



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

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DOS INTERFERENTES NA
DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL
(NAT) EM PETRÓLEO**

HAYANE AMORIM FERNANDES

SÃO MATEUS

2020

HAYANE AMORIM FERNANDES

**ESTUDO DOS INTERFERENTES NA
DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL
(NAT) EM PETRÓLEO**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria de Fatima Pereira dos Santos.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maristela de Araújo Vicente.

SÃO MATEUS

2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

A524a Amorim Fernandes, Hayane, 1993-
AmoEstudo dos interferentes na determinação do número de
acidez total (NAT) em petróleo / Hayane Amorim Fernandes. -
2020.
122 f. : il.

Orientadora: Maria de Fatima Pereira dos Santos.

Coorientadora: Maristela de Araújo Vicente.

Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Petróleo. 2. Ácidos. 3. Potenciometria. 4. Solventes. 5.
Efeito do Sal. I. Pereira dos Santos, Maria de Fatima. II. de
Araújo Vicente, Maristela. III. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

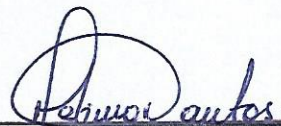
Hayane Amorim Fernandes

**ESTUDO DOS INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DO NÚMERO
DE ACIDEZ TOTAL (NAT) EM PETRÓLEO**

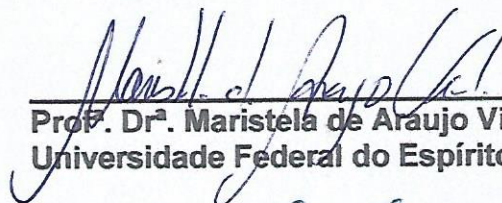
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 03 de abril de 2020.

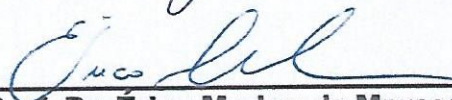
COMISSÃO EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Maristela de Araujo Vicente
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores
Universidade Federal de Santa Maria



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MARIA DE FATIMA PEREIRA DOS SANTOS - SIAPE 1721751
Departamento de Ciências Naturais - DCN/CEUNES
Em 08/04/2020 às 16:29

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/14999?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MARISTELA DE ARAUJO VICENTE - SIAPE 2172849
Departamento de Ciências Naturais - DCN/CEUNES
Em 08/04/2020 às 16:35

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/15003?tipoArquivo=O>

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de concluir mais essa etapa; sou grata pelos aprendizados adquiridos e por sua presença constante que me guiou e me deu forças para seguir em frente.

Aos meus pais, Eliane e Valdomiro, por todo apoio, incentivo e preocupação. Ao meu irmão André que trouxe a descontração e diversão necessárias para essa etapa. À minha avó Angelina por suas orações. Sem vocês a realização de mais essa etapa não seria possível.

A professora Orientadora Dr.^a Maria de Fátima Pereira dos Santos, pela orientação, pelo incentivo constante, pela paciência e amizade. Obrigada pelos valiosos ensinamentos científicos, pela busca por aprimoramento constante e, principalmente, por ter acreditado e confiado a mim este trabalho.

A professora Orientadora Dr.^a Maristela de Araújo Vicente, pela coorientação, auxílio, amizade e apoio sem medidas ao trabalho, fornecendo valiosas opiniões e recursos, além de ajudar a sanar todas as dúvidas e trazer grande contribuição para a banca de defesa.

Aos meus amigos e companheiros do laboratório de preparo de amostra e análises químicas (LAPAQUI), da Universidade Federal do Espírito Santo, campus São Mateus-ES, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, pelo companheirismo, amizade e auxílio na execução deste trabalho, sobretudo, pelos momentos de descontração.

Aos amigos que fiz aqui, e a todos outros que fiz durante a vida; obrigada pelo apoio, compreensão e acima de tudo amizade incondicional.

Ao Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, CENPES; ao Centro de Tecnologia Mineral, CETEM e a Universidade Federal de Santa Maria, UFSM; pelo apoio e parceria na realização dos experimentos.

Aos membros da banca de defesa de mestrado pela disponibilidade e pelas contribuições.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energia, da Universidade Federal do Espírito Santo, campus São Mateus-ES, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, pelo suporte para a realização dessa pesquisa.

Ao Centro Universitário do Norte do Espírito Santo, campus de São Mateus-ES da UFES, pela estrutura física e pessoal de grande importância para a conclusão deste trabalho.

À Petrobrás pelo apoio financeiro.

À CAPES; o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil, CAPES, - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço a todos que acreditaram no meu sucesso e de alguma forma contribuíram para este trabalho.

“Porque dele, e por ele, e para ele são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente. Amém!”

Romanos 11:36.

RESUMO

O método para determinação do número de acidez total (NAT) em petróleos, que utiliza a titulação potenciométrica em meio não aquoso, tem como referência a norma ASTM D664. Neste trabalho foi avaliado e quantificado a interferência dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ na determinação do número de acidez total (NAT) por potenciometria. Foi avaliada a interferência dos sais no solvente de titulação (branco do ensaio) e em duas amostras de petróleos com classificação de óleo leve e pesado. Foram feitas fortificações dos sais no solvente de titulação (branco do ensaio) do método ASTM D664 individualmente e combinados. Para as amostras de petróleo foi avaliado o efeito combinados dos sais. O solvente de titulação e as amostras de petróleo foram fortificadas com sais combinados em proporções simulando águas de formação de campos do pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl₂, 7% MgCl₂ e 3% SrCl₂) e do pós-sal (70% NaCl, 10% CaCl₂ e 20% MgCl₂). Na fortificação de sais individual foi observado que a presença de NaCl em até 8000 mg.kg⁻¹ não altera o valor de NAT. Para os demais sais, foi observado a presença de 50 mg.kg⁻¹ de sal no solvente de titulação é suficiente para superestimar o valor do NAT. Entre os sais estudados, os que causam maior interferência no valor de NAT são o MgCl₂ e CaCl₂. No caso de SrCl₂ o aumento é menos acentuado, aproximadamente 1,3 vezes. Foi observado que interferência dos sais na determinação de NAT pode ser classificada na seguinte ordem MgCl₂ > CaCl₂ >> SrCl₂, sendo que a presença destes sais pode aumentar o valor de NAT em até 9,59 mg KOH/g, 5,77 mg de KOH/g, e 0,22 mg KOH/g, respectivamente. Assim como nas fortificações com os sais individuais, foi observado que a presença dos sais nas proporções pré-sal e pós-sal no solvente de titulação (branco do ensaio) superestima o valor de NAT, em até 1,68 mg KOH/g e 2,87 mg KOH/g, respectivamente. Um comportamento similar foi observado em petróleo, a presença dos sais combinados CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂, em ambas amostras de petróleo leve e pesado, superestima o valor de NAT em até 1,62 mg KOH/g e 2,19 mg KOH/g para as proporções pré-sal e pós-sal, respectivamente. Durante a titulação do branco do ensaio fortificado com os sais MgCl₂, CaCl₂ e SrCl₂ foi observada a formação de um precipitado. O que sugere um mecanismo de interação entre o titulante do método ASTM D664 e os metais alcalinos terrosos que viabiliza interferência nos resultados de NAT. Com objetivo de melhor entender a influência dos metais alcalinos terrosos

na titulação potenciométrica do branco do ensaio, os precipitados formados durante as titulações foram caracterizados. As técnicas de caracterização utilizadas foram gravimetria, difração de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de raios-X por EDS utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), cromatografia de íons e potenciometria. Utilizando as técnicas mencionadas foi possível caracterizar os precipitados, foi identificada a formação de KCl e dos hidróxidos de magnésio e cálcio. Não foi possível identificar o hidróxido de estrôncio; foi identificado que grande parte do precipitado da fortificação com SrCl_2 era composto pelo SrCl_2 depositado antes do início da titulação, o que explica a não identificação do Sr(OH)_2 . A identificação do KCl e dos hidróxidos nos precipitados indica que o mecanismo de reação responsável pelo aumento no NAT é a reação entre o KOH alcoólico e os sais CaCl_2 , MgCl_2 e SrCl_2 formando os hidróxidos de cálcio, magnésio e estrôncio.

Palavras-Chave: Número de acidez total (NAT). Interferentes. ASTM D664. Potenciometria. Solventes não aquosos. Petróleo.

ABSTRACT

The standard method for determination of the total acid number (TAN) crude oil is the ASTM D664, which uses potentiometric titration in non-aqueous solvents. In this paper, the interference of the salts NaCl, CaCl₂, MgCl₂, and SrCl₂, in the TAN determination method, was evaluated and quantified. The interference of the salts in the titration solvent (test blank), and in two samples of crude oil, classified as light and extra-heavy oil, was evaluated. Salt was added in the titration solvent (test blank) of the ASTM D664 method individually and mixed. For the crude oil samples, it was evaluated the mixed effect of the salts. Salt was added to the titration solvent and crude oil samples in proportions simulating brine compositions of the pre-salt (76% NaCl, 14% CaCl₂, 7% MgCl₂ and 3% SrCl₂) and post-salt (70% % NaCl, 10% CaCl₂ and 20% MgCl₂) oil reservoirs. When added individually to the titration solvent, it was observed that the presence of NaCl in up to 8000 mg.kg⁻¹ does not affect TAN. For the remaining salts, the presence of 50 mg.kg⁻¹ of salt in the titration solvent was enough to overestimate the value of TAN. Among the evaluated salts, MgCl₂ and CaCl₂ are responsible for the largest interference in TAN. The increase in TAN due to the presence of SrCl₂ is less pronounced, approximately 1.3 times. The interference of salts in TAN is ranked in the following order MgCl₂> CaCl₂ >> SrCl₂; the presence of these salts can increase the TAN value by up to 9.59 mg KOH/g, 5.77 mg of KOH/g, and 0.22 mg KOH/g, respectively. Additionally, it was observed that the presence of salts in the titration solvent (test blank) in the pre-salt and post-salt proportions overestimates the TAN value by up to 1.68 mg KOH/g and 2.7 mg KOH/g, respectively. Similar behavior was observed in crude oil, the presence of the mixture of salts CaCl₂, MgCl₂, and SrCl₂, in both light and extra-heavy oil samples, overestimates the NAT value by up to 1.62 mg KOH/g, and 2.19 mg KOH/g for the pre-salt and post-salt proportions, respectively. During the titration of the method's solvent, it was noted the formation of a precipitate when the salts CaCl₂, MgCl₂, and SrCl₂ were present, which suggests an interaction mechanism between the titrant and alkaline earth metals. To better understand the influence of the alkaline earth metals in the potentiometric titration, the precipitates formed during the were characterized using gravimetry, X-ray powder diffraction, thermogravimetry, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, chromatography, and

potentiometry. Using the techniques cited above, the precipitate was characterized; the compounds KCl, magnesium, and calcium hydroxide were identified. It was not possible to identify strontium hydroxide; it was identified that the precipitate, formed when SrCl_2 was present, was composed mainly of the SrCl_2 deposited before the titration started, which explains why $\text{Sr}(\text{OH})_2$ was not identified. The identification of KCl and hydroxides in the precipitates suggests that the reaction mechanism responsible for the increase in TAN is the reaction between alcoholic KOH and the salts CaCl_2 , MgCl_2 and SrCl_2 salts forming calcium, magnesium and strontium hydroxides.

Keywords: Total Acid Number (TAN). Interference. ASTM D664. Potentiometry. Non-aqueous solvents. Crude oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da célula potenciométrica: E:Potencial medido; E ₁ : Potencial do eletrodo indicador em relação à solução; E ₂ : Potencial do eletrólito de referência em relação à membrana de vidro; E ₃ : Potencial do eletrodo de referência interno relativo ao eletrólito de referência; E ₄ : Potencial do eletrodo de referência; E ₅ : Potencial de difusão no diafragma.....	32
Figura 2 – Fluxograma dos testes de influência da água no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664.....	47
Figura 3 – Desenho esquemático dos testes de influência de sais NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂ e SrCl ₂ no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664.....	48
Figura 4 – Desenho esquemático dos testes de influência da mistura dos sais NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂ e SrCl ₂ em diferentes proporções no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664.....	50
Figura 5 – Carta de controle estatístico do tipo média (X) para o solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método da ASTM D664, com volume de solvente de titulação de 60 mL.	57
Figura 6 – Carta de controle estatístico do tipo média (X) do fator de correção (título) da concentração do KOH alcóolico.	58
Figura 7 – Resultado da interferência da água na titulação do solvente (Tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664. Volume de titulante vs. volume de água no solvente.....	59
Figura 8 – Diagrama de fases para o sistema água – propan-2-ol – tolueno. Os pontos azuis são relativos aos testes de adição de água ao solvente (Tolueno + propano-2-ol + água) do método ASTM D664.....	59
Figura 9 – Curvas da titulação potenciométrica de solução aquosa de MgCl ₂ , CaCl ₂ , e SrCl ₂ com KOH alcóolico.....	60
Figura 10 – Resultado da interferência do cloreto de sódio na titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664. Volume de titulante (KOH em propan-2-ol) vs. concentração de NaCl no solvente (tolueno + propan-2-ol + água).	62
Figura 11 – Resultado da interferência do cloreto de cálcio na titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664. Volume de titulante (KOH em	

propan-2-ol) e NAT vs. concentração de NaCl no solvente (tolueno + propan-2-ol + água).	63
Figura 12 – Resultado da interferência do cloreto de magnésio na titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664. Volume de titulante (KOH em propan-2-ol) e NAT vs. concentração de NaCl no solvente (tolueno + propan-2-ol + água).	66
Figura 13 – Resultado da interferência do cloreto de estrôncio na titulação do solvente do método ASTM D664 (Tolueno + propan-2-ol + água). NAT vs. concentração de sal no solvente entre 50 a 8000 mg.kg ⁻¹	69
Figura 14 – Resultado da interferência do cloreto de estrôncio na titulação do solvente do método ASTM D664 (tolueno + propan-2-ol + água). NAT vs. concentração de sal no solvente entre 50 a 300 mg.kg ⁻¹	70
Figura 15 – Resultado da interferência de sais na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção equivalente (33,3% CaCl ₂ , 33,3% MgCl ₂ e 33,3% SrCl ₂). Comparação entre o volume de titulante consumido pela proporção equivalente e à soma do volume consumido nas fortificações individuais com CaCl ₂ e MgCl ₂	72
Figura 16 – Resultado da interferência de sais no volume de titulante (KOH alcoólico) consumido e na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção equivalente (33,3% CaCl ₂ , 33,3% MgCl ₂ e 33,3% SrCl ₂).	73
Figura 17 – Resultado da interferência de sais na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl ₂ , 7% MgCl ₂ e 3% SrCl ₂). Comparação entre o volume de titulante consumido pela proporção pré-sal e à soma do volume consumido nas fortificações individuais com CaCl ₂ e MgCl ₂	75
Figura 18 – Resultado da interferência de sais no volume de titulante (KOH alcoólico) consumido e na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl ₂ , 7% MgCl ₂ e 3% SrCl ₂).	75
Figura 19 – Resultado da interferência de sais na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio	

