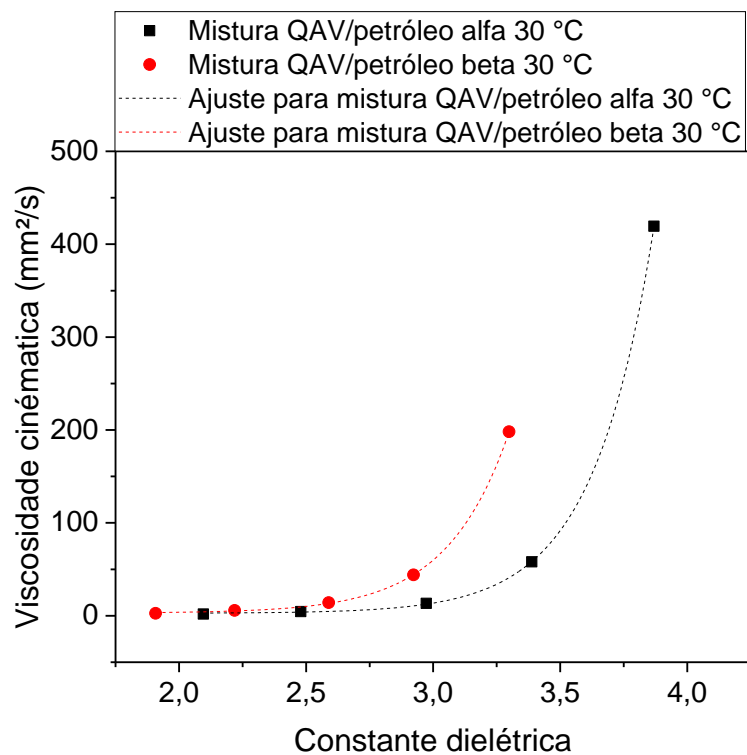


Figura 49 - Curvas de ajuste exponencial para as misturas dos petróleos alfa e beta, do tipo QAV/petróleo, na temperatura de 30 °C.

Os parâmetros da equação de ajuste exponencial estão disponíveis na Tabela 9. Os dois ajustes apresentaram boa estatística com coeficiente de determinação superior a 99 % ($R^2 > 0,990$).

Tabela 9 - Parâmetros do ajuste exponencial para as misturas do tipo QAV/petróleo para os petróleos alfa e beta a 30 °C.

| Modelo | Exponencial | |
|---------|---------------------------------------|---------------------------|
| Equação | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ | |
| Curva | QAV/petróleo alfa 30 °C | QAV/petróleo beta 30 °C |
| y_0 | $2,69904 \pm 0,70341$ | $2,86255 \pm 0,71635$ |
| A | $3,88367E-5 \pm 7,2715E-6$ | $2,4804E-4 \pm 6,3841E-5$ |
| R_0 | $4,18409 + 0,07156$ | $4,11532 + 0,07749$ |
| R^2 | 0,99997 | 0,99987 |

Para as misturas do tipo QAV/petróleo, a 50 °C, as curvas dos ajustes exponenciais são mostradas na Figura 50.

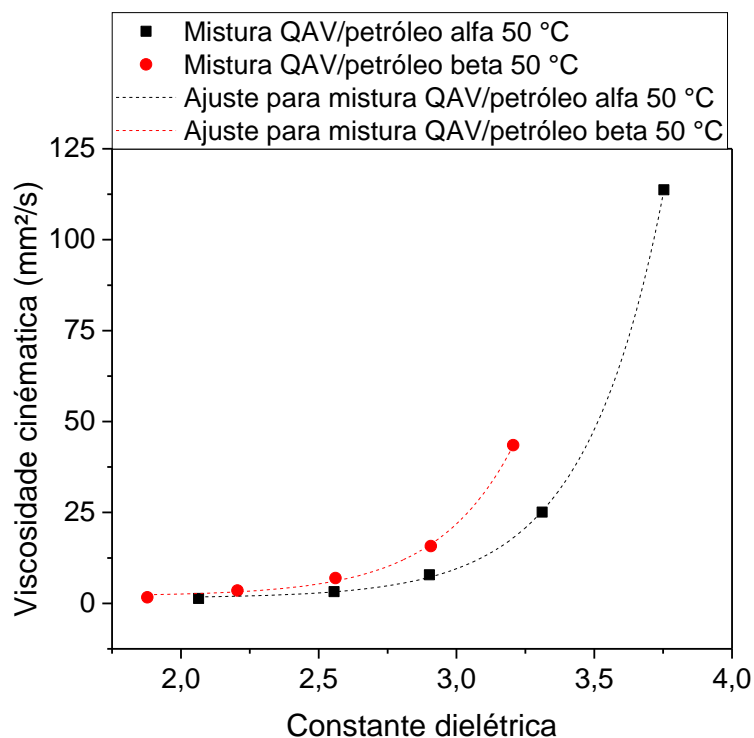


Figura 50 - Curvas de ajuste exponencial para as misturas dos petróleos alfa e beta, do tipo QAV/petróleo, na temperatura de 50 °C.

Os parâmetros da equação de ajuste exponencial estão disponíveis na Tabela 10. Novamente foi obtido um bom modelo de regressão com coeficiente de determinação superior a 99 % ($R^2 > 0,990$).

Tabela 10 - Parâmetros do ajuste exponencial para as misturas do tipo QAV/petróleo para os petróleos alfa e beta a 50 °C.

| Modelo | Exponencial | |
|---------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Equação | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ | |
| Curva | QAV/petróleo alfa 50 °C | QAV/petróleo beta 50 °C |
| y_0 | $1,47621 \pm 0,43931$ | $2,02114 \pm 0,7209$ |
| A | $2,24075E-4 \pm 5,95929E-5$ | $4,48251E-4 \pm 3,72045E-4$ |
| R_0 | $3,49687 + 0,07036$ | $3,56617 + 0,25661$ |
| R^2 | 0,99985 | 0,99749 |

5.3.2 Correlações para Misturas Diesel e Petróleo

Os parâmetros da equação de ajuste exponencial para as misturas do tipo diesel/petróleo, a 30 °C, estão disponíveis na Tabela 11. Foi obtido um bom modelo de regressão exponencial com coeficiente de determinação superior a 99 % ($R^2 > 0,990$).