ASTM D664 fortificado com sais na proporção pós-sal (70% NaCl, 10% CaCl ₂ e 20% MgCl ₂). Comparação entre o volume de titulante consumido pela proporção pós-sal e à soma do volume consumido nas fortificações individuais com CaCl ₂ e MgCl ₂	77
Figura 20 – Resultado da interferência de sais no volume de titulante (KOH alcoólico) consumido e na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção pós-sal (70% NaCl, 10% CaCl ₂ e 20% MgCl ₂).	78
Figura 21 – Resultado da interferência de sais na determinação do número de acidez total em petróleo. NAT vs. concentração de sal no solvente na proporção pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl ₂ , 7% MgCl ₂ e 3% SrCl ₂) para as amostras de grau API 35,2 e grau API 16,7.....	79
Figura 22 – Estudo da interferência de sais na determinação do número de acidez total em petróleo. NAT vs. concentração de sal no solvente na proporção pós-sal (70% NaCl, 10% CaCl ₂ e 20% MgCl ₂) para petróleo de grau API 35,2 e petróleo de grau API 16,7.	80
Figura 23 – Difratoograma do precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com CaCl ₂ , evidenciando picos de baixa intensidade relativos à presença de CaCO ₃	86
Figura 24 – Difratoograma do precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com MgCl ₂ , evidenciando picos de baixa intensidade relativos à presença de um composto não identificado.	87
Figura 25 – Difratoograma do precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com SrCl ₂ , evidenciando picos de baixa intensidade relativos à presença de KCl.	88
Figura 26 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para o precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com CaCl ₂	89
Figura 27 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) para o reagente de grau analítico composto por KCl e Ca(OH) ₂	90
Figura 28 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para o precipitado formado durante a titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com MgCl ₂	92

Figura 29 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) para a mistura de KCl e Ca(OH) ₂ de grau analítico em proporção equivalente à formada supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de magnésio.	94
Figura 30 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para o precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com SrCl ₂	95
Figura 31 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) para o cloreto de estrôncio hexahidratado (SrCl ₂ .6H ₂ O) de grau analítico.....	95
Figura 32 – Espectros de raios-X por EDS utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) para os precipitados formados a partir da fortificação do solvente (Tolueno + propan-2-ol + água) com: A) CaCl ₂ e B) MgCl ₂	97
Figura 33 – Espectro de da fita de cobre utilizada como suporte condutor para as amostras (branco), utilizando raios-X por EDS utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).	98
Figura 34 – Espectro FTIR para o precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com CaCl ₂	99
Figura 35 – Espectro FTIR da mistura de KCl e Ca(OH) ₂ de grau analítico em proporção equivalente à formada supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de cálcio.....	100
Figura 36 – Espectro FTIR para o precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com MgCl ₂	101
Figura 37 – Espectro FTIR da mistura de KCl e Mg(OH) ₂ de grau analítico em proporção equivalente à formada supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de magnésio.	102
Figura 38 – Curvas de calibração para o método de determinação de Cátions (Potássio) por cromatografia de íons.	104
Figura 39 – Concentração da solução preparada a partir dos precipitados da fortificação com CaCl ₂ e MgCl ₂ considerando que todo o potássio presente é proveniente do KCl – Valores teóricos versus experimentais. Determinação de K ⁺ por cromatografia.	104
Figura 40 – Concentração da solução preparada a partir dos precipitados da fortificação com MgCl ₂ e CaCl ₂ considerando que todo o cloreto presente é proveniente do KCl – Valores teóricos versus experimentais. Determinação de Cl ⁻ por potenciometria.....	105

Figura 41 – Concentração da solução preparada a partir dos precipitados da fortificação com CaCl_2 e MgCl_2 – Valores obtidos no IC versus método potenciométrico.....106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das normas de determinação de acidez em petróleo e derivados – métodos potenciométrico e termométrico.	31
Tabela 2 – Caracterização das amostras de petróleos.	44
Tabela 3 – Concentração de sais no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio do método ASTM D664 para análise do efeito combinado dos sais NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂ e SrCl ₂	49
Tabela 4 – Informações das condições de aplicação do método de determinação de cátions por Cromatografia de íons. A determinação de cátions nas soluções foi feita por cromatografia de íons nas condições descritas	54
Tabela 5 – Valores da energia de Gibbs de formação para os compostos envolvidos nas reações entre o CaCl ₂ e o KOH.	65
Tabela 6 – Valores da energia de Gibbs de formação para os compostos envolvidos nas reações entre o MgCl ₂ e o KOH.	68
Tabela 7 – Comparação entre as massas de precipitado calculadas teoricamente supondo reação de formação de hidróxido e valores obtidos experimentalmente.	84

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – difração de raios-X

ϵ_r – permitividade relativa

γ – coeficiente de atividade

E_{cel} – potencial da célula eletroquímica

E_{ind} – potencial do eletrodo indicador

E_{lj} – potencial da junção líquida

E_{ref} – potencial do Eletrodo de referência

F – constante de Faraday

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

K_a – constante de dissociação ácida

K_B – constante de dissociação básica

K_{eq} – constante de Equilíbrio

K_{sal} – constante de dissociação do sal

MEV-EDS – espectroscopia de raios-X por EDS utilizando microscopia eletrônica de varredura

NAT – número de acidez total

pK_{SH} – constante de autoprotonólise

R – constante dos gases

T – temperatura

TGA – análise termogravimétrica

DTG – derivada da análise termogravimétrica

z_i – carga do íon

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 ORIGEM DOS ÁCIDOS NO PETRÓLEO	26
3.2 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ	27
3.2.1 Métodos de ensaio normalizados para Determinação da Acidez Total em Petróleo e Derivados	27
3.3 PRINCÍPIOS DA POTENCIOMETRIA	32
3.4 POTENCIOMETRIA EM SOLVENTES NÃO AQUOSOS	33
3.4.1 Equilíbrio em solventes não aquosos	33
3.4.1.1 Equilíbrio de um ácido.....	33
3.4.1.2 Equilíbrio de uma base	33
3.4.1.3 Constante de Equilíbrio de dissociação do sal em meio não aquoso	34
3.4.1.4 pH em solventes não aquosos	35
3.4.1.5 Titulação de um ácido fraco com base forte.....	35
3.5 CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS	36
3.5.1 Gravimetria por Precipitação	36
3.5.2 Difração de Raios-X	38
3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	39
3.5.4 Espectroscopia de raios-X por EDS utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)	40
3.5.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 40	

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS	42
4.2 MATERIAIS E REAGENTES	43
4.3 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL.....	45
4.3.1 Branco do ensaio do método ASTM D664.....	45
4.4 PROTOCOLO DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO	45
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEOS	45
4.5.1 Grau API e Densidade relativa.....	45
4.5.2 Salinidade Total	46
4.5.3 Concentração de água	46
4.6 ESTUDO DO EFEITO DA ÁGUA.....	46
4.7 INTERFERÊNCIA DOS SAIS NO SOLVENTE DE TITULAÇÃO DO MÉTODO ASTM D664	47
4.7.1 Interferência individual dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂.....	47
4.7.2 Interferência combinada dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂.....	48
4.8 INTERFERÊNCIA DOS SAIS COMBINADOS EM PETRÓLEO	50
4.9 CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO PRECIPITADO SÓLIDO FORMADO NO SOLVENTE DE TITULAÇÃO (TOLUENO + PROPAN-2-OL + ÁGUA) DO MÉTODO ASTM D664 NA PRESENÇA DE SAIS	51
4.9.1 Obtenção do precipitado para caracterização	51
4.9.2 Caracterização do precipitado sólido	51
4.9.2.2 Difração de Raios-X	52
4.9.2.3 Análise Termogravimétrica.....	53
4.9.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 53	
4.9.2.5 Espectroscopia de raios-X por EDS utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)	53
4.9.3 Caracterização da solução preparada a partir do precipitado.....	54

4.9.3.1	Cromatografia de Íons.....	54
4.9.3.2	Potenciometria	55
5.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	56
5.1	VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DO MÉTODO ASTM D664.....	56
5.1.1	Carta de controle estatístico do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água)	56
5.1.2	Carta de controle estatístico da padronização do KOH alcóolico...57	57
5.2	ESTUDO DO EFEITO DA ÁGUA.....	58
5.3	ESTUDO DO EFEITO DOS SAIS	60
5.3.1	Estudo do Comportamento dos sais CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ em meio aquoso60	
5.3.2	Avaliação da interferência individual dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ no solvente de titulação da ASTM D664.....	62
5.3.2.1	Cloreto de Sódio	62
5.3.2.2	Cloreto de Cálcio.....	63
5.3.2.3	Cloreto de Magnésio	66
5.3.2.4	Cloreto de Estrôncio.....	69
5.3.3	Avaliação da interferência da presença dos sais combinados NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ no solvente de titulação da ASTM D664	71
5.3.3.1	Proporção Equivalente.....	72
5.3.3.2	Proporção Pré-sal	74
5.3.3.3	Proporção Pós-sal.....	76
5.3.4	Avaliação da interferência da presença dos sais combinados NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ em petróleo	79
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO FORMADO NA TITULAÇÃO DO SOLVENTE DE TITULAÇÃO (TOLUENO + PROPAN-2-OL + ÁGUA) DO MÉTODO ASTM D664 ENSAIO FORTIFICADO COM SAIS	82
5.4.1	Método Gravimétrico.....	83
5.4.2	Difração de raios-X (DRX)	85

5.4.2.1	Precipitado da fortificação com CaCl_2	85
5.4.2.2	Precipitado da fortificação com MgCl_2	86
5.4.2.3	Precipitado da fortificação com SrCl_2	87
5.4.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	88
5.4.3.1	Precipitado da fortificação com CaCl_2	88
5.4.3.2	Precipitado da fortificação com MgCl_2	92
5.4.3.3	Precipitado da fortificação com SrCl_2	94
5.4.4	MEV-EDS	96
5.4.5	FTIR.....	98
5.4.5.1	Precipitado da fortificação com CaCl_2	98
5.4.5.2	Precipitado da fortificação com MgCl_2	100
5.4.6	Cromatografia de íons (IC) e Potenciometria	102
6.	CONCLUSÃO.....	107
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

1. INTRODUÇÃO

Uma grande preocupação da indústria é a acidez em petróleo. Óleos com alta concentração de ácidos são considerados de baixa qualidade e comercializados a um preço mais baixo (KHAN et al., 2017). Estima-se que o preço de um petróleo com elevada acidez é de aproximadamente 80 % do preço de um petróleo convencional (QING, 2010).

A acidez no petróleo é indesejada por ser a causa de problemas operacionais, como a corrosão, durante o refino do óleo (PASBAN et al., 2017). A característica ácida do petróleo é atribuída a ácidos naftênicos, ácidos carboxílicos, ésteres, fenóis, cresóis e outros compostos químicos (GRUBER et al., 2012; QUIROGA-BECERRA et al., 2012; RIVERA-BARRERA; RUEDA-CHACÓN; V, 2020). Esta é determinada através do número de acidez total (NAT), que determina a quantidade em miligramas (mg) de hidróxido de potássio (KOH) consumido para neutralizar 1 g de amostra (ASTM D664, 2018).

Na literatura, diversos métodos de ensaio padrão têm sido empregados para determinar a acidez total em petróleo e seus produtos (ALABI; BOWDEN; PARNELL, 2014; COLATI et al., 2013; ELSAMANI; MUSTAFA, 2017; RANA et al., 2018; SAAB et al., 2005; TOZZI et al., 2015). Estes se dividem em métodos titulométricos potenciométricos, colorimétricos e termométricos.

Entre os métodos de ensaio padrão que se destacam têm-se o método potenciométrico ASTM D664 e os métodos colorimétricos ASTM D974 e ASTM D3339, e recentemente o método termométrico ASTM D8045. Entretanto, como em amostras de petróleo, pode ser difícil observar mudanças de cor, a determinação do ponto final utilizando o método colorimétrico pode não ser claro. Dessa forma, o método ASTM D664 é preferível e frequentemente utilizado para determinação da acidez em petróleo (COLATI et al., 2013; ELSAMANI; MUSTAFA, 2017; MARTINS et al., 2018; RANA et al., 2018; SAAB et al., 2005; TOZZI et al., 2015) apesar de ter sido desenvolvido para outras amostras (produtos de petróleo, lubrificantes e biodiesel).

Apesar de ser um método utilizado frequentemente na literatura para determinação do número de acidez total em petróleo o método ASTM D664 pode apresentar

diversos problemas. Como a formação de precipitados durante a titulação de algumas amostras petróleo (FAN; BUCKLEY, 2007) e betume (FUHR et al., 2007), dificuldade na determinação do ponto de inflexão (MURRAY, 2014). Além disso, indica-se na literatura que a presença de sais hidrolisáveis pode afetar a determinação do NAT (ASTM D664, 2018; SPEIGHT, 2014a); Os sais CaCl_2 e MgCl_2 são exemplos de sais que podem influenciar os resultados do método potenciométrico (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999). Entretanto, não é indicado a partir de qual concentração a presença destes sais traz desvios significativos na determinação da acidez total.

Em virtude dos problemas recorrentes relatados na literatura acerca da norma ASTM D664, uma norma específica para medição da acidez em petróleo e betume foi apresentada em 2016, a ASTM D8045. A norma determina o NAT da amostra a partir de titulação termométrica, nesta o fim da titulação é monitorado pela mudança na temperatura de uma solução reagente em função da quantidade de uma solução de titulante adicionada (ASTM D8045, 2017; PHANSI; DANCHANA; CERDÀ, 2017).

A norma ASTM D8045 apresenta vantagens em relação a ASTM D664: melhor adequabilidade a petróleo pesado, melhor repetibilidade e reprodutibilidade, ponto de inflexão claramente definido (MURRAY, 2014). Entretanto, esta mantém a solução titulante da norma ASTM D664 (KOH alcóolico). Logo, é possível que esta possua interferentes similares à ASTM D664.

Pode-se sugerir, que uma solução alternativa para eliminar a interferência dos sais na determinação do NAT é a aplicação de um método de remoção de sais na amostra de petróleo previamente à determinação da acidez. Sendo que o método mais comum utilizado para extração de sais em petróleo é o ASTM D6470, que se baseia na dissolução do óleo bruto em xileno e extração de sal com água, etanol e acetona para posterior determinação do cloreto por titulação potenciométrica (ASTM D6470, 2015).

Entretanto, este método possui diversas desvantagens como, a possível interferência de outros íons halogêneos que são extraídos juntamente com o cloreto; alto risco de contaminação devido ao consumo de solventes variados, várias etapas do procedimento analítico, exposição do analista a solventes tóxicos (ENDERS et al., 2015); o risco de aquecimento de solventes orgânicos inflamáveis (DOYLE et al., 2013; ROBAINA et al., 2016) e geração de uma alta quantidade de resíduos de laboratório (ANTES et al., 2011; ENDERS et al., 2015).