Tabela 11 - Parâmetros do ajuste exponencial para as misturas do tipo diesel/petróleo para os petróleos alfa e beta a 30 °C.

| Modelo | Exponencial | |
|---------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Equação | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ | |
| Curva | diesel/petróleo alfa 30 °C | diesel/petróleo beta 30 °C |
| y_0 | $3,97481 \pm 2,55861$ | $10,00121 \pm 1,34497$ |
| A | $3,71083E-6 \pm 1,91388E-6$ | $8,42506E-6 \pm 3,76889E-6$ |
| R_0 | $4,79031 + 0,13251$ | $5,12905 + 0,13462$ |
| R^2 | 0,99967 | 0,99965 |

As curvas representativas das misturas do tipo diesel/petróleo e as curvas dos ajustes exponenciais, a 30 °C, foram representadas na Figura 51.

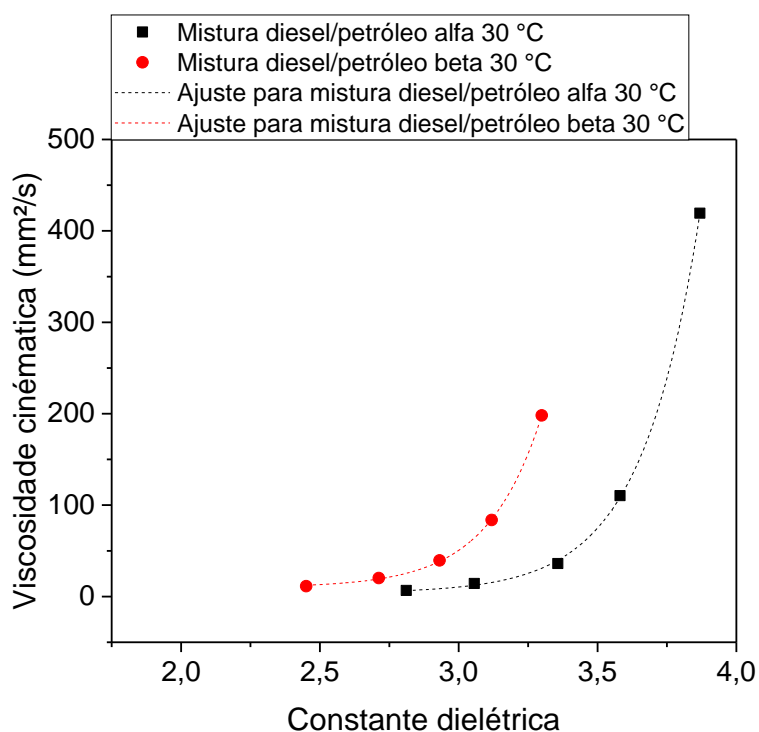


Figura 51 - Curvas de ajuste exponencial para as misturas dos petróleos alfa e beta, do tipo diesel/petróleo, na temperatura de 30 °C.

Para as misturas do tipo diesel/petróleo, a 50 °C, os resultados dos parâmetros do ajuste exponencial estão representados na Tabela 12. Também foram obtidos coeficientes de determinação superiores a 99 % ($R^2 > 0,99$).

Tabela 12 - Parâmetros do ajuste exponencial para as misturas do tipo diesel/petróleo para os petróleos alfa e beta a 50 °C.

| Modelo | Exponencial | |
|---------|---------------------------------------|----------------------------|
| Equação | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ | |
| Curva | diesel/petróleo alfa 50 °C | diesel/petróleo beta 50 °C |
| y_0 | $4,22312 \pm 2,35406$ | $0,14721 \pm 2,74233$ |
| A | $2,95122E-6 \pm 4,8044E-6$ | $0,00252 \pm 0,00412$ |
| R_0 | $4,64344 + 0,43123$ | $3,04354 + 0,49577$ |
| R^2 | 0,99621 | 0,99094 |

As curvas representativas das misturas do tipo diesel/petróleo e as curvas dos ajustes exponenciais, a 50 °C, foram representadas na Figura 52.

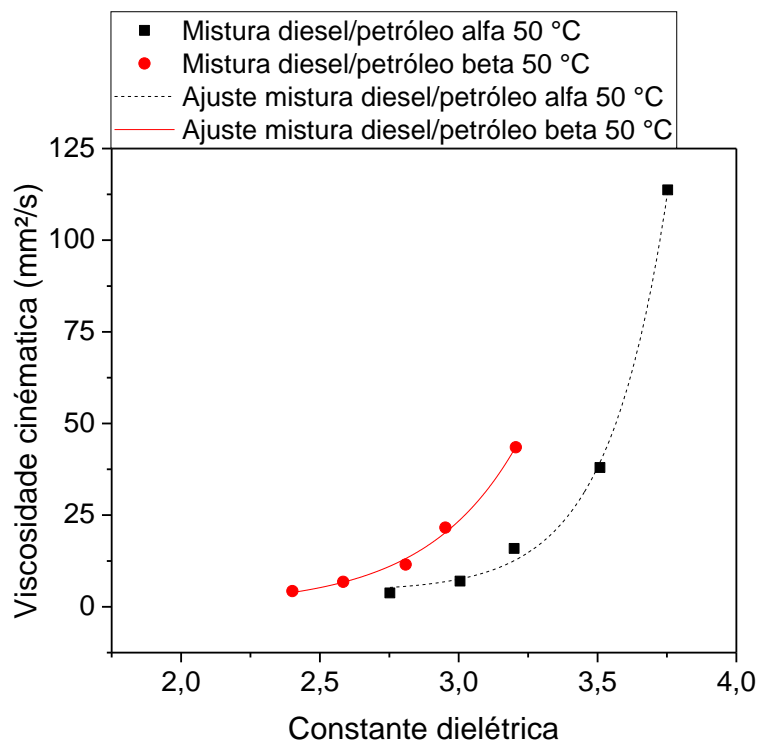


Figura 52 - Curvas de ajuste exponencial para as misturas dos petróleos alfa e beta, do tipo diesel/petróleo, na temperatura de 50 °C.

Como não foi possível medir as viscosidades das misturas QAV/resíduo, não foi possível verificar o ajuste para essas amostras.

5.3.3 Aplicação para Misturas QAV/Petróleo e Diesel/Petróleo

As curvas características de uma turbobomba são obtidas para água a temperatura ambiente. Quando uma bomba é utilizada para deslocar fluidos mais viscosos, por exemplo, petróleos e derivados, sua performance será modificada: a bomba desenvolve menor altura de elevação, a capacidade de vazão é reduzida e a potência requerida no eixo é maior, aumentando a demanda energética (KSB, 2003). Nesse caso são utilizadas cartas de correção para novos cálculos de potência requerida. Há ainda a possibilidade da diluição com óleos mais leves, entretanto, esse processo é considerado menos eficiente e quase sempre requer aquecimento da mistura (YAGHI e AL-BEMANI,

2002). Mesmo em situações em que a viscosidade é reduzida a níveis aceitáveis de bombeamento, existe a necessidade de testes de compatibilidade para prevenção da precipitação de sólidos, em sua maioria asfaltenos, onerando mais ainda os custos de produção (SANIÈRE et al., 2004).

Graças aos bons ajustes obtidos para as misturas analisadas, fica evidente que a constante dielétrica pode ser inferida a partir da viscosidade dessas misturas, para fins de cálculo de projeto. Esses resultados são particularmente importantes devido à possibilidade de redução da viscosidade de petróleos, a qual também pode ser medida indiretamente a partir da constante dielétrica, confirmada com os resultados mostrados na Figura 30 e na seção anterior. Desse modo, a perda friccional e despesas com bombeamento podem ser reduzidos. É claro que esses diluentes (QAV e diesel) têm um bom preço de mercado. Uma corrente de reciclo é uma maneira de reduzir os custos nesse processo, mas requer um alto investimento para construção e operação de uma tubulação adicional.

5.3.4 Correlações para as Emulsões A/O dos Petróleos Alfa e Beta

Foram obtidos bons ajustes na regressão linear da viscosidade cinemática em função da constante dielétrica das emulsões A/O dos petróleos alfa e beta a 30 °C. Os coeficientes de determinação encontrados foram superiores a 99 % ($R^2 > 0,990$). Os parâmetros de ajuste foram apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros do ajuste linear para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta a 30 °C.

| Modelo | Linear | |
|----------------|----------------------|---------------------|
| Equação | $y = a + b.x$ | |
| Curva | Emulsões alfa 30 °C | Emulsões beta 30 °C |
| a | 326,75949 ± 37,94936 | 94,08282 ± 22,68725 |
| b | 34,51907 ± 1,5951 | 38,81297 ± 1,06476 |
| R ² | 0,99362 | 0,99775 |

Na Figura 53 são mostradas as retas do ajuste linear para as emulsões na temperatura de 30 °C.

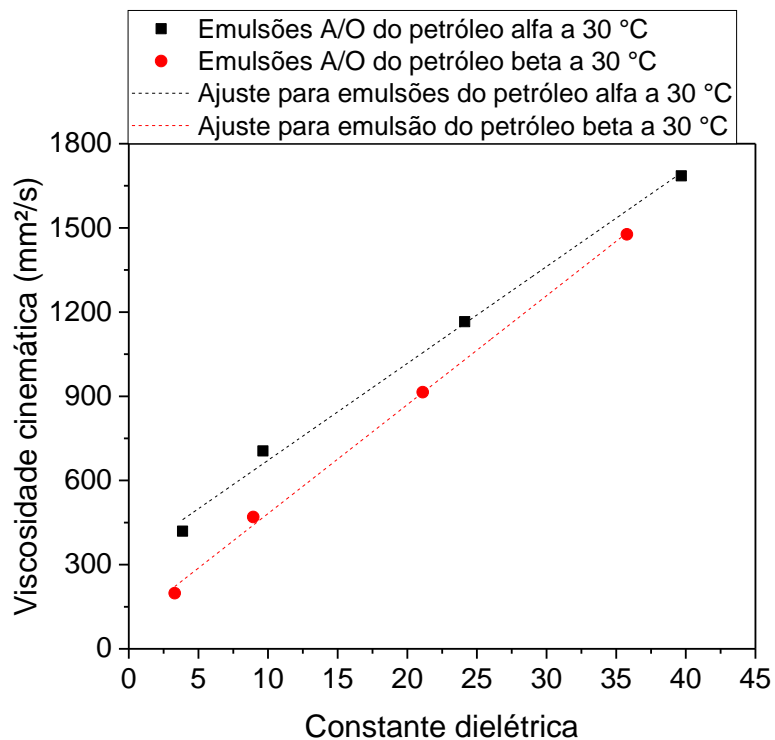


Figura 53 - Curvas de ajuste linear para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 0, 10, 30 e 50 % m/m de água, na temperatura de 30 °C.

Na Tabela 14 foram mostrados os resultados da regressão linear para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta a 50 °C. Para a regressão do petróleo alfa foi obtido um coeficiente de determinação superior a 99 %. Para o petróleo beta foi obtido coeficiente de determinação superior a 98 %.

Tabela 14 - Parâmetros do ajuste linear para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta a 50 °C.

| Modelo | Linear | |
|----------------|------------------------|------------------------|
| Equação | $y = a + b \cdot x$ | |
| Curva | Emulsões alfa 50 °C | Emulsões beta 50 °C |
| a | $84,22739 \pm 3,80398$ | $28,74384 \pm 9,47623$ |
| b | $6,867 \pm 0,17439$ | $6,91501 \pm 0,47902$ |
| R ² | 0,99807 | 0,98574 |

As equações de reta do ajuste linear para os modelos da Tabela 14 foram apresentadas na Figura 54.