Além disso, a extração líquido-líquido (empregada na ASTM D6470) é dependente do grau de contato entre o solvente de extração e a amostra de petróleo (MORIGAKI et al., 2010). Para óleos muito viscosos a eficiência de extração é menor porque não se consegue promover um contato íntimo entre os solventes e a amostra. Dessa forma, a depender das características do óleo, faz-se necessário o uso de adaptações no método (DOYLE et al., 2013; MORIGAKI et al., 2010).

Para aumentar a eficiência do método ASTM D6470, este foi modificado e a eficiência obtida foi de 89-90% de extração de cloreto (MORIGAKI et al., 2010), que é maior que a eficiência do que o método original, mas ainda deixa sal residual na amostra de petróleo, o que pode levar a interferência na determinação do NAT.

Visto que a presença de sais hidrolisáveis pode afetar a determinação do NAT (ASTM D664, 2018) e que água emulsificada e sais são frequentemente encontrados no petróleo (ANTES et al., 2011); aliado ao fato de que não é encontrada na literatura a quantificação do erro gerado na medição de NAT quando estes componentes estão presentes. Além do mais, não há trabalhos relatando a concentração a partir da qual a influência de sais e água afeta de maneira significativa o resultado do NAT determinado experimentalmente. Logo, é necessário um estudo para investigar e quantificar limitações na determinação do NAT através do método ASTM D664, devido à presença de água e dos sais cloretos de sódio, cálcio, magnésio e estrôncio que são os mais comuns presentes no petróleo (SOUZA et al., 2015).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a influência dos cloretos cálcio, magnésio, sódio e estrôncio na determinação do número de acidez total (NAT) em petróleo por potenciometria.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ▶ Estudar a interação dos cloretos de sódio, cálcio, magnésio e estrôncio individualmente e combinados, no solvente de titulação (tolueno, propan-2-ol, água) na titulação potenciométrica em meio não aquoso;
- ▶ Investigar a influência e determinar a concentração de água a partir da qual a interferência no resultado de NAT passa a ser significativa;
- ▶ Determinar a concentração dos íons metálicos (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Sr^{2+}) a partir da qual a interferência no resultado de NAT passa a ser significativa;
- ▶ Estudar a interação dos cloretos de sódio, cálcio, magnésio e estrôncio combinados, em petróleo na titulação potenciométrica em meio não aquoso;
- ▶ Propor mecanismo de reação entre o titulante (KOH alcoólico) e o solvente de titulação a partir do precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio fortificado com sais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ORIGEM DOS ÁCIDOS NO PETRÓLEO

O petróleo consiste em uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio, bem como compostos contendo constituintes metálicos (CHAUDHURI, 2011; JONES; PUJADO, 2006; SPEIGHT, 2014c).

A geração de petróleo está associada à deposição de matéria orgânica. Acredita-se que o petróleo seja o produto resultante da decomposição de restos de organismos como algas e plâncton que foi incorporado aos sedimentos no momento da deposição (CHAUDHURI, 2011; FANCHI; CHRISTIANSEN, 2017; SPEIGHT, 2014b).

A composição do petróleo é influenciada pela natureza dos precursores que eventualmente formam o petróleo e quantidades relativas de cada precursor. Além disso, a composição química e física do petróleo varia com a localização, idade do campo de petróleo e a profundidade do poço. O mesmo raciocínio pode ser aplicado à ocorrência e caráter dos vários constituintes do petróleo, como por exemplo, os constituintes ácidos (LI et al., 2010; SPEIGHT, 2014b, 2014c).

Uma grande variedade de compostos ácidos está presente no petróleo, incluindo ácidos naftênicos, ácidos graxos, ácidos saturados, ácidos aromáticos, fenóis, mercaptanos. Além de ácidos carboxílicos, ácidos saturados e insaturados. Sendo que os ácidos naftênicos (NAs), representam a maior proporção de compostos ácidos em petróleo (RAMIREZ-CORREDORES, 2017).

A acidez no petróleo é originária de diferentes fontes; os ácidos podem ter sido incorporados ao óleo a partir de compostos ácidos encontrados nas rochas geradoras e derivados da matéria orgânica original, a partir do qual o óleo foi criado, ácidos formados durante a biodegradação e ácidos que são derivados das bactérias degradadoras, por exemplo, das paredes celulares que os organismos deixam para trás quando seu ciclo de vida é completado (RAMIREZ-CORREDORES, 2017; SPEIGHT, 2014b).

A razão da presença de compostos ácidos no petróleo é a biodegradação. A biodegradação em reservatórios de petróleo altera as propriedades moleculares do petróleo, resulta em uma diminuição no teor de hidrocarbonetos e um aumento na concentração de ácidos carboxílicos e na acidez (HUANG et al., 2004). Durante a biodegradação de petróleo são produzidas quantidades significativas de ácidos carboxílicos tanto para óleos naturalmente biodegradados quanto para petróleos biodegradados em laboratório. A análise de óleos biodegradados mostrou que estes possuíam maior acidez total (BARTH et al., 2004; HUANG et al., 2004; LI et al., 2010; WATSON et al., 2002).

3.2 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ

A acidez é uma medida importante da qualidade do petróleo e é determinada através do número de acidez total (SPEIGHT, 2014b).

O número de acidez total (NAT) determina a quantidade em miligramas (mg) hidróxido de potássio (KOH) utilizado para neutralizar 1 g de amostra. O NAT pode ser usado para classificar o petróleo de alta ou baixa acidez. Na indústria, o petróleo é considerado ácido se tiver número de acidez total (NAT) maior que 0,5 mg KOH/g e altamente ácido se o NAT for superior a 1,0 mg KOH/g (SPEIGHT, 2014b; ZAFAR et al., 2016).

Na literatura diversos métodos de ensaio padrão são utilizados para determinar a acidez em petróleo e seus produtos (ALABI; BOWDEN; PARNELL, 2014; COLATI et al., 2013; ELSAMANI; MUSTAFA, 2017; RANA et al., 2018; SAAB et al., 2005; TOZZI et al., 2015).

3.2.1 Métodos de ensaio normalizados para Determinação da Acidez Total em Petróleo e Derivados

A acidez em petróleo e/ou seus produtos pode ser determinada através dos métodos analíticos de titulação potenciométrica e termométrica. Na titulação potenciométrica o ponto final da titulação é monitorado com um eletrodo indicador que registra a mudança do potencial como uma função do volume de titulante adicionado de concentração conhecida (HULANICKI; MAJ-ZURAWSKA; GLAB, 2005). O ponto de equivalência é comumente determinado encontrando o ponto de inclinação máxima (ponto de inflexão) da curva de titulação (MARTÍN; RUIZ; ASUERO, 2018).

Alguns métodos de ensaio padrão se destacam, entre eles o método potenciométrico ASTM D664 e os métodos colorimétricos ASTM D974 e ASTM D3339. Contudo, devido à dificuldade de observar mudanças de cor em amostras de petróleo a norma potenciométrica ASTM D664 é utilizada com maior frequência para determinação da acidez em petróleo (COLATI et al., 2013; ELSAMANI; MUSTAFA, 2017; MARTINS et al., 2018; RANA et al., 2018; SAAB et al., 2005; TOZZI et al., 2015) apesar de não ter sido desenvolvida especificamente para petróleo.

No método ASTM D664, a amostra é normalmente dissolvida em um solvente composto de tolueno (50%), 2-propanol (49,5%) e um pequeno volume de água (0,5%) e titulada com uma solução de KOH alcoólica de concentração conhecida. O volume de titulante necessário para a neutralização é usado para avaliar o NAT, conforme Equação 1.

$$\text{NAT} = \frac{M \times C \times (V - B)}{W} \quad (1)$$

Em que M é a massa molar do KOH, C é a concentração da solução de KOH alcoólico, mol. L⁻¹; V é o volume de KOH utilizado na titulação da amostra, mL; B é o volume correspondente a titulação do branco, mL; W é a massa de amostra, g.

Um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência ou um eletrodo combinado são imersos na amostra e conectados a um voltímetro / potenciômetro. A leitura do medidor (em milivolts) é plotada em relação ao volume de titulante. O ponto final é tomado com a inflexão distinta da curva de titulação resultante ou ao ponto correspondente à leitura (em milivolts) da solução tampão de pH=11.

É importante ressaltar que os métodos potenciométricos fornecem dados mais repetitivos e reprodutivos do que aqueles gerados por titulações que empregam indicadores (SPEIGHT, 2014a). Dessa forma, os métodos potenciométricos são preferíveis em detrimento dos métodos colorimétricos. Entretanto, ambos métodos (potenciométrico e colorimétrico) são susceptíveis à presença de interferentes na amostra (SPEIGHT, 2014a).

Além das normas internacionais que designam a determinação da acidez em produtos de petróleo há normas brasileiras que regulamentam a determinação do NAT. Uma destas é a norma ABNT – NBR 14448 “Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e

biodiesel – Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica” (NBR 14448, 2013). É importante salientar que a norma brasileira é equivalente à norma ASTM D664. Ambas determinam o número de acidez por meio da titulação potenciométrica de amostras de produtos petrolíferos, lubrificantes, biodiesel e misturas de biodiesel. Apesar disso, as duas normas possuem distinções tênues.

Ao contrário da norma ASTM D664 que permite utilizar quantidades diferentes de solvente e amostra – 60 ml solvente (10 g amostra) ou 125 ml (20 g amostra). A norma ABNT - NBR14448 se encontra delineada apenas para o volume de solvente igual a 125 mL e massa de amostra igual a 20 g. Além disso, a norma brasileira ressalta a interferência de sais na determinação de acidez e apresenta um procedimento de preparo de amostra para petróleo com concentração de sais superior a 500 mg.kg^{-1} .

Os métodos ASTM D664 (potenciométrico) pode sofrer interferências de ácidos orgânicos e inorgânicos, ésteres, compostos fenólicos, lactonas, resinas, sais de metais pesados, sais de amônia e outras bases fracas, sais ácidos de ácidos polibásicos e agentes adicionais, como inibidores e detergentes. Devido a semelhança entre o método ASTM D664 e a norma ABNT - NBR14448 é pressuposto que esta sofre com a interferência dos compostos já citados (SPEIGHT, 2014b; TERRA et al., 2014).

Além dos interferentes citados acima foram observados problemas de reprodutibilidade na norma ASTM D664 quando aplicada amostras de óleo pesado (FAN; BUCKLEY, 2007) e betume (FUHR et al., 2007). Isto devido a formação de precipitados durante a titulação destas amostras, o que pode ser explicada pelo fato de que o método ASTM D664, não foi desenvolvido para este fim, logo o solvente utilizado frequentemente não é adequado para solubilização de amostras de petróleo especialmente aquelas contendo resina e asfaltenos (MURRAY, 2014; PARKER; CHUNG, 1986).

Devido a estes problemas de solubilização foi proposto um método de determinação da acidez através da titulação termométrica (ASTM D8045). O método abrange a determinação de constituintes ácidos em petróleo e derivados de petróleo, incluindo ceras, betume e asfaltos que são solúveis em mistura de xilenos e propan-2-ol. Ao

contrário das outras normas apresentadas, este método é o único específico para determinação da acidez em petróleo e betume.

A titulação termométrica consiste em monitorar a mudança na temperatura de uma solução reagente em função da quantidade de uma solução de titulante adicionada (PHANSI; DANCHANA; CERDÀ, 2017). A mudança de entalpia da reação resultante provoca uma mudança de temperatura, através desta é possível localizar o ponto final de titulação.

O método ASTM D8045 é aplicável para ácidos com constante de dissociação em água maior que 10^{-9} . O intervalo de determinação abrangido pela norma é 0,1 mg KOH/g a 15 mg KOH/g.

Apesar do método ASTM D8045 possuir vantagens quando comparado ao método ASTM D664. Deve-se considerar que neste também há interferência na medição de NAT, visto que a norma evidencia que qualquer material que reaja com o hidróxido de potássio irá interferir e superestimar a quantidade de material ácido na amostra.

Além disso, o método ASTM D664 utiliza um solvente de menor toxicidade (tolueno) quando comparado ao método ASTM D8045 (xileno); o método ASTM D664 tem um intervalo de determinação maior, entre 0,05 - 260 mg KOH/g, que o intervalo da norma ASTM D8045 (0,05 - 15 mg KOH/g). Outro fator a ser considerado é que já existem estudos que mostram que um pré-tratamento da amostra permitem a determinação da acidez em amostras de betume e óleos pesados pela norma ASTM D664 (FUHR et al., 2007).

Com objetivo de melhor ilustrar as características das normas, é apresentado na Tabela 1 um resumo comparativo das normas de determinação da acidez através dos métodos potenciométrico e termométrico.

Tabela 1 – Comparação das normas de determinação de acidez em petróleo e derivados – métodos potenciométrico e termométrico.

Norma	ASTM D664	NBR 14448	ASTM D8045		
Escopo	Lubrificantes e Biodiesel	Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel	Petróleo e derivados de petróleo, incluindo parafinas, betume, etc.		
Reagentes	Etanol, Cloreto de Lítio, KOH, Propan-2-ol, Soluções Tampão pH= 4, pH= 7 e pH=11, Tolueno, Biftalato de Potássio e HCl.	Etanol, LiCl, KOH, Propan-2-ol, Soluções Tampão pH= 4, pH= 7 e pH=11, Tolueno, Biftalato de Potássio e HCl.	KOH, Propan-2-ol, Mistura de Xileno (o-xylene, m-xylene, p-xylene, ethyl benzene), Paraformaldeído e Ácido benzoico.		
Volume/massa de Amostra	10 ou 20 g (dependente do volume de solvente)	20 g	10 a 20 g		
Volume Solvente	60 ou 125 ml	125 ml	30 ml		
Interferentes	Sais com constante de hidrólise > 10 ⁻⁹	Sais com constante de hidrólise > 10 ⁻⁹	Qualquer material que reaja como KOH		
Repetibilidade	NAT (mg KOH/g)		Repetibilidade (%)		
			Inflexão	pH=11	
	ASTM D664	60 mL	0,05	33,24	28,91
			260	7,12	23,30
			Óleo Novo	Óleo Usado	
		125 mL	0,05	92,40	11,70
			260	4,42	11,70
	NBR 14448		0,05	92,40	11,70
			260	4,42	11,70
	ASTM D8045		0,05	23,26	
		30	2,63		
Reprodutibilidade	NAT (mg KOH/g)		Reprodutibilidade (%)		
			Inflexão	pH=11	
	ASTM D664	60 mL	0,05	68,98	48,59
			260	14,77	39,17
			Óleo Novo	Óleo Usado	
		125 mL	0,05	296,10	44,00
			260	14,15	44,00
	NBR 14448		0,05	296,10	44,00
			260	14,15	44,00
	ASTM D8045		0,05	98,70	
		30	11,15		

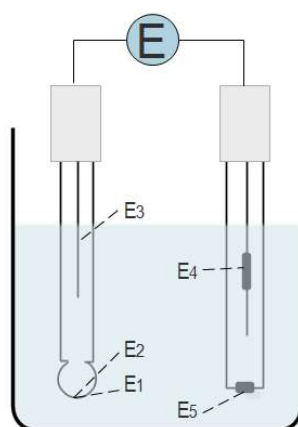
3.3 PRINCÍPIOS DA POTENCIOMETRIA

Na titulação potenciométrica o ponto final da titulação é monitorado com um eletrodo indicador que registra a mudança do potencial como uma função da quantidade (geralmente o volume) do titulante adicionado de concentração conhecida (HULANICKI; MAJ-ZURAWSKA; GLAB, 2005).