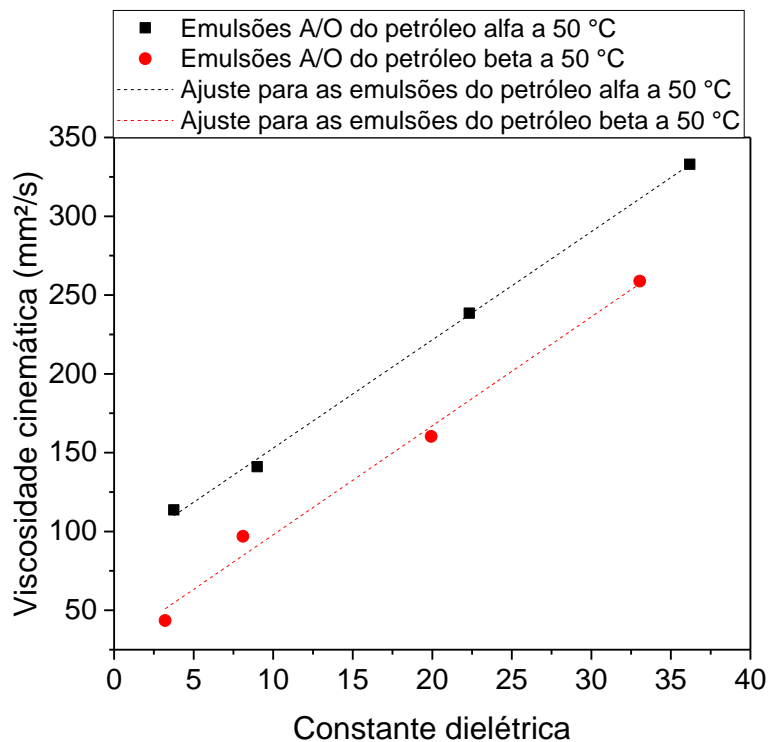


Figura 54 - Curvas de ajuste linear para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta com 0, 10, 30 e 50 % m/m de água, na temperatura de 50 °C.

Com os resultados obtidos nesta seção, foi possível perceber que a viscosidade cinemática pode ser utilizada para obtenção, indireta, da constante dielétrica de emulsões.

6 CONCLUSÃO

6.1 Conclusão

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica pôde ser utilizada para medir as propriedades elétricas de dois petróleos (um médio, intitulado beta, e o outro pesado, intitulado alfa), seus derivados, misturas petróleo/derivados e emulsões A/O, a 30 e 50 °C, com auxílio de uma célula eletroquímica formada por dois eletrodos idênticos de platina. No diagrama de Nyquist obtido para o petróleo, derivados e misturas petróleo/derivados foi observado um semicírculo. O circuito elétrico de melhor ajuste, indicado pelo diagrama de Bode, consistiu de uma resistência e um capacitor ideal ligados em paralelo. Para as emulsões, foram obtidos dois semicírculos no diagrama de Nyquist. O primeiro semicírculo foi relacionado à fase oleosa e o segundo à fase emulsionada. O circuito elétrico proposto consistiu de uma resistência (da fase óleo) ligada em paralelo a um elemento de fase constante (capacitor não-ideal) que, por sua vez, está ligado em série a um arranjo de um outro elemento de fase constante e uma outra resistência em paralelo (relacionados à fase emulsionada).

O petróleo intitulado alfa apresentou maiores resultados de grau API, viscosidade cinemática, número de acidez total (NAT), enxofre, aromáticos, resinas e asfaltenos. Este petróleo apresentou também maior condutividade elétrica e constante dielétrica tanto a 30 °C quanto a 50 °C. Este resultado indicou que petróleos com maior razão resinas/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos, NAT e enxofre possuem maior condutividade elétrica e constante dielétrica. O aumento de temperatura causou elevação da condutividade elétrica e diminuição da constante dielétrica nos dois petróleos. Esse mesmo efeito foi observado para os derivados, misturas petróleo/derivados e emulsões A/O.

Para os derivados QAV, diesel e resíduo atmosférico dos dois petróleos, obtidos por destilação, a condutividade elétrica obtida foi menor do que a condutividade elétrica do respectivo petróleo. Foi observado que a condutividade elétrica diminuiu com o

aumento da faixa de ebulição do derivado (QAV < diesel < resíduo) tanto a 30 °C quanto a 50 °C. Na comparação entre os mesmos tipos de derivados, foi observado que a condutividade elétrica dos derivados alfa foi superior e pode estar relacionada à quantidade de portadores de carga do meio (indicados pelos teores de resinas e asfaltenos, NAT e enxofre dessas amostras). A constante dielétrica obtida para os derivados do petróleo alfa foi superior àquela encontrada para os derivados do petróleo beta. Foi observado que a constante dielétrica aumenta com a faixa de ebulição do derivado (QAV < diesel < resíduo). Foi observado que a constante dielétrica dos petróleos foi superior àquela obtida para os respectivos derivados QAV e diesel, mas foi menor do que a constante dielétrica do respectivo resíduo atmosférico, pois este concentra a maioria dos compostos polares.

Nas misturas dos petróleos com seus respectivos derivados, observou-se que a incorporação de até 25 % petróleo a um derivado mais leve causou aumento da condutividade elétrica (efeito mais pronunciado com petróleo alfa), mesmo com a consequente elevação da viscosidade. A partir de 25 % de petróleo houve diminuição da condutividade elétrica em função do aumento da viscosidade da mistura, provavelmente devido ao efeito de agregação de asfaltenos. Foram observados maiores valores de condutividade elétrica na incorporação do resíduo atmosférico ao QAV, provavelmente devido a dois fatores: (i) viscosidade mais baixa do QAV e (ii) maior concentração de compostos polares no resíduo atmosférico. Observou-se que a incorporação de petróleo ou resíduo atmosférico causou aumento linear na constante dielétrica das misturas QAV/petróleo, diesel/petróleo e resíduo/QAV tanto a 30 °C quanto a 50 °C. Foram obtidos maiores valores da constante dielétrica para as misturas com petróleo alfa no sentido QAV/petróleo alfa < diesel/petróleo alfa < resíduo alfa/QAV, em razão da maior quantidade de polares deste petróleo. Foi possível utilizar o modelo de regressão exponencial para estimar a constante dielétrica em função da viscosidade cinemática das misturas QAV/petróleo e diesel/petróleo.

Para as emulsões A/O dos petróleos alfa e beta, foi observado que a incorporação de água salina causou diminuição da condutividade elétrica em função do aumento de viscosidade cinemática. Para as emulsões com o petróleo alfa (que possuem maiores razões resinas/asfaltenos e aromáticos/asfaltenos), além de maior condutividade

elétrica, foram encontrados maiores valores de constante dielétrica. Observou-se que a constante dielétrica aumentou com a incorporação de água ao petróleo. Foi possível utilizar o modelo de regressão linear para estimar a constante dielétrica em função da viscosidade cinemática das emulsões A/O.