Aplicações de potenciometria envolvem o uso de uma célula eletroquímica composta de um eletrodo de referência e um eletrodo indicador que responde ao analito estudado e à composição da amostra. O potencial medido desta célula pode ser considerado como a diferença entre o potencial dos dois eletrodos (HULANICKI; MAJ-ZURAWSKA; GLAB, 2005).

Na Figura 1 é mostrada uma representação esquemática da célula potenciométrica com o eletrodo indicador mostrado à esquerda e o eletrodo de referência à direita. O potencial medido na célula galvânica é dependente do potencial do eletrodo indicador em relação à solução, do potencial eletrólito de referência em relação à membrana de vidro, do potencial eletrodo de referência interno relativo ao eletrólito de referência, do potencial eletrodo de referência e do potencial de difusão no diafragma.

Figura 1 – Representação esquemática da célula potenciométrica: E: Potencial medido; E₁: Potencial do eletrodo indicador em relação à solução; E₂: Potencial do eletrólito de referência em relação à membrana de vidro; E₃: Potencial do eletrodo de referência interno relativo ao eletrólito de referência; E₄: Potencial do eletrodo de referência; E₅: Potencial de difusão no diafragma.



As células eletroquímicas potenciométricas são definidas de tal forma que o eletrodo indicador é o cátodo e o eletrodo de referência é o ânodo (HARVEY, 2000).

3.4 POTENCIOMETRIA EM SOLVENTES NÃO AQUOSOS

3.4.1 Equilíbrio em solventes não aquosos

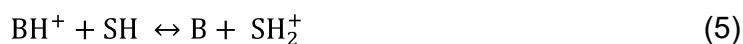
3.4.1.1 Equilíbrio de um ácido

A dissociação de um ácido (HA) em solventes não aquosos deve ser considerada em duas etapas; a primeira é a ionização do ácido (Equação 2), a segunda é a dissociação do par iônico (Equação 3) (BOSCH; ROSÉS, 1989).



Para que o ácido HA se dissocie quase completamente em H^+ e A^- é essencial que tanto a ionização quanto a dissociação ocorram com facilidade. Como é frequentemente o caso em solventes anfipróticos de alta permissividade (IZUTSU, 2002).

O equilíbrio ácido-base em solventes anfipróticos de alta permissividade pode ser tratado de forma similar ao equilíbrio em soluções aquosas. Em solvente SH, o ácido HA ou BH^+ se dissociará da seguinte forma (Equação 4 e Equação 5):



As constantes de dissociação ácida, K_a , dos ácidos HA e BH^+ em um dado solvente são expressas pelas Equações 6 e 7, respectivamente.

$$K_a = \frac{a(SH_2^+)a(A^-)}{a(HA)} = \frac{\gamma^2[SH_2^+][A^-]}{[HA]} \quad (6)$$

$$K_a = \frac{a(SH_2^+)a(B)}{a(BH^+)} = \frac{[SH_2^+][B]}{[BH^+]} \quad (7)$$

3.4.1.2 Equilíbrio de uma base

O equilíbrio de uma base depende das espécies básicas originais. As mais comuns são as bases de pares neutro (B) e o par iônico ($B^+ S^-$). No entanto, este último inclui o par $B^+ OH^-$, utilizado frequentemente como titulantes em solventes não aquosos e

solventes mistos, como por exemplo mistura de água e álcoois (IZUTSU, 2002; ROSÉS, 1993).

Se considerado que o íon OH^- age como a única base presente no meio, o equilíbrio para o OH^- é mostrado na Equação 8. (BOSCH; ROSÉS, 1989; ROSÉS, 1993)



E a constante de dissociação básica, K_{BOH} é expressa pela Equação 9.

$$K_{\text{BOH}} = \frac{\gamma^2[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}^+\text{OH}^-]} \quad (9)$$

Entretanto, os íons OH^- podem também reagir com o solvente gerando íons S^- , como mostrado nas Equação 10 e Equação 11.



$$\frac{K_{\text{ap}}}{K_{\text{aH}_2\text{O}}} = \frac{[\text{S}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]} \quad (11)$$

Outro equilíbrio possível é apresentado a seguir (Equação 12, Equação 13):



$$K_{\text{BS}} = \frac{\gamma^2[\text{B}^+][\text{S}^-]}{[\text{B}^+\text{S}^-]} \quad (13)$$

Uma constante geral para basicidade é mostrada na Equação 14.

$$K_{\text{B}} = \frac{K_{\text{ap}} + K_{\text{a}(\text{H}_2\text{O})}[\text{H}_2\text{O}]}{K_{\text{aH}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]K_{\text{BS}} + K_{\text{ap}}K_{\text{BOH}}} K_{\text{BOH}} K_{\text{BS}} \gamma^2 \quad (14)$$

Como no caso da autoprotólise do solvente, a presença de água afeta a basicidade da base, porque tanto o íon OH^- quanto S^- podem atuar como base. Se a concentração de água é pequena o equilíbrio de dissociação da base K_{B} pode ser considerado como K_{BS} . Entretanto, se a concentração de água é alta K_{B} se torna K_{BOH} (BOSCH; ROSÉS, 1989; ROSÉS, 1993).

3.4.1.3 Constante de Equilíbrio de dissociação do sal em meio não aquoso

Como sais são constituídos de íons, apenas o equilíbrio de dissociação deve ser considerado em solventes anfipróticos de baixa constante dielétrica. Um equilíbrio de dissociação deve ser considerado por causa da formação de pares de íons nesses

solventes. A dissociação parcial do sal deve ser considerada (Equação 15)(BOSCH; ROSÉS, 1989; ROSÉS, 1993).



A constante do sal K_{sal} pode ser definida como (Equação 16):

$$K_{\text{sal}} = \gamma^2 \frac{[B^+][A^-]}{[B^+A^-]} \quad (16)$$

3.4.1.4 pH em solventes não aquosos

O valor de pH para soluções em solventes orgânicos de alta permitividade e em misturas de solventes orgânicos e água é definido de acordo com a Equação 17 (HUBER, 1967; IZUTSU, 2002).

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) = -\log \{m(\text{H}^+)\gamma_m(\text{H}^+)\} \quad (17)$$

Em que m é a molalidade e γ_m o coeficiente de atividade.

3.4.1.5 Titulação de um ácido fraco com base forte

A titulação de um ácido fraco HA com uma base forte B em um solvente anfiprótico SH é dada em três etapas. Sendo a primeira fase a interação entre a base e o solvente, conforme mostrado na Equação 18 (GONZALES; HERRADOR; ASUERO, 1991).



A etapa posterior é a neutralização do ácido HA, como apresentado na Equação 19 (GONZALES; HERRADOR; ASUERO, 1991)



Finalmente, há formação dos pares iônicos (Equação 20).



Em casos de solventes anfipróticos com permitividade maior do que quarenta, a reação de formação de pares iônicos (Equação 20) pode ser desconsiderada (GONZALES; HERRADOR; ASUERO, 1991). Quanto menor a acidez do ácido titulado, menor é a extensão da reação principal (reação de neutralização) por causa

da interferência da reação entre a base e o solvente. Dessa forma, se o solvente não for selecionado corretamente a reação principal pode não ser uma reação quantitativa (GONZALES; HERRADOR; ASUERO, 1991).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS

Durante titulações ácido-base em meio não aquoso é comum os sais formarem precipitados; é importante caracterizar os precipitados formados para entender o mecanismo de reação da titulação. Logo, são descritas a seguir as técnicas utilizadas na caracterização dos sólidos – gravimetria, difração de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de raios-X por EDS utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), cromatografia de íons e potenciometria.

3.5.1 Gravimetria por Precipitação

A gravimetria abrange todas as técnicas nas quais é medida a massa ou uma mudança na massa. A gravimetria por precipitação baseia-se na formação de um composto insolúvel após a adição de um reagente de precipitação, ou precipitante, a uma solução do analito. Na maioria dos métodos, o precipitado é o produto de uma reação entre o analito e o precipitante; no entanto, qualquer reação geradora de um precipitado pode potencialmente servir como um método gravimétrico (HARVEY, 2000).

As características físicas do precipitado desempenham um papel importante na análise gravimétrica (RATTENBURY, 1966). Para que um método gravimétrico de precipitação seja preciso é necessário que a solubilidade do precipitado seja mínima (HARVEY, 2000).

As perdas de solubilidade são minimizadas controlando cuidadosamente a composição da solução na qual o precipitado se forma. Outro parâmetro importante que pode afetar a solubilidade de um precipitado é o pH da solução na qual o precipitado se forma. Por exemplo, os precipitados de hidróxido, são mais solúveis em pH mais ácidos nos quais a concentração de OH^- é pequena. O efeito do pH na solubilidade não é limitado a precipitados de hidróxido, mas também afeta precipitados contendo íons básicos ou ácidos (HARVEY, 2000; SKOOG et al., 2005).

A solubilidade pode frequentemente ser diminuída usando um solvente não aquoso. A solubilidade de um precipitado é geralmente maior em soluções aquosas, devido à capacidade das moléculas de água de estabilizar os íons por meio de solvatação. A menor capacidade de solvência de solventes não aquosos leva a um menor produto de solubilidade (HARVEY, 2000).

Outra característica física do precipitado que exerce importância na análise gravimétrica é o tamanho das partículas. O tamanho das partículas do precipitado não deve ser muito pequeno a fim de obter uma separação por filtração adequada (RATTENBURY, 1966).

Os precipitados constituídos por partículas grandes são geralmente desejáveis nos procedimentos gravimétricos porque essas partículas são fáceis de filtrar e de lavar visando à remoção de impurezas. Além do mais, os precipitados com partículas maiores possuem frequentemente maior pureza do que aqueles formados por partículas menores (SKOOG et al., 2005).

O tamanho das partículas de sólidos formados por precipitação varia substancialmente. As partículas podem ser classificadas em coloidais e cristalinas. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) uma partícula coloidal tem dimensão entre 1 nm e 1 μm (IUPAC, 2014). As partículas coloidais não apresentam tendência de decantar a partir de soluções e não são facilmente filtradas porque podem passar facilmente através dos poros do dispositivo de filtragem (HARVEY, 2000; SKOOG et al., 2005).

Entretanto é possível aglomerar as partículas individuais da maioria dos colóides para gerar uma massa amorfa filtrável que irá se decantar. A aglomeração dos colóides pode ser obtida através de aquecimento, agitação e pela adição de um eletrólito ao meio (SKOOG et al., 2005).

Por outro lado, existem as partículas cristalinas com dimensões da ordem de 0,1 milímetros ou maiores. A suspensão temporária dessas partículas na fase líquida é chamada suspensão cristalina. As partículas grandes e cristalinas tendem a decantar espontaneamente e são facilmente filtradas (HARVEY, 2000; SKOOG et al., 2005).

A precipitação consiste em dois eventos distintos: a nucleação e crescimento de partículas. Na nucleação, alguns íons, átomos ou moléculas juntam-se para formar

um sólido estável; acredita-se que os solutos formam um aglomerado desorganizado de tamanho suficiente, que então se reorganiza em uma estrutura ordenada capaz de crescer em partículas maiores (HARRIS, 2010; HARVEY, 2000).

A precipitação posterior então envolve uma competição entre a nucleação adicional e o crescimento dos núcleos existentes. Caso a nucleação seja predominante, um precipitado contendo um número grande de pequenas partículas é formado; por outro lado se o crescimento predomina, é gerado um número pequeno de partículas grandes (SKOOG et al., 2005).

Após obtenção e filtração, um precipitado gravimétrico é normalmente aquecido a cerca de 110 ° C até que sua massa se torne constante. O aquecimento remove o solvente e qualquer espécie volátil arrastada com o precipitado. Em alguns casos, os cristais caracteristicamente ocluem a água, logo, temperaturas mais altas são necessárias para a secagem (HARVEY, 2000; RATTENBURY, 1966; SKOOG et al., 2005).

3.5.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica fundamental para a caracterização estrutural das propriedades físicas da matéria (SCHLÖGL, 2009). Esta é uma ferramenta primordial para a caracterização de materiais cristalinos (ROWE; BREWER, 2018).

Os métodos de DRX baseiam-se na capacidade dos cristais difratarem os raios-X de uma maneira característica, permitindo um estudo preciso da estrutura das fases cristalinas (EPP, 2016). Os padrões de difração gravados contêm contribuições aditivas de várias características micro e macroestruturais de uma amostra. Padrões de difração de raios-X são a impressão digital de todas as substâncias cristalinas (ARTIOLI, 2017).

Com a posição de pico, parâmetros de rede, grupo espacial, composição química análises de fase qualitativa podem ser investigados. Com o auxílio da análise de DRX é possível determinar a cristalinidade da amostra (TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019), com base na intensidade do pico, informações sobre a estrutura cristalina, bem como análises de textura e fase quantitativa podem ser obtidas (EPP, 2016).

Além disso, os padrões de DRX podem ser usados para determinar as proporções de cada elemento se a amostra estiver na forma de mistura; o desvio de um elemento particular de sua composição ideal e seu estado estrutural também podem ser derivados da análise de dados (TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

Devido a capacidade da técnica de DRX em identificar diversos compostos sólidos a técnica tem sido utilizada extensivamente na literatura (AWADH; YASEEN, 2019; BROSTRÖM et al., 2013; CASTELLOTE et al., 2008; CIZER et al., 2012; FAHEEM et al., 2015; GHOSH et al., 2017; HUANG et al., 2019; JIANG et al., 2019; KURPASKA, 2018; ROWE; BREWER, 2018; XIE; DANG; SHI, 2019).

3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

O termo análise térmica (TA) é frequentemente utilizado para descrever técnicas experimentais analíticas que investigam o comportamento de uma amostra como uma função da temperatura (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

A termogravimetria (TGA) é o ramo da análise térmica que examina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo da amostra. A amostra é tipicamente aquecida a uma taxa de aquecimento constante. Os resultados de uma medição TGA são geralmente exibidos como uma curva TGA na qual a massa ou porcentagem de perda de massa é representada em função da temperatura e/ou do tempo (GABBOTT, 2008; HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

A técnica de TGA é simples, mas eficaz para caracterizar a decomposição e estabilidade térmica de materiais sob uma variedade de condições e para examinar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. Várias reações envolvem mudança de massa, incluindo desidratação, dessorção, decomposição e oxidação (HATAKEYAMA; QUINN, 1999; LENG, 2008).

As curvas TGA nem sempre mostram temperaturas óbvias de decomposição. Muitas vezes é desejável plotar curvas a derivada (DTG) juntamente com a curva TGA para revelar a decomposição (LENG, 2008). No DTG, a variação de massa em relação à temperatura ($dm. dT^{-1}$) é representada em função da temperatura ou do tempo. Para um intervalo de massa constante $dm. dT^{-1}$ é zero; um pico na curva DTG ocorre quando a taxa de variação de massa é máxima. A área sob uma curva DTG é

proporcional à variação de massa e a altura do pico a qualquer temperatura indica a taxa de variação de massa a essa temperatura.

No entanto, uma curva DTG não contém mais informações do que a curva TGA original mas identifica claramente a temperatura na qual a perda de massa é máxima (HATAKEYAMA; QUINN, 1999; LENG, 2008).

Apesar da simplicidade da técnica, outros métodos de caracterização são frequentemente necessários para determinar a natureza exata das reações reveladas por uma curva TGA (LENG, 2008).

3.5.4 Espectroscopia de raios-X por EDS utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas de caracterização de superfície mais importantes usadas atualmente. Uma das principais vantagens do MEV é a grande profundidade de campo. Além disso, os equipamentos MEV são frequentemente acoplados à difração de raios-X por espectroscopia dispersiva de energia (EDS), permitindo, assim, a caracterização de alta ampliação das superfícies e a análise da composição elementar (BERGSTRÖM, 2015).

A espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) é uma técnica analítica usada para identificar diferentes elementos químicos em uma amostra específica (NASROLLAHZADEH et al., 2019). A técnica EDS utiliza raios-X emitidos a partir da amostra durante o bombardeio pelo feixe de elétrons para caracterizar a composição elementar do volume analisado em escala micro ou nano (BERGSTRÖM, 2015). O nível de energia caracteriza o elemento do qual o raio X foi emitido, um espectro típico apresenta a contagem de raios-X versus o nível de energia dos raios-X (BRABAZON; RAFFER, 2014).

3.5.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica rápida, não destrutiva, que economiza tempo, capaz de detectar uma variedade de grupos funcionais e é sensível a alterações na estrutura molecular (AMIR et al., 2013), é uma ferramenta poderosa de análise para caracterizar e identificar moléculas orgânicas (CAUSSERAND; AIMAR, 2010).

O FTIR fornece informações com base na composição química e no estado físico de toda a amostra (AMIR et al., 2013). Na análise FTIR, parte da radiação infravermelha é absorvida pela amostra e parte dela é transmitida. O espectro resultante representa a absorção e transmissão molecular, criando uma assinatura molecular da amostra. Duas estruturas moleculares únicas não produzem o mesmo espectro infravermelho, o que torna a espectroscopia de infravermelho útil para vários tipos de análise (LUNGU et al., 2015).

Os espectrômetros FTIR (espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier) são amplamente utilizados em síntese orgânica, ciência de polímeros, engenharia petroquímica, indústria farmacêutica e análise de alimentos (LUNGU et al., 2015).

Devido a capacidade da técnica FTIR na identificação de diversos compostos, a técnica tem sido utilizada extensivamente na literatura (ANSARI et al., 2018; FENG et al., 2013; KHACHANI et al., 2014; KROFTOVÁ et al., 2019; LI et al., 2019, 2017; LIANG et al., 2018; PILARSKA et al., 2015; WU et al., 2020; ZHANG et al., 2019).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, reagentes, materiais e procedimentos utilizados neste trabalho. Estão descritos os procedimentos de análise da interferência de sais e água na determinação da acidez total em solventes não aquosos e petróleo por titulação potenciométrica.

Os experimentos relativos à caracterização utilizando difração de raios-X foram realizados no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Os experimentos de caracterização utilizando análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizados no Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES). Os experimentos referentes à caracterização utilizando espectroscopia de raios-X por EDS utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) foram realizados na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.1 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

A determinação da acidez total foi realizada utilizando o titulador automático (modelo 905 Titrand, Metrohm, Suíça), equipado com eletrodo combinado Solvotrode (modelo 6.0229.100, Metrohm, Suíça), módulo de agitação magnética (modelo 801 with stand, Metrohm), sistema de dosagem (modelo 800) e unidade dosadora de 20 mL (modelo: 6.3032.220, Metrohm, Suíça), de acordo com a norma ASTM D664.

Para caracterização estrutural das propriedades físicas dos precipitados formados durante a titulação potenciométrica do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio fortificado com os sais CaCl_2 , MgCl_2 e SrCl_2 , de acordo com a norma ASTM D664, foi utilizado o difratômetro por raios-X (DRX) D8 Advance Eco (Bruker, Alemanha).

Utilizou-se o analisador térmico SDT-Q600 (TA Instruments, EUA) e cadinhos de platina para determinar os intervalos de decomposição e estabilidade térmica dos precipitados formados durante a titulação potenciométrica do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio do método da ASTM D664 fortificado com os sais MgCl_2 , CaCl_2 e SrCl_2 .

Foi utilizado o Espectrômetro FTIR iS50 da Thermo Fisher Scientific para obtenção das bandas de absorção dos precipitados formados durante a titulação potenciométrica do solvente do ensaio do método da ASTM D664 fortificado com os sais $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $SrCl_2$. O Espectrômetro FTIR foi configurado com detector DTGS-KBr e beamsplitter de KBr e acessório de ATR com cristal de diamante de uma reflexão para efetuar a análise.

Para quantificação da concentração dos cátions de cálcio, potássio e magnésio presentes nas soluções aquosas preparada a partir dos precipitado formados durante a titulação potenciométrica do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio do método fortificado com os sais $CaCl_2$, $MgCl_2$ e $SrCl_2$, de acordo com a norma ASTM D664, foi utilizado um cromatógrafo de íons 882 Compact IC Plus (Metrohm, Suíça), com coluna Metrosep C 4 – 250/4.0 (6.1050.430) e a pré-coluna Metrosep C 4 Guard/4.0 (6.1050.500).

Para determinação da concentração de cloretos nas soluções aquosas preparadas utilizando os precipitados formados foi utilizado o titulador automático (modelo 905 Titrand, Metrohm, Suíça), equipado com eletrodo de prata Ag Titrode (modelo 6.0430.100, Metrohm, Suíça) e módulo de agitação magnética (modelo 801 with stand, Metrohm).

A massa dos reagentes foi medida em uma balança analítica Praxum modelo 224-10Br (Sartorius, Alemanha), com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g. Para produção de água ultrapura (ASTM Tipo I), foi utilizado o sistema purificador de água modelo Arium Comfort I (Sartorius, Alemanha).

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

A água utilizada (ASTM tipo I) foi previamente purificada em um sistema Arium® Comfort I (Sartorius, Alemanha) com condutividade final de $0.055 \mu S \cdot cm^{-1}$.

Os solventes utilizados para determinação da acidez total por titulação potenciométrica foram propan-2-ol (99,5%, J.T.Baker , EUA), tolueno p.a. (99,9%, Panreac, EUA). Para preparo do titulante (concentração $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) foram usados KOH (85%, Macron, EUA) propan-2-ol (99,5%, J.T.Baker , EUA). Biftalato de potássio (99,5%, Dinâmica, Brasil) foi usado na padronização da solução titulante.

Para calibração usual do eletrodo foram utilizadas soluções tampão de pH (Merck, Alemanha) com valores de pH 4,00 (20 °C), 7,00 (20 °C) e 11,00 (20 °C). Para preparo da solução eletrolítica do eletrodo foram utilizados LiCl (99%, Merck, Alemanha) e etanol (99,5%, Vetec, Brasil).

Para as análises da influência de sais na determinação de acidez foram utilizadas soluções salinas de NaCl (99,5%, Sigma Aldrich, EUA), CaCl₂.2H₂O (99%, Honeywell, EUA), MgCl₂.6H₂O (99,5%, J.T. Baker, EUA) e SrCl₂.6H₂O (99%, J.T. Baker, EUA).

Para filtração do precipitado obtido durante a titulação potenciométrica do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio do método ASTM D664 fortificado com os sais CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂, utilizou-se um filtro de acetato de celulose com poro de 0,45 µm e diâmetro de 47 mm. Para determinação da concentração de cloretos no precipitado foi utilizado AgNO₃ (99,8%, J.T. Baker, EUA). Para determinação da concentração de cátions no precipitado foi utilizada solução ácida concentrada de 34 mM HNO₃ e 14 mM C₇H₅NO₄ (Sigma Aldrich, EUA).

No desenvolvimento deste estudo, foram utilizadas 02 (duas) amostras com classificação de óleo cru leve até pesado (GUZMÁN-OSORIO et al., 2020), designadas Amostra 1 (° API 35,2) e Amostra 2 (° API 16,7). A amostragem do petróleo foi realizada de acordo com a prática padrão da ASTM (ASTM D5854, 2015), Tabela 2.

Para caracterização das amostras de petróleo foram utilizados acetona (99,5%, J.T.Baker, EUA), metanol (99,5%, Vetec, Brasil), reagente Karl Fischer sem piridina (Sigma Aldrich, EUA) e tolueno (99,9%, Panreac, EUA).

Tabela 2 – Caracterização das amostras de petróleos.

Propriedades	Amostra 1	Amostra 2	Normas
grau API	35,2	16,7	ASTM D5002-18e1
NAT (mg KOH/g)	0,35 ± 0,01	2,39 ± 0,05	ASTM D664
Salinidade Total (% m/m de NaCl)	0,027 ± 0,001	0,0020 ± 0,0005	ASTM D6470
Concentração de Água (% m/m)	0,43 ± 0,02	0,37 ± 0,02	ASTM D4377-00

4.3 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL

O número de acidez total (NAT) foi determinado utilizando um titulador potenciométrico automático (modelo 905 titrando, Metrohm) e um eletrodo de pH combinado Solvotrode (6.0229.100, Metrohm) de acordo com a norma ASTM D664. As amostras foram solubilizadas em uma mistura de tolueno e propan-2-ol e água ultrapura e tituladas potenciometricamente com 0,1 mol. L⁻¹ hidróxido de potássio em 2-propanol.

4.3.1 Branco do ensaio do método ASTM D664

Para determinação do branco do método ASTM D664 uma alíquota de 60 mL do solvente de titulação é titulada potenciometricamente com uma solução de KOH em propan-2-ol de concentração 0,1 mol. L⁻¹.

4.4 PROTOCOLO DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO

Para controlar o nível médio de qualidade do processo utilizou-se o gráfico de controle para médias (\bar{X}). A variabilidade do volume de titulante consumido foi monitorada a partir da carta de controle de amplitude (\bar{R}). Para construção e análise da adequabilidade dos gráficos de controle utilizou-se a norma ASTM E2587-16.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEOS

4.5.1 Grau API e Densidade relativa

A determinação da densidade e cálculo do grau API das amostras de petróleo foi determinado de acordo com o método padrão da ASTM (ASTM D5002 - 18E1, 2018) usando um densímetro digital (DMA 4500 M, Anton Paar) com uma resolução de 0,00001 g cm⁻³ e faixa de temperatura de 0 a 100 °C. Um volume de amostra de petróleo com concentração de água < 1,0% m/m foi inserido, com o auxílio de uma seringa, no tubo de amostra do analisador no formato U. A amostra é estabilizada a uma temperatura dentro do equipamento, e esta é mantida constante durante a determinação. O grau API é calculado automaticamente pelo equipamento através da determinação da densidade das amostras. Os testes foram realizados em triplicata.

4.5.2 Salinidade Total

A determinação da salinidade total das amostras de petróleo foi realizada de acordo com o método padrão ASTM (ASTM D6470, 2015) . As fases aquosas salinas obtidas após a extração das amostras de petróleo foram analisadas pela técnica potenciométrica utilizando um titulador automático (905 Titrand, Metrohm) automático e um eletrodo Ag Titrode (6.0430.100, Metrohm). O método determina a concentração dos sais presentes no óleo usando os solventes Tolueno, etanol, acetona e água, seguido de aquecimento em um sistema extrator. Uma massa de 40 g cada petróleo foi solubilizada em 70 mL de tolueno. Após solubilização foi adicionado 25 mL de etanol, 15 mL acetona e 125 mL água, sendo os sais inorgânicos extraídos para a fase aquosa. A mistura foi mantida em repouso por 10 min para a separação das fases e, posteriormente, o extrato aquoso foi analisado.

4.5.3 Concentração de água

A concentração de água (% m/m) nas amostras de petróleo foi determinado por titulação potenciométrica de Karl Fisher (1 mL/5 mg H₂O, Merck), seguindo o método padrão ASTM (ASTM D4377-00, 2011). Uma mistura 3:1 de clorofórmio e metanol foi usada para dissolver uma massa de amostra, conforme o método ASTM D4377-00 específica, previamente aquecida, que foi introduzida no copo de titulação com auxílio de uma seringa e em seguida titulada com o titulante comercial para titulação pelo método de Karl Fischer Apura® Combi Titrant 5 (Merck, Alemanha) em um titulador automático (Modelo 836, Metrohm) equipado com um eletrodo de platina (Modelo 8.109.1306, Metrohm) e modulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm). Para a padronização do reagente de Karl Fischer, alíquotas de água ultrapura foram adicionadas ao sistema de solvente indicado. Os testes foram realizados em triplicata. Conforme especificado pelo método.

4.6 ESTUDO DO EFEITO DA ÁGUA

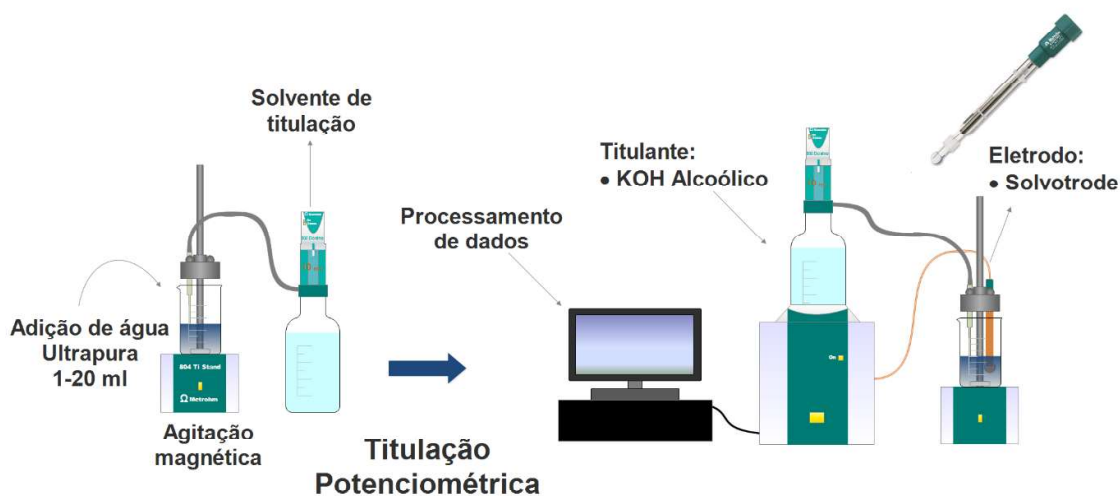
De forma a avaliar e quantificar influência a presença de água na determinação do número de acidez total, foram realizados testes de adição de água ao solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água). Foram adicionados volumes de água

ultrapura (1, 2, 3, 5, 10 e 20 ml) a de 60 mL do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água).