A ordem crescente da condutividade elétrica para as amostras dos petróleos alfa e beta ficou determinada, respectivamente: derivados (resíduo atmosférico, diesel e QAV) < emulsões (50, 30, 10 % m/m) < petróleo < misturas (diesel/petróleo, QAV/petróleo e QAV/resíduo atmosférico, nas proporções de 75, 50 e 25 % de petróleo ou resíduo atmosférico). Para a constante dielétrica das amostras, a ordem crescente obtida foi: QAV e misturas QAV/petróleo (25, 50 e 75 % m/m de petróleo) < diesel e misturas diesel/petróleo (25, 50 e 75 % m/m de petróleo) < petróleo < resíduo atmosférico e misturas QAV/resíduo atmosférico (25, 50 e 75 % m/m de resíduo) < emulsões A/O (10, 30 e 50 % m/m de água).

6.2 Perspectivas e Sugestões para Trabalhos Futuros

Com intuito de melhorar este trabalho, alguns passos adicionais são sugeridos:

- (i) Utilizar no mínimo três temperaturas e pressões para avaliação das propriedades elétricas de petróleos, derivados, misturas petróleo/derivados e emulsões A/O;
- (ii) Utilizar maior variedade de derivados (incluir nafta e gasóleo);
- (iii) Realizar as mesmas análises físico-químicas para todas as amostras;
- (iv) Fazer análise elementar em massa de C, H, O, N e S, além de metais;
- (v) Aumentar o número de pontos analisados para as misturas petróleo derivados e emulsões A/O;
- (vi) Aumentar a quantidade de dados a fim de realizar uma análise estatística multivariada.

7 REFERÊNCIAS

ABEDIAN, B.; BAKER, K. N. **Temperature effects on the electrical conductivity of dielectric liquids**. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 15, pp. 888-892, 2008.

ALEXANDER, C. K.; SADIKU, M. N. O. **Fundamentals of Electric Circuits**. New York: McGraw-Hill, 3 ed., 2006.

ALEXE-IONESCU, A. L.; BARBERO, G.; FREIRE, F. C. M.; MERLETTI, R. **Effect of composition on the dielectric properties of hydrogels for biomedical applications**. Physiological Measurement, vol. 31, pp. S169-S182, 2010.

AMIRUDIN, A.; THIENY, D. **Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals**. Progress in Organic Coatings, vol. 26, no. 1, pp. 1-28, 1995.

ASHRAFIZADEH, S.N.; MOTAEE, E.; HOSHYARGAR, V. **Emulsification of heavy crude oil in water by natural surfactants**. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 86-87, pp. 137-143, 2012.

ASKE, N., KALLEVIK, H. e SJOBLOM, J. **Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near infrared spectroscopy**. Trondheim, Norway, The Norwegian University of Science and Technology, 2002.

ASTM D1298-12. **Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D2892-15. **Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM D4007-11. **Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D4294-16. **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D445-15. **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D5002-16. **Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM D5236-13. **Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method).** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM D5853-16, **Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D6470-15. **Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method).** ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.

ASTM D664-11. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D7042-14. **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**, Third Edition, W.H. Freeman and Co., New York, pp. 663-671, 1986.

AUTOLAB. **FRA32M – Frequency Response Analyser.** Disponível em <<http://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/ModulesFolder/FRA32M.html>>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2017.

BARBERO, G.; ALEXE-IONESCU, A. L.; LELIDIS, I. **Significance of small voltage in impedance spectroscopy measurements on electrolytic cells**. J. Appl. Phys., vol. 98, no. 11, pp. 1137031-1137035, 2005.

BARBERO, G.; EVANGELISTA, L. R. **Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals**. London: Taylor & Francis, 2006.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New York: Wiley, pp. 64-67, 1980.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications**. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2 ed., 2005.

BENNET, G. A. G. **Electricity and Modern Physics**. London: Edward Arnold, 2 ed., cap. 12, 1986.

BIANCHI, R. F.; FERREIRA, G. F. L.; LEPIENSKI, C. M.; FARIA, R. M. **Alternating electrical conductivity of polyaniline**. J. Chem. Phys., vol. 110, no. 9, pp. 4602-4607, 1999.

BLEANEY, B. I.; BLEANEY, B. **Electricity and Magnetism**. Oxford: Oxford University Press, 3 ed., cap. 7, 1987.

BORENSTEIN, S. **Cost, Conflict and Climate: U.S. Challenges in the World Oil Market**; Center for the Study of Energy Markets Working Paper No. 177, 2008. Disponível em: <<http://www.ucei.berkeley.edu/PDF/csemwp177.pdf>>. Acesso em: 10 de dezembro 2016.

BOUKAMP, B. A. **A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems**. Solid State Ionics, vol. 20, pp. 31-44, 1986.

BP GLOBAL. **BP Statistical Review of World Energy, Junho 2016**. Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: 19 de dezembro de 2016.

BRUHAT, G. **Electricité**. Paris: Masson & Cie, 1959.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. New Jersey: John Wiley & Sons, 7 ed., 2007.

CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R.A.M.; HESSEL, R. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 30, n. 4, pp. 45041-45049, 2008.

CHOW, R. S.; TSE, D. L.; TAKAMURA, K. **The Conductivity and Dielectric Behavior of Solutions of Bitumen in Toluene**. Can. J. Chem. Eng., vol. 82, pp. 840-845, 2004.

CLEMENT, S. J.; FEDORAK, P. M.; **A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids**. Chemosphere, vol. 60, pp. 585-600, 2005.

COURY, L. **Conductance Measurements Part 1: Theory [on line], 1999**. Disponível em: <<http://currentseparations.com/issues/18-3/cs18-3c.pdf>>. Acesso em: 16 de dezembro de 2016.

COUTINHO, R.C.C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleos**. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro (dissertação de mestrado), 2005.

CRUZ, G. F.; MARSAIOLI, A. J. **Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios**. Química Nova, vol. 35, pp. 1628-1634, 2012.

CYR, T. D.; STRAUSZ, O. P.; **Bound carboxylic acids in the Alberta oil sands**. Org. Geochem, vol. 7, p. 127-140, 1984.

CZARNECKI, J.; MORAN, K. **On the stabilization mechanism of water-in-oil emulsions in petroleum system**. Energy Fuels, vol. 19, pp. 2074–2079, 2005.

DETTMAN, H. D.; LI, N.; LUO, J. **Refinery Corrosion, Organic Acid Structure, and Athabasca Bitumen**. In: Corrosion, USA, 2009.

DINÂMICA Química Contemporânea LTDA, 2017. Disponível em: <<http://dinamicaquimica.com.br/>>. Acesso em: 27 de março de 2017.

ENVIROFUELS. **Ultra-Low Sulfur Diesel: Operational Challenges Facing Engine Operators**. Technical bulletin v070307. Houston, Texas, USA, 2007.

FAHIM, M.; AL-SAHHAF, T.; ELKILANI, A. **Fundamentals of Petroleum Refining**. Oxford: Elsevier, 1 ed., pp. 16-17, 2010.

FAN, T. P. **Characterization of naphthenic acids in petroleum by fast atom bombardment mass spectrometry**. Energy Fuels, vol. 5, pp. 371-375, 1991.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FARIAS, R. F. de. **Introdução à Química do petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, pp. 2-25, 2008

FILHO, A. C. **Avaliação de propriedades de correntes oleosas da indústria de petróleo via condutivimetria**. Aracaju, Universidade Tiradentes (dissertação de mestrado), 2007.

FILHO, M. A. **Cana, uma alternativa energética para a América Latina e Caribe**. Campinas: Jornal da Unicamp, nº 643, 09 de novembro de 2015.

FORSTER, E. O. **Electric Conduction in Liquid Hydrocarbons. I. Benzene**. J. Chem. Phys., vol. 37, pp. 1021–1028, 1962.

FORSTER, E. O. **Electric conduction in liquid hydrocarbons. II. Methylsubstituted benzenes**. J. Chem. Phys., vol. 40, pp. 86-90, 1964a.

FORSTER, E.O. **Electric Conduction in Liquid Hydrocarbons. III. Comparison of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons**. J. Chem. Phys., vol. 40, pp. 91-95, 1964b.

FOTLAND, P.; ANFINDSEN, H. **Conductivity of asphaltenes**. In **Structure and Dynamics of Asphaltenes**. MULLINS, O. C., SHEU, E. Y., Eds.; Plenum: New York, 1998.

FREIRE, F. C. M.; BECCHI, M.; PONTI, S.; MIRALDI, E.; STRIGAZZI, A. **Impedance spectroscopy of conductive commercial hydrogels for electromyography and electroencephalography**. *Physiological Measurement*, vol. 31, pp. S157-S167, 2010.

FREITAS, M. B. J. G.; FREITAS, S.; MALACARNE, M. M.; ROMÃO, W.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; CELANTE, V. G. **Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy**. *Fuel*, vol. 104, pp. 656-663, 2013.

FRÖHLICH, H. **Theory of Dielectrics: dielectric constant and dielectric loss**. Oxford: Clarendon Press, 1968.

FUHR, B.; BANJAC, B.; BLACKMORE, T.; RAHIMI, P. **Applicability of Total Acid Number Analysis to Heavy Oils and Bitumens**. *Energy Fuels*, vol. 21, pp. 1322-1324, 2007.

GABRIELLI, C. **Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis**. Tech. Rep. Number 004/83, Solartron Analytical (Solartron Group Ltd), Farnborough, United Kingdom, 1980.

GAUTO, M. A. **Petróleo S.A.: Exploração, produção, refino e derivados**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, pp. 5-15, 2011.

GOLD, T.; SOTER, S. **The deep-earth-gas hypothesis**. *Scientific American*, vol. 242, pp. 154-161, 1980.

GOLD, T.; SOTER, S. **Abiogenic methane and the origin of petroleum**. *Energy Exploration Exploitation*, vol. 1, pp. 89-104, 1982.

GOUAL, L.; ABUDU, A. **Predicting the Adsorption of Asphaltenes from Their Electrical Conductivity**. *Energy Fuels*, vol. 24, pp. 469-474, 2010.

GOUAL, L.; FIROOZABADI, A. **Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids**. *AIChE J.*, vol. 48, pp. 2646-2663, 2002.

GOZZI, G.; CHINAGLIA, D. L.; SCHMIDT, T. F.; WALMSLEY, L.; CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, A. E.; SANTOS, L. F.; OLIVEIRA JR, O. N. **Electric characterization of hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn using impedance spectroscopy**. J. Appl. Phys. D: Appl. Phys., vol. 39, pp. 3888-3894, 2006.

GREENE, D.L. **Measuring energy security: Can the United States achieve oil independence?** EnergyPolicy, vol. 38, pp. 1614-1621, 2010.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Física Volume 3**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2 ed., 1984.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; Walker, J. **Fundamentos de Física**. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 4 ed., vol. 3, 1996.

HASAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. **Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation**. Fuel, vol. 89, pp. 1095-1100, 2010.

HATCH, L. F.; MATAR, S. **Chemistry of Petrochemical Processes**. Houston: Gulf Publishing Company, 2 ed., vol. 16, 2001.

HILL, N. E.; VAUGHAN, W. E.; PRICE, A. H.; DAVIES, M. **Dielectric properties and molecular behavior (Physical Chemistry)**. Londres: Van Nostrand Reinhold, 1969.

HUNT, J. M. **Petroleum Geochemistry and Geology**. New York: W. H. Freeman and Co., 2 ed., 1996.

IKA. **Equipamentos de Laboratório**. Disponível em: <<http://www.biovera.com.br/sem-categoria/dispersor-ultra-turrax-ika-t25-basic/>>. Acesso em: 29 de janeiro de 2017.

ISOFAR. **Indústria e Comércio de Produtos Químicos**. Disponível em <<http://isofar.com.br:7080/wp/>>. Acesso em: 24 de janeiro de 2017.

JONES, D. M.; WATSON, J. S.; MEREDITH, W.; CHEN, M.; BENNETT, B. **Determination of naphthenic acids in crude oils using nonaqueous ion exchange solid-phase extraction**. Anal. Chem., vol. 73, pp. 703-707, 2001.

JONES, J. C. **Hydrocarbons Physical Properties and Their Relevance to Utilisation**. Ventus Publishing ApS, 2010.

KANE, R. D.; CAYARD, M. S. **A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion**. In: Corrosion, Texas, USA, 2002.

KAUFFMAN, A. M. **Understanding Electrochemical Cells**. Tech. Rep. 17, Solartron Analytical (Solartron Group Ltd), Farnborough, United Kingdom, 1997.

KELESOGLU, S.; PETTERSEN, B. H.; SJOBLUM, J. **Flow Properties of Water-in-North Sea Heavy Crude Oil Emulsions**. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 100, pp. 14-23, 2012.