Em seguida, a mistura (solvente + água) foi agitada e titulada potenciometricamente. A Figura 2 ilustra os testes de influência da água no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio.

As titulações, para cada volume de água adicionado, foram realizadas em triplicata. A média dos resultados obtidos foram inseridos no gráfico de controle para médias (\bar{X}) do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio de forma a identificar alterações no volume de titulante consumido devido à presença de água.

Figura 2 – Fluxograma dos testes de influência da água no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM664.



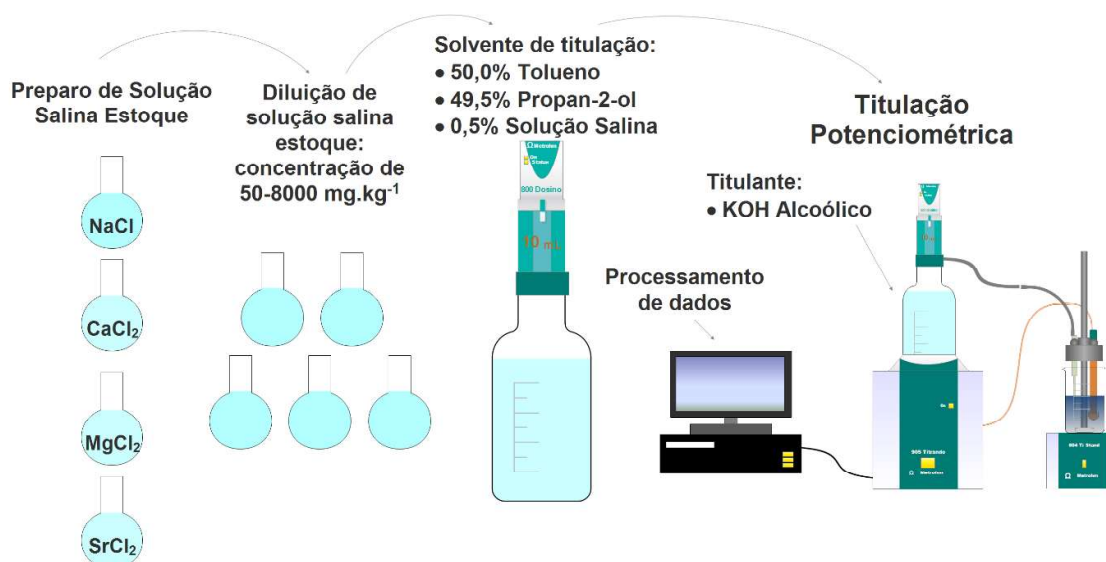
4.7 INTERFERÊNCIA DOS SAIS NO SOLVENTE DE TITULAÇÃO DO MÉTODO ASTM D664

4.7.1 Interferência individual dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂

Em uma primeira etapa, buscou-se avaliar o efeito individual dos sais NaCl, CaCl₂ e MgCl₂, e SrCl₂ no (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664. Para tal, preparou-se a solução solvente contendo apenas tolueno e propan-2-ol. Em lugar da parcela aquosa do solvente de titulação foram adicionadas soluções salinas de NaCl, CaCl₂ e MgCl₂ e SrCl₂ de forma a obter concentrações de sais entre 50 e 8000 mg.kg⁻¹. Para todas as fortificações, o volume de água adicionado ao solvente foi igual ao volume de água estipulado pelo método ASTM D664 (0,3 mL em 60 mL de solvente).

Em seguida, as soluções fortificadas com sal, foram tituladas de acordo com o método ASTM D664, em triplicata. A média dos resultados obtidos, foram comparadas com os limites de controle na carta de controle para médias (\bar{X}) do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio objetivando identificar variações no volume de titulante consumido por efeito da presença de sais em solução. A Figura 3 mostra um desenho esquemático que resume os testes de influência dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂, SrCl₂ no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) ensaio. Para todos os sais a quantidade de água adicionada ao solvente foi a mesma

Figura 3 – Desenho esquemático dos testes de influência de sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664.



4.7.2 Interferência combinada dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂

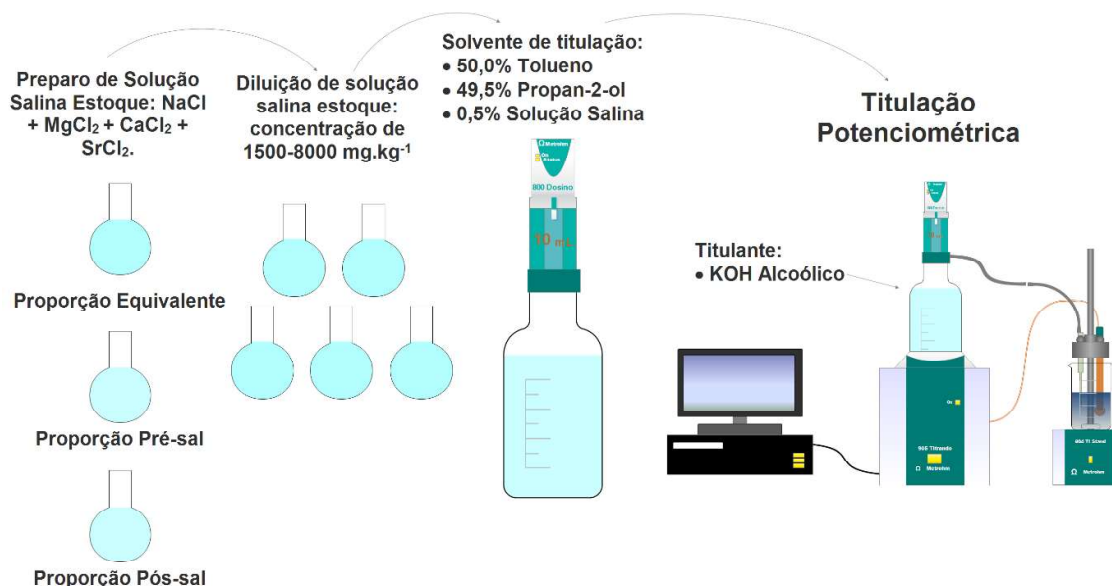
Em uma etapa posterior, buscou-se analisar a influência da mistura dos sais em diferentes proporções no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664. De maneira similar a etapa anterior, o solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio foi fortificado com soluções salinas contendo uma mistura dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e CaCl₂ em três proporções. Primeiramente, adicionou-se ao solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio os sais em proporções equivalentes (33% CaCl₂, 33% MgCl₂ e 33% SrCl₂). Na proporção equivalente foi avaliado apenas os sais interferentes CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ para verificar se os efeitos destes na determinação do NAT se somavam, e por esse motivo o sal NaCl não foi inserido nessa proporção.

Posteriormente, o solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio foi fortificado com proporções que simulam amostras de água de formação do campos do pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl₂, 7% MgCl₂ e 3% SrCl₂) e do pós-sal (70% NaCl, 10% CaCl₂ e 20% MgCl₂) brasileiro, estas proporções de sais foram fornecidas pela gerência da Petrobrás e serão adotadas ao longo deste trabalho. Para todas as fortificações, o volume de água adicionado ao solvente foi igual ao volume de água estipulado pelo método ASTM D664 (0,3 mL em 60 mL de solvente). Para as três proporções avaliadas, a concentração de sais no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio variou entre 1500 e 8000 mg.kg⁻¹. Na Tabela 3, está apresentada a concentração de cada sal, bem como a concentração total de sais no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio para realização análises descritas acima. A Figura 4 mostra um desenho esquemático que resume os testes da influência da mistura dos sais em diferentes proporções.

Tabela 3 – Concentração de sais no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio do método ASTM D664 para análise do efeito combinado dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂.

	Proporção de Sais	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	SrCl ₂	Total
		Concentração de sais (mg.kg ⁻¹)				
	33,3% CaCl ₂	0	500	500	500	1500
Proporção	33,3% MgCl ₂	0	1000	1000	1000	3000
Equivalente	33,3% SrCl ₂	0	2000	2000	2000	6000
		0	2670	2670	2670	8000
	76,0% NaCl	1140	210	105	45	1500
Proporção	14,0% CaCl ₂	2280	420	210	90	3000
Pré-sal	7,0% MgCl ₂	4560	840	420	180	6000
	3,0% SrCl ₂	6080	1120	560	240	8000
		1050	150	300	0	1500
Proporção	70,0% NaCl	2100	300	600	0	3000
Pós-sal	10,0% CaCl ₂	4200	600	1200	0	6000
	20,0% MgCl ₂	5600	800	1600	0	8000

Figura 4 – Desenho esquemático dos testes de influência da mistura dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ em diferentes proporções no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664.



4.8 INTERFERÊNCIA DOS SAIS COMBINADOS EM PETRÓLEO

Duas amostras de petróleos (grau API 35,2 e grau API 16,7) foram fortificadas com soluções salinas contendo uma mistura dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂. Foram estudadas duas proporções diferentes: simulando a proporção encontrada na água de formação dos campos do pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl₂, 7% MgCl₂ e 3% SrCl₂) e a proporção dos campos de pós-sal (70% NaCl, 10% CaCl₂ e 20% MgCl₂) brasileiro. A concentração total de sais para as duas proporções estudadas variou de 1500 a 8000 mg.kg⁻¹.

As amostras de petróleos foram fortificadas com as soluções salinas através do preparo de emulsão do tipo A/O. O procedimento empregado para a síntese da emulsão seguiu o procedimento descrito em (NEGRIS et al., 2019). A emulsão preparada permaneceu em repouso por uma semana para avaliar a estabilidade. A emulsão foi considerada estável, pois não foi observada a separação de fases por um período de sete dias. Posteriormente, foram retiradas amostras de 10 g de emulsão para a determinação do número de acidez total (NAT).

4.9 CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO PRECIPITADO SÓLIDO FORMADO NO SOLVENTE DE TITULAÇÃO (TOLUENO + PROPAN-2-OL + ÁGUA) DO MÉTODO ASTM D664 NA PRESENÇA DE SAIS

Para caracterização do precipitado formado durante a titulação potenciométrica do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com os sais $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $SrCl_2$ foram utilizadas as técnicas de gravimetria por precipitação, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), raios-X por EDS utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), cromatografia de íons (IC) e potenciometria.

4.9.1 Obtenção do precipitado para caracterização

Para obtenção de precipitados com objetivo de caracterizá-los titulou-se o solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com $CaCl_2$, $MgCl_2$ e $SrCl_2$. O procedimento de fortificação realizado foi equivalente ao descrito no item 4.7.1. A concentração de sal no solvente de titulação para cada experimento foi de 8000 mg.kg^{-1} , valor equivalente ao limite superior do estudo influência dos sais (Item 4.7.1) deste trabalho. O procedimento de titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) fortificado foi repetido até que houvesse massa de precipitado suficiente para realização de todas as análises descritas nas seções posteriores.

Após titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água), as misturas sólido-líquido do solvente e precipitado formado foram filtradas utilizando um sistema de filtração com junta esmerilhada. Em seguida, os resíduos sólidos da filtração depositados na membrana foram submetidos à secagem na estufa à $115 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. O procedimento de secagem foi repetido até peso constante do precipitado. O processo de secagem a peso constante é descrito detalhadamente no item 4.9.2.1. Após secagem, o precipitado foi homogeneizado em um gral de ágata para obtenção de granulometria adequada para as análises de difração de raios-X.

4.9.2 Caracterização do precipitado sólido

4.9.2.1 Método Gravimétrico

O método gravimétrico foi empregado para quantificação da massa total de precipitado formado. Após titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água)

fortificado, as misturas sólido-líquido do precipitado e solvente formado foram filtradas utilizando um sistema de filtração com junta esmerilhada. Em seguida, os resíduos sólidos da filtração depositados na membrana foram submetidos à secagem na estufa à 115 °C por 1 hora. Estes foram levados a um dessecador até atingir temperatura ambiente. Posteriormente, tomou-se a massa dos precipitados; esta foi comparada com a massa tomada antes da secagem. Caso a diferença entre as massas tomadas antes e após a secagem fosse menor do que 0,001 g a massa total do precipitado era classificada como constante e o mesmo era quantificado. Caso a diferença fosse maior que 0,001 os precipitados eram levados novamente a estufa e o processo de quantificação se repetia.

Para calcular massa teórica de precipitado gerado na titulação do solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com $MgCl_2$ e $CaCl_2$ foi considerado que todo o sal adicionado (8000 mg.kg^{-1}) reagia de acordo com o mecanismo de reação apresentado nas reações 32-37 e 40-45.

Já para o precipitado formado na fortificação com $SrCl_2$, foi considerada a baixa solubilidade (ver item 5.3.2.4) do sal no solvente. Para 10 g de amostra e concentração de sal igual a 8000 mg.kg^{-1} , são adicionados 80 mg de $SrCl_2$.

Considerando que das 80 mg adicionados, 5 mg reagiram com o KOH de acordo com o mecanismo de reação apresentado no item 5.3.2.4, 75 mg ficariam depositados antes do início da titulação. Consequentemente, a massa total teórica é compreendida da massa de $SrCl_2$ depositado somado à massa dos produtos formados.

4.9.2.2 Difração de Raios-X

Para caracterização do precipitado utilizando difração de raios-X, o difratômetro foi operado nas seguintes condições: radiação Cu Ka (40 kV/25 mA, $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$), velocidade do goniômetro de $0,01^\circ 2\theta$ por passo de tempo com contagem de 0,5 segundo por passo e coletados de 4 a $105^\circ 2\theta$, com detector sensível à posição (PSD) com discriminação de energia LynxEye XE, dispensando assim o filtro para $k\beta$. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2019) em software Bruker Diffrac.EVA.

4.9.2.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em uma atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura de até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. As curvas de análise térmica foram estudadas para identificação de picos relativos à degradação térmica de compostos presentes no precipitado. Em seguida, as faixas de degradação térmica identificadas foram comparadas com faixas de degradação publicadas na literatura e com faixas de degradação obtidas a partir da análise termogravimétrica de reagentes de grau analítico.

4.9.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros dos precipitados foram obtidos em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier e reflexão total atenuada (ATR-FTIR). Para a aquisição dos espectros, as amostras foram previamente aquecidas em estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminação da umidade e transferidas, imediatamente, com o auxílio de uma espátula para a superfície do cristal de ATR. Os seguintes parâmetros foram utilizados na aquisição dos espectros: região espectral de $600\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$, média de 32 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução.

Anteriormente à obtenção do espectro de cada amostra, foi obtido um espectro de referência (*background*). Para tal, foi adquirido um espectro sem amostra na superfície do cristal de ATR. Após cada espectro de referência, as amostras foram dispostas no compartimento do acessório sobre o cristal e submetidas à análise.