KENNEY, J.; KUTCHEROV, V.; BENDELIANI, N.; ALEKSEEV, V. **The evolution of multi-component systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, vol. 99, pp. 10976-10981, 2002.

KENNEY, J., SHNYUKOV, A., KRAYUSHKIN, V., KARPOV, I., KUTCHEROV, V., AND PLOTNIKOVA, I. **Dismissal of the claims of a biological connection for natural petroleum**. Energia, vol. 22, pp. 26-34, 2001.

KHARRAT, A. M.; ZACHARIA, J.; CHERIAN, V. J.; ANYATONWU, A. **Issues with comparing SARA methodologies**. Energy & Fuels, vol. 21, p. 3618-3621, 2007.

KSB Bombas Hidráulicas S.A. **Manual de treinamento: seleção e aplicação de bombas centrífugas**. 5 ed., 2003. Disponível em <http://www.escoladavida.eng.br/mecfluquimica/segundo2008/manual_de_treinamento.pdf>. Acesso em: 17 de fevereiro de 2017.

LAREDO, G. C.; LÓPEZ, C. R.; ÁLVAREZ, R. E.; CANO, J. L. **Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils**. Fuel, vol. 83, pp. 1689-1695, 2004.

LEBLANC, O. H. **Electron drift mobility in liquid 7-hexane**. J. Chem. Phys., vol. 30, pp. 1443-1447, June 1959.

LESANT, C.; SPETS, Ø.; GLOMM, W. R.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. **Dielectric response as a function of viscosity for two crude oils with different conductivities.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 369, pp 20-26, 2010.

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics.** CRC Press, 84 ed., pp. 162-164, 2004.

LIMA, V. S. **Avaliação da influência da temperatura de corte sobre as frações asfálticas.** Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro (dissertação de mestrado), 2008.

LISDAT, F.; SCHÄFER, D. **The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 391, pp. 1555-1567, 2008.

LOWRIE, W. **Fundamentals of Geophysics.** Cambridge, United Kingdom, Cambridge University Press, p.165-228, 1997.

MACDONALD, D. D. **Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy.** Electrochimica Acta, vol. 51, pp. 1376-1388, 2006.

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy.** Annals of Biomedical Engineering, vol. 20, pp. 289-305, 1992.

MACDONALD, J. R. **Utility of continuum diffusion models for analyzing mobile-ion immitance data: electrode polarization, bulk, and generation-recombination effects.** J. Phys.: Condens. Matter, vol. 22, p. 495101-495116, 2010.

MARUSKA, H. P.; ENARD, J. H. **Electric Conductivity of Residual Oils.** Liquid Fuels Technology, vol. 2, pp. 355-371, 1984.

MARUSKA, H. P.; FORSTER, E. O.; ENARD, J. H. **Electrical Transport Processes in Heavy Hydrocarbon Fluids.** IEEE Trans. on Electrical Insulation EI, vol. 20, pp. 947-955, 1985.

MEIER, M.; KARG, S.; RIESS, W. **Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance spectroscopy**. J. Appl. Phys., vol. 82, pp. 1961-1966, 1997.

MELLO, P. A. **Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado, Resíduo de Vácuo e Coque por ICP OES após Combustão Iniciada por Microondas em Sistema Fechado**. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria (dissertação de mestrado), 2007.

MERIEB-BENZIANE, M.; ABDUL-WAHAB, A. S.; BENAICHA, M.; BELHADRI, M. **Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow**. Fuel, vol. 95, pp. 97-107, 2012.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Energia no Mundo: Matrizes Energéticas e Elétricas – Indicadores 2014-2015**. p. 4. Edição de 22 de novembro de 2016. Disponível em < <http://www.mme.gov.br/> >. Acesso em: 27 de dezembro de 2016.

MINISTRY OF DEFENCE. **Turbine Fuel, Kerosine Type, Jet A-1 NATO Code: F-35 Joint Service Designation: AVTUR**. Defence Standard 91-91. Reino Unido, issue 7, 2011.

MORANT, M. J. **Equilibrium space charge at the contact of a metal and a pure highly insulating liquid and its influence on highfield conductivity**, J. Electrochem. Soc., vol. 107, pp. 671-677, 1960.

MUELLER, J. T.; URBAN, P. M. **Characterization of direct methanol fuel cell by ac impedance spectroscopy**. Journal of Power Sources, vol. 75, pp. 139-143, 1998.

NATAL, A. C.; FILHO, V. J. M. F. **Buscando eficiência na indústria do petróleo: o problema da alocação das sondas de perfuração**. XXXVSBPO A Pesquisa Operacional e os Recursos Renováveis. Natal, RN, 2003.

NICHETTI, T. **Atualização do conhecimento científico tecnológico sobre as técnicas de determinação do ponto de fulgor, massa específica de produtos do petróleo e condutividade elétrica do etanol**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (trabalho de conclusão de curso), 2010.

NICOLAU, A.; LUTCKMEIER, C. V.; SAMIOS, D.; GUTTERRES, M.; PIATNICK, C. M. S. **The relation between lubricity and electrical properties of low sulfur diesel and diesel/biodiesel blends**. Fuel, vol. 117, pp 26-32, 2014.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1 ed., vol. 3, 2007.

ONSAGER, L. **Electric moments of molecules in liquids**. Journal of American Chemical Society, vol. 58, pp 1486-1493, 1936.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. The Electrochemical Society Series, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

OUTLOOK, A. E. **Energy information administration**. Department of Energy, 2010.

Pal, R. **Emulsions: Pipeline Flow Behavior, Viscosity Equations, and Flow Measurement**. Ontario, Canadá, University of Waterloo (PhD thesis), 1987.

PANTOJA, P. A. **Caracterização de petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino**. São Paulo, Universidade de São Paulo (tese de doutorado), 2010.

PENZES, S.; SPEIGHT, J. G. **Electrical Conductivities of Bitumen Fractions in Non-Aqueous Solvents**. Fuel vol. 53, pp. 192-197, 1974.

PERINI, N.; PRADO, A. R.; SAD, C. M. S.; CASTRO, E. V. R.; FREITAS, M. B. J. G. **Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization**. Fuel, vol. 91, pp. 224-228, 2012.

PETROBRAS. **Querosene de Aviação. Informações Técnicas, versão 1.3, 2014**. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/>>. Acesso em: 25 de novembro de 2016.

RAHMANI, N. H. G.; DABROS, T.; MASLIYAH, J. H. **Fractal structure of asphaltene aggregates**. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 285, pp. 599-608, 2005.

RAJAGOPAL, K.; FARAH, M. A.; OLIVEIRA, R. C.; CALDAS, J. N. **Viscosity of water-in-oil emulsions: variation with temperature and water volume fraction**. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 48, pp. 169-184, 2005.

RAMALHO, J. B. V. S. **Cisalhamento de Emulsões de Petróleo do Tipo A/O Durante Amostragem em Linha**. Bol. Téc. Petrobrás, Rio de Janeiro, vol. 45, pp. 1-5, 2002.

RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. Philadelphia: ASTM International, 1 ed., pp. 3-98, 2005.

SÁ, R. A. B.; SILVA, K. M.; NETO, E. S. M.; BELINCANTA, J.; LOPREATO, L. G. R.; VICENTINI, P. C. **ATRIBUTOS E BENEFÍCIOS DA NOVA GASOLINA S50**, pp. 734-747. In: In Anais do XXI Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva — SIMEA 2013. São Paulo: Blucher, 2014.

SANTORO, P. A. **Uma análise de espectroscopia de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala**. Maringá, Universidade Estadual de Maringá (tese de doutorado), 2014.

SANTOS, A. F. **Acompanhamento em Tempo Real de Propriedades de Sistemas de Polimerização**. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (tese de doutorado), 2003.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. American Chemical Society: Washington DC, 1992.

SCHULZ, H.; BÖHRINGER, W.; OUSMANOV, F.; WALLER, P. **Refractory sulfur compounds in gas oils**. Fuel Processing Technology, vol. 61, pp. 5-41, 1999.

SCOTT, R. E. **Linear Circuits**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, cap. 15, 1960.

SCRIBNER ASSOCIATES Incorporated. **Advanced Products for Eletrochemical Research**. Disponível em: <<http://www.scribner.com/>>. Acesso em: 02 de novembro de 2016.

SEARS, F. W.; ZEMANSKY, M. W.; YOUNG, H. D. **College Physics**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 7 ed., cap. 34, 1991.

SHER, E.; **Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines: Pollutant Formation and Control**. San Diego: Academic Press, 1998.

SHEU, E.; STORM, D.; DE TAR, M. **Asphaltenes in Polar Solvents**. J. of Non-Crystalline Solids, vol. 131-133, pp. 341-347, 1991.

SHUGAR, G. J.; DEAN, J. A. **The Chemist's Ready Reference Handbook**. New York: McGraw-Hill, 1990.

SIDEBOTTOM, D. L. **Colloquium: Understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling**. Ver. Mod. Phys., vol. 81, pp. 999-1014, 2009.

SIGMA-ALDRICH. **Companhia de biotecnologia, química e ciência da vida**. Disponível em <<https://www.sigmaaldrich.com/united-states.html>>. Acesso em 24 de janeiro de 2017.

SILVA, A. L. F.; FILHO, J. E. S.; RAMALHO, J. B. V. S. et al. **Processamento Primário de Petróleo**. Rio de Janeiro, Universidade Petrobras, 2007.

SILVA, R. P. **Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projeto de Separadores Gravitacionais**. Campinas, Universidade Estadual de Campinas (dissertação de mestrado), 2004.

SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. **Crude Oil Chemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

SJÖBLOM, J. **Emulsions and Emulsion Stability**. New York: Marcel Dekker, 1996.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 5 ed., 2002.

SOLARTRON Group Ltd. **The impedance/gain-phase analyser**. Manual, Solartron Analytical. Farnborough, Reino Unido, 1996.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2002.

SPEIGHT, J. G. **Petroleum Chemistry and Technology**. Taylor & Francis Group, 5 ed., 2014.

SPEIGHT, J. G. **The Desulfurization of Heavy Oils and Residua**. New York: Marcel Dekker Inc., 2 ed., 2000.

STORM, D. A.; SHEU, E. Y. **Characterization of the asphaltenic colloidal particle in heavy oil**. Fuel, vol. 74, pp. 1140-1145, 1995.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. **The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability**. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 41, pp. 3389-3404, 2002.

SZATMARI, P. **Petroleum formation by Fisher-Tropsch synthesis in plate tectonics**. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists, vol. 73, pp. 989-998, 1989.

SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino de Petróleo: tecnologia e economia**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2 ed., 2008.

TAREEV, B. **Physics of Dielectric Materials**. Moscou: Mir Publishers, 1979.

THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2 ed., pp. 13-28, 2004.

TIPLER, P. A. **Física**. Volume 2. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

VAZ, B. G. **Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a Composição de Polares do Petróleo e Derivados**. Campinas, Universidade Estadual de Campinas (tese de doutorado), 2010.

VAZQUEZ, D.; MANSOORI, G. A. **Identification and measurement of petroleum precipitates**. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 26, pp. 49-55, 2000.

VIEIRA, M. R. S. **Estudos dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo.** Recife, Universidade Federal de Pernambuco (tese de doutorado), 2013.

WILLIAMS, J. L. **Oil Price History and Analysis.** WTRG Economics Homepage, 2011. Disponível em: <<http://www.wtrg.com/prices.htm>>. Acesso em: 21 de dezembro de 2016.

WINTER, A. **Caracterização de Frações Ultra-Pesadas de Petróleo Nacional por meio do Processo de Destilação Molecular.** Campinas, Universidade Estadual de Campinas (dissertação de mestrado), 2007.

YAGHI, B. M.; AL-BEMANI, A. **Heavy crude oil viscosity reduction for pipeline transportation.** Energy Sources, vol. 24, pp. 93-102, 2002.

YERGIN, D. **O petróleo: uma história de ganância, dinheiro e poder.** Tradução de Leila Marina Di Natale, Maria Cristina Guimarães e Maria Cristina L. de Góes. São Paulo: Scritta, 1992.

ZHANG, L. L.; YANG, C. H.; WANG, J. Q.; YANG, G. H.; LI, L.; LI, Y. V.; CATHLES, L. **Study on the dipole moment of asphaltene molecules through dielectric measuring.** Fuel, vol. 140, pp. 609-615, 2015.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM
PETRÓLEO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA**

JOHN WILLY DA SILVA ROCHA

SÃO MATEUS

2017