4.9.2.5 Espectroscopia de raios-X por EDS utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

Para caracterização dos precipitados formados durante a titulação potenciométrica do solvente do ensaio do método da ASTM D664 fortificado com os sais MgCl_2 , CaCl_2 e SrCl_2 , foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (modelo Sigma 300 VP, Carl Zeiss, Alemanha) equipado com coluna Gemini e pistola de emissão de campo (FEG) do tipo Schotky (filamento de tungstênio revestido com óxido de zircônio) e detector dispersivo de energia para espectrometria de raios-X (Quantax EDS, Bruker, Alemanha). A espectrometria dispersiva de energia de raios-X foi realizada usando o

sistema Quantax 200 - Z10 (Bruker, Alemanha), operando em modo de pressão variável (VP) com tensão de excitação de até 15 kV.

4.9.3 Caracterização da solução preparada a partir do precipitado

4.9.3.1 Cromatografia de Íons

Utilizou-se a cromatografia de íons para determinação da concentração de cátions no precipitado nas condições descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Informações das condições de aplicação do método de determinação de cátions por Cromatografia de íons. A determinação de cátions nas soluções foi feita por cromatografia de íons nas condições descritas

Item	Configuração
Coluna	Coluna Metrosep C 4 – 250/4.0
Fase estacionária	Silica gel com grupos carboxila
Bomba	PEEK, Pressão máxima 35 MPa
Fase móvel	1,7 mmol L ⁻¹ Ácido nítrico e 0,7 mmol L ⁻¹ Ácido dipicolínico
Fluxo	0,9 mL min ⁻¹
Pressão de operação	11 MPa
Temperatura	Ambiente
Injeção	20 µL
Detector	Condutivimétrico
Supressão química	Não

A curva de calibração do método de determinação de cátions foi feita através da adição de soluções de referência. A partir das curvas de calibração foi determinado o Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) para o cátion Potássio.

Após construção da curva de calibração, a determinação de cátions em soluções aquosas preparadas a partir do precipitado foi feita por cromatografia de íons. Sendo o eluente padrão composto por 1,7 mmol L⁻¹ de ácido nítrico (HNO₃) e 0,7 mmol L⁻¹ de ácido dipicolínico (C₇H₅NO₄). Foram preparadas soluções aquosas com massas conhecidas de precipitado. Após solubilização, a solução foi filtrada para remoção da parte sólida insolúvel no meio. Em seguida, a mesma foi diluída e analisada por cromatografia de íons.

4.9.3.2 Potenciometria

Utilizou-se a potenciometria para determinação da concentração de cloretos no precipitado. Primeiramente, foram preparadas soluções aquosas com massas conhecidas de precipitado. Após solubilização, a solução foi filtrada para remoção da parte sólida insolúvel no meio. Por fim, titulou-se potenciometricamente uma alíquota de 10 ml da solução sendo o titulante utilizado AgNO_3 0,01 mol. L^{-1} .

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão discutidos os resultados relacionados aos estudos de efeito dos sais no solvente de titulação (branco do ensaio) do método ASTM D664 e em petróleos, assim como a caracterização dos precipitados formados durante a titulação a partir das fortificações dos sais no solvente de titulação.

5.1 VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DO MÉTODO ASTM D664

5.1.1 Carta de controle estatístico do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água)

Na Figura 5 é possível observar a carta de controle de média ($\bar{\bar{x}}$) para a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664. Para tal, a quantidade de subgrupos utilizada foi igual a 20, e o número de replicatas de cada subgrupo igual a 2.

Nesta carta de controle, são mostrados os limites de controle superior (LSC), inferior (LSI) e central (LCC). O LCC é correspondente a média dos subgrupos e igual a 0,075 mL de KOH. Os LSC e LSI são iguais a 0,102 e 0,049 mL, respectivamente.

Para cálculo dos LSC e LSI, foi considerada a extensão de seis desvios-padrões das médias (três para cada lado), as equações para os limites superior e inferior resultam nas Equações 21 e 22, respectivamente.

$$\text{LSC} = \bar{\bar{x}} + 3\sigma_{\bar{x}} \quad (21)$$

$$\text{LIC} = \bar{\bar{x}} - 3\sigma_{\bar{x}} \quad (22)$$

Em que, $\bar{\bar{x}}$ é a média das médias dos resultados da titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) (mL) e $\sigma_{\bar{x}}$ é o desvio da média dos resultados da titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) (mL).

No gráfico de controle apresentado, observa-se que todos os pontos medidos estão dentro dos limites de controle. Além disso, a partir da análise dos critérios apresentados na norma ASTM E2587 – 16, conclui-se que a carta é adequada para monitoramento da titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) já que esta não se encaixa nos critérios de mudança do processo.

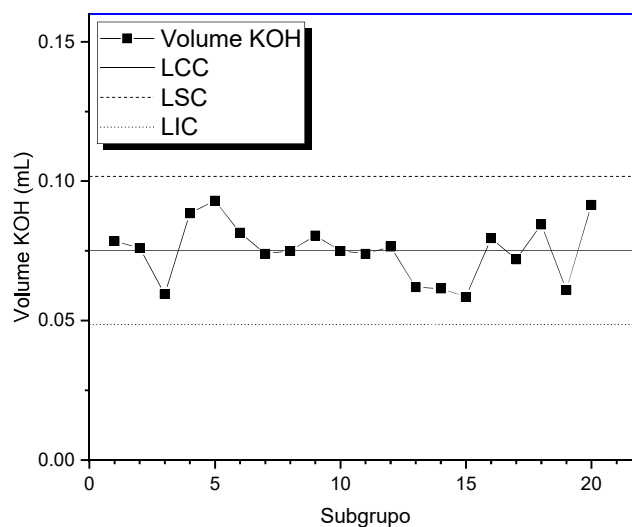
Para o solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água), os limites de detecção e quantificação foram 0,052 e 0,073 mg KOH/g de analito, respectivamente. O cálculo do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) foi realizado em uma tabela para cálculo de limite com base nas Equações 23 e 24.

$$LD = \frac{A \cdot (B + 3 \cdot C)}{2 \cdot C} \quad (23)$$

$$LQ = \frac{A \cdot (B + 10 \cdot C)}{2 \cdot C} \quad (24)$$

Em que, A é a média da concentração do analito mensurável (mg KOH/g); B é a média dos resultados da titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) (mL) e C é o desvio padrão dos resultados da titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) (mL);

Figura 5 – Carta de controle estatístico do tipo média (\bar{X}) para o solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método da ASTM D664, com volume de solvente de titulação de 60 mL.



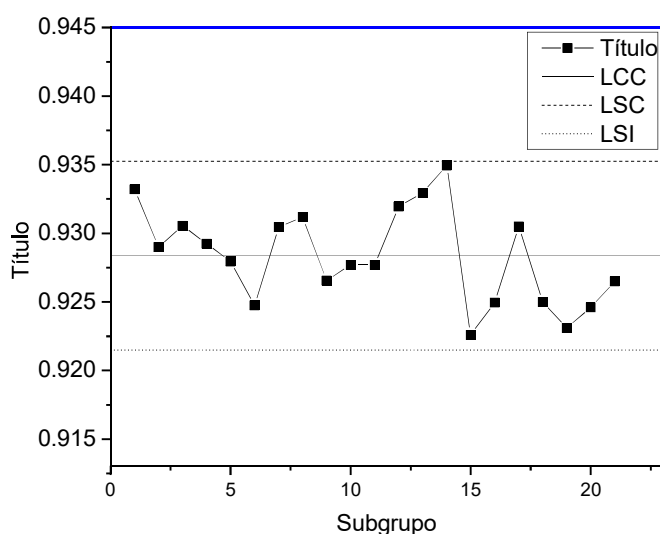
5.1.2 Carta de controle estatístico da padronização do KOH alcólico

Com o objetivo de monitorar o comportamento da concentração do titulante (KOH em propan-2-ol) utilizado no método (ASTM D664) construiu-se a carta de controle de média (\bar{x}) do título do titulante (fator de correção da concentração). Para tal, a quantidade de subgrupos escolhida foi igual a 23, sendo o número de replicatas de cada subgrupo igual a 2. As padronizações foram realizadas titulando 0,1 g de Biftalato de potássio em água.

Nesta carta de controle, são mostrados os limites de controle superior (LSC), inferior (LSI) e central (LCC). O LCC é correspondente a média dos subgrupos e igual a 0,92838. Os LSC e LSI são iguais a 0,935 e 0,922, respectivamente.

Observa-se na Figura 6 a carta de controle da média das medidas de título obtida. Nesta verifica-se que todos os pontos estão dentro do controle estatístico do processo, indicando que a carta de média atende os critérios para mudança no controle do processo (conforme ASTM E2587).

Figura 6 – Carta de controle estatístico do tipo média (\bar{X}) do fator de correção (título) da concentração do KOH alcóolico.

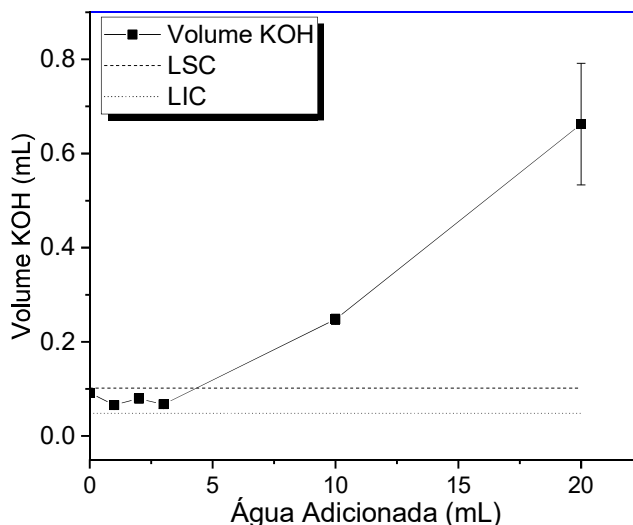


5.2 ESTUDO DO EFEITO DA ÁGUA

Os resultados do estudo da influência da água no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) estão apresentados na Figura 7. Os limites LIC e LSC do gráfico correspondem ao limite inferior e superior da carta de controle (\bar{X}) estatístico do solvente (tolueno + propan-2-ol + água), respectivamente. Todos os testes foram realizados em triplicata.

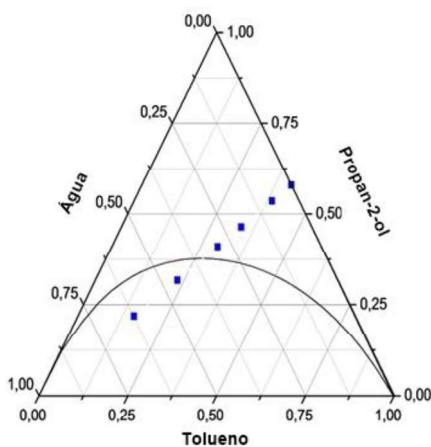
Analisando o gráfico na Figura 7 observa-se que adições de até 5 ml de água ao solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio não alteram o volume de titulante consumido, já que os resultados ficaram dentro do limite estabelecido pela carta de controle estatístico do método. Verifica-se que a adição de volumes superiores, 10 e 20 mL, provoca alterações no volume de KOH consumido na titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água). Isto pode ser explicado pela separação da mistura em duas fases que ocorre quando volumes maiores de água são adicionados.

Figura 7 – Resultado da interferência da água na titulação do solvente (Tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664. Volume de titulante vs. volume de água no solvente.



Na Figura 8, é apresentado o diagrama de fases para o sistema água – propan-2-ol – tolueno. Neste encontram-se plotados os pontos relativos aos testes de adição de água. Observa-se que os pontos referentes a adição de 10 e 20 mL de água encontram-se na região líquida bifásica.

Figura 8 – Diagrama de fases para o sistema água – propan-2-ol – tolueno. Os pontos azuis são relativos aos testes de adição de água ao solvente (Tolueno + propano-2-ol + água) do método ASTM D664.



Fonte: Adaptado de (CHEN; ZHONG; XU, 2012; ORACZ et al., 2016)

É importante ressaltar que a presença de duas fases interfere nos resultados dos testes por interferir no potencial do diafragma do eletrodo o que conduz o eletrodo a erros de medição (METROHM, 2016).

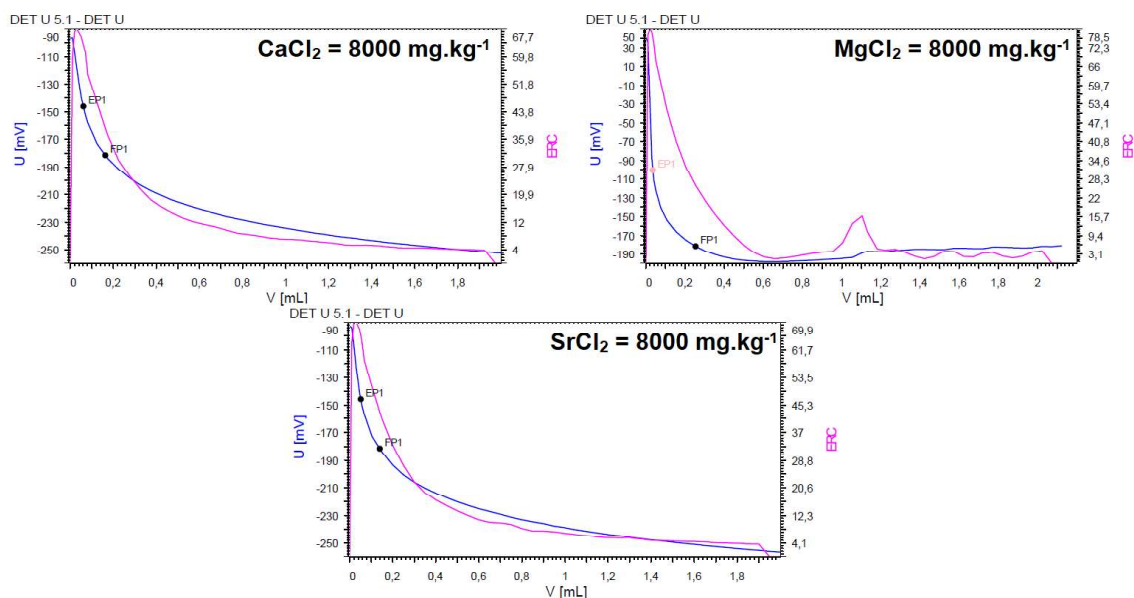
5.3 ESTUDO DO EFEITO DOS SAIS

5.3.1 Estudo do Comportamento dos sais CaCl_2 , MgCl_2 e SrCl_2 em meio aquoso

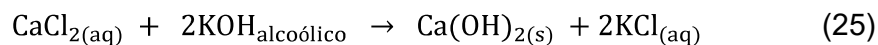
Para avaliar o comportamento dos sais em meio não aquoso é necessário conhecer como os sais se comportam em meio aquoso durante a titulação com KOH em propan-2-ol. Assim, foram preparadas soluções individuais de cada um dos sais e as soluções foram tituladas por titulação potenciométrica (Figura 9).

Conforme pode ser observado na Figura 9 na titulação potenciométrica, o volume de titulante consumido foi equivalente aos volumes de KOH consumidos para o solvente (tolueno + propan-2-ol + água). Dessa forma, pode-se concluir que em solução aquosa, os sais não regem com o KOH alcóolico.

Figura 9 – Curvas da titulação potenciométrica de solução aquosa de MgCl_2 , CaCl_2 , e SrCl_2 com KOH alcóolico.

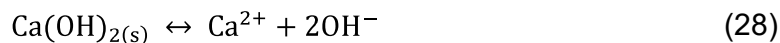


Caso o sal reagisse com KOH alcóolico uma hipótese razoável é admitir que há possibilidade de formação de hidróxidos (Equações 25 e 26).



Tendo em vista a suposição de formação de hidróxido no meio, foi avaliado o pH a partir do qual ocorreria a precipitação dos hidróxidos, tomando como base a

dissolução dos hidróxidos, Equações 27 e 28, e a equação de produto de solubilidade, Equação 29.



$$K_{ps} = [\text{A}]^a [\text{B}]^b \quad (29)$$

Sabe-se que o produto de solubilidade em meio aquoso do hidróxido de magnésio e do hidróxido de cálcio a 25° C é igual a $K_{ps} = 7,1 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ e $6,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente (SKOOG et al., 2005). Considerando concentrações de sais estudadas, determinou-se a concentração de OH^{-} a partir do qual ocorreria a precipitação em meio aquoso. Para o Mg(OH)_2 a precipitação ocorreria para valores de pH 9 a 11. Para o Ca(OH)_2 a precipitação ocorreria para valores de pH 12 a 14.

Esses valores de pH para precipitação podem ser menores em solventes orgânicos, já que no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) a solubilidade dos hidróxidos de cálcio e magnésio é ainda menor devido a capacidade de solvência inferior dos solventes não aquosos, levando a um menor produto de solubilidade (HARVEY, 2000) e favorecendo a precipitação.

Tendo em mente que a titulação eleva o pH até no mínimo 11, caso ocorra a formação de Mg(OH)_2 e Ca(OH)_2 haveria precipitação destes compostos. Não foi observado durante a titulação das soluções aquosas dos sais MgCl_2 e CaCl_2 com o titulante (KOH alcóolico) a formação de precipitados, confirmando que em meio aquoso os sais não reagem com o KOH.

Esse comportamento era esperado, devido à capacidade das moléculas de água de estabilizar os íons por meio de solvatação (HARVEY, 2000). A solvatação desses íons em meio aquoso é maior que no propan-2-ol por causa da maior constante dielétrica da água. O estado de solvatação íons dos sais metálicos em água é mais energeticamente favorável do que a reação com o KOH alcóolico.

Visto que não foi encontrada na literatura valores de K_{ps} para o Sr(OH)_2 não foi calculada o pH a partir da qual haveria precipitação deste composto inorgânico. Entretanto, assim como foi observado na titulação do MgCl_2 e CaCl_2 , na titulação da

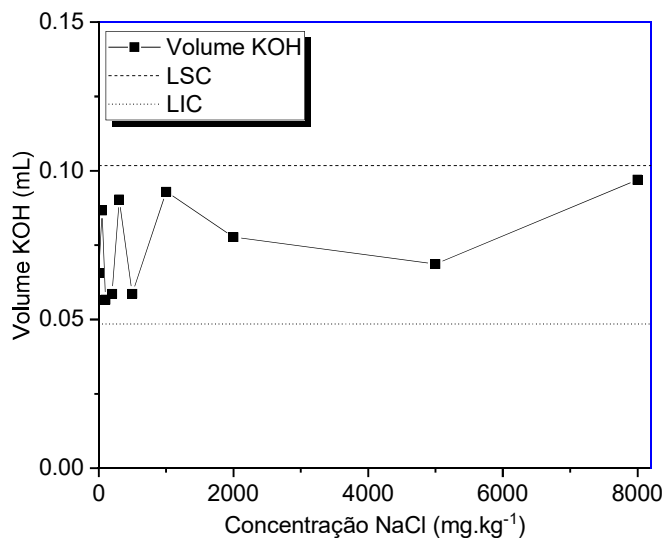
solução aquosa de SrCl_2 o volume de KOH alcóolico consumido foi aproximadamente 0,1 mL, indicando que o sal SrCl_2 em meio aquoso também não reage com o KOH.

5.3.2 Avaliação da interferência individual dos sais NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 e SrCl_2 no solvente de titulação da ASTM D664

5.3.2.1 Cloreto de Sódio

O resultado da adição de cloreto de sódio ao solvente (tolueno + propan-2-ol + água) está apresentado na Figura 10. Os limites LIC e LSC do gráfico correspondem ao limite inferior e superior da carta de controle estatístico do solvente (tolueno + propan-2-ol + água). Todos os testes foram realizados em triplicata.

Figura 10 – Resultado da interferência do cloreto de sódio na titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664. Volume de titulante (KOH em propan-2-ol) vs. concentração de NaCl no solvente (tolueno + propan-2-ol + água).



A Figura 10 mostra que a presença de NaCl nas concentrações de 50 até 8000 mg.kg^{-1} no solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 não interfere no volume de titulante KOH alcóolico consumido. Todos os resultados se encontram dentro dos limites de controle do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio, o que mostra que volume consumido no solvente (Tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com NaCl foi equivalente aos volumes gastos na determinação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio.

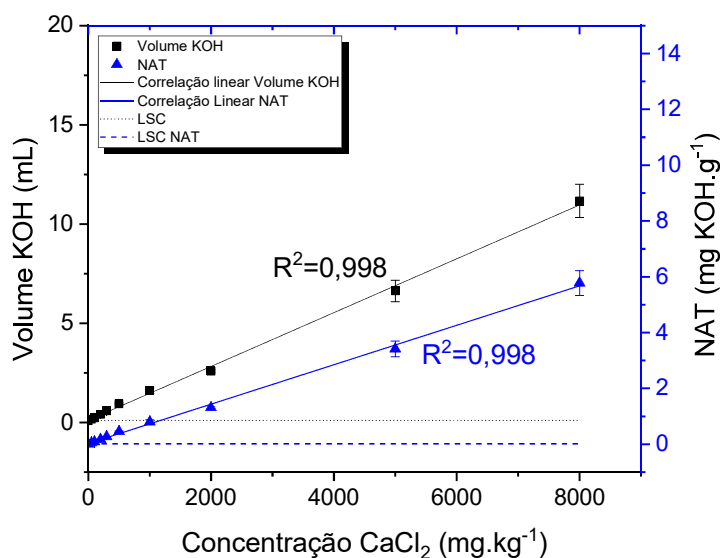
Enfatiza-se que os valores de NAT para os testes da influência de NaCl não foram calculados por serem equivalentes às medidas do solvente (tolueno + propan-2-ol + água). O cálculo de NAT para estes testes implicaria na existência de números de acidez total negativos para casos em que a média do volume de KOH gasto fosse menor que o volume de titulante consumido na titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) (ver Equação 1).

Nas amostras fortificadas com concentrações maiores que 200 mg.kg^{-1} de NaCl, o sal ficava parcialmente solúvel no solvente de titulação; isto porque o sal NaCl apresenta uma baixa solubilidade em propan-2-ol, $0,012 \text{ g sal}/100 \text{ g solvente}$, em propan-2-ol a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (LINKE; SEIDELL, 1965).

5.3.2.2 Cloreto de Cálcio

Na Figura 11 é apresentados o resultado da fortificação do solvente de titulação com o cloreto de cálcio para concentrações entre 50 e 8000 mg.kg^{-1} . Os limites LIC e LSC dos gráficos correspondem ao limite inferior e superior da carta de controle estatístico do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) (ver item 5.1).

Figura 11 – Resultado da interferência do cloreto de cálcio na titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664. Volume de titulante (KOH em propan-2-ol) e NAT vs. concentração de NaCl no solvente (tolueno + propan-2-ol + água).



No gráfico são mostradas a relação entre a concentração de sal no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) e o volume da solução de KOH alcoólico

consumido durante a titulação e a relação entre a concentração de CaCl_2 e NAT. Para o cálculo do NAT foi considerada a maior massa de amostra (10 g) que o método especifica para um volume de solvente de 60 mL (ver Equação 1).

A Figura 11 mostra que o volume de titulante consumido, e conseqüentemente o valor de NAT, aumentam com a concentração cloreto de cálcio no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água). Foi observado que a presença de apenas 50 mg.kg^{-1} de CaCl_2 no solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) já é suficiente para superestimar o valor do NAT.

A presença de 500 mg.kg^{-1} de CaCl_2 no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) aumenta o valor de NAT em aproximadamente $0,45 \text{ mg KOH/g}$; na maior concentração avaliada, 8000 mg KOH/g , o efeito do CaCl_2 no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) é ainda mais acentuado e eleva o NAT para $5,77 \text{ mg KOH/g}$.

Foi observado que o aumento no volume de titulante (KOH alcoólico) e NAT seguem uma correlação linear com a concentração de CaCl_2 no solvente (tolueno + propan-2-ol + água). Foram aplicadas aos pontos experimentais uma correlação linear. Ao nível de significância de 0,05, o valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ é estatisticamente significativo, porque $F_{\text{calculado}}$ é maior que F crítico. Logo, conclui-se que as Equações 30 e 31 aceitam a existência de uma relação linear entre o volume de titulante (KOH alcoólico), o valor de NAT e a concentração de CaCl_2 no solvente (Tolueno + propan-2-ol + água), respectivamente. O coeficiente de correlação obtido foi igual a 0,998 para ambas curvas (volume KOH e NAT).

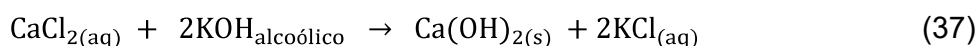
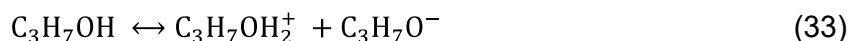
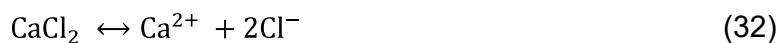
As equações 30 e 31 apresentam a equação de ajuste para a curva de volume de KOH e NAT, respectivamente.

$$\text{Vol KOH} = 0,113 + 0,001C\text{CaCl}_2 \quad (30)$$

$$\text{NAT} = 0,0213 + 0,0007 C\text{CaCl}_2 \quad (31)$$

Em que, $C\text{CaCl}_2$ é a concentração de CaCl_2 em mg.kg^{-1} no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água).

Uma possível explicação para o aumento no consumo de KOH alcoólico é a reação entre o KOH e o sal formando hidróxido de cálcio, conforme descritas as equações 32-37, contribuindo para o valor de acidez da amostra. A titulação potenciométrica eleva o pH do meio até pH 11 o que favoreceria a precipitação dos hidróxidos formados, o que corrobora com observações feitas durante a titulação: observou-se a formação de precipitado no decorrer da titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com CaCl_2 .



Na Tabela 5 são mostradas as energias de Gibbs de formação dos compostos participantes da reação entre o KOH e o CaCl_2 (Equação 37). A energia de Gibbs de formação é a mudança na energia de Gibbs que acompanha a formação de um mol de uma substância a partir de seus elementos em seus estados padrão (FLOWERS et al., 2019).

Tabela 5 – Valores da energia de Gibbs de formação para os compostos envolvidos nas reações entre o CaCl_2 e o KOH.

Composto Inorgânico	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KOH	KCl
ΔG_f KJ.mol ⁻¹	-748,8	-897,5	-379,4	-408,5

Fonte: LIDE (2005).

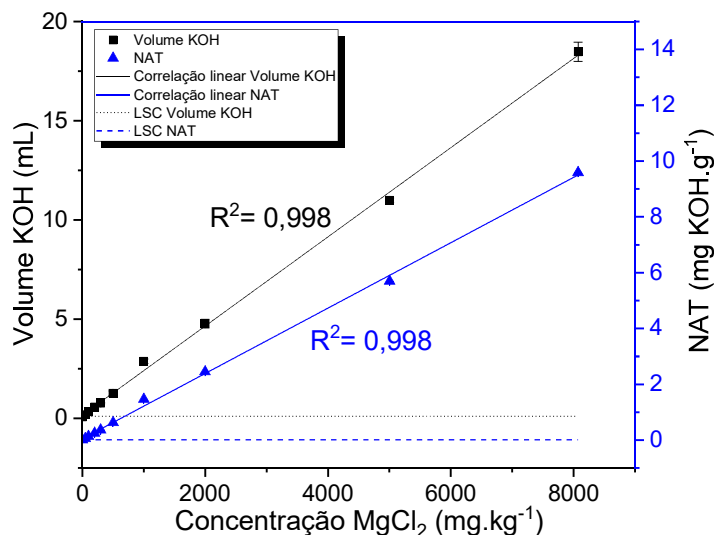
A partir da energia livre de Gibbs de formação de cada um dos reagentes e produtos envolvidos na reação (Tabela 5), foi possível calcular a energia livre de Gibbs da reação $\Delta G_r^\circ = -206,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Com base na energia de Gibbs calculada da reação, sendo uma reação exotérmica, o valor negativo para ΔG_r° indica que a reação é termodinamicamente favorável.

Entretanto, a conclusão quanto à natureza das reações ocorridas só é possível através de um estudo de caracterização do precipitado, que se encontra descrito no item 5.4.

5.3.2.3 Cloreto de Magnésio

Para estudar o efeito da presença do sal $MgCl_2$ na titulação potenciométrica do método ASTM D664, foram realizados ensaios de fortificação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) com cloreto de magnésio ($MgCl_2$). A concentração de $MgCl_2$ no solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) variou entre 50 e 8000 $mg.kg^{-1}$. Os resultados estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Resultado da interferência do cloreto de magnésio na titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664. Volume de titulante (KOH em propan-2-ol) e NAT vs. concentração de $NaCl$ no solvente (tolueno + propan-2-ol + água).



É possível observar que assim como para o cloreto de cálcio, a adição de cloreto de magnésio no solvente de titulação (propan-2-ol, tolueno e água) aumenta o volume de solução de titulante (KOH alcóolico) gasto durante a titulação, e como consequência o valor de NAT é aumentado. Assim como na fortificação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) com $CaCl_2$, na fortificação do solvente com $MgCl_2$, a presença de apenas 50 $mg.kg^{-1}$ de $MgCl_2$ já é suficiente para aumentar o valor de NAT.

Para a concentração de 500 mg.kg^{-1} de MgCl_2 no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água), a presença do sal aumenta o valor de NAT em aproximadamente $0,63 \text{ mg KOH/g}$; na maior concentração avaliada, 8000 mg.kg^{-1} , o efeito é ainda mais acentuado, a presença do MgCl_2 no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) eleva o NAT para $9,59 \text{ mg KOH/g}$.

Ao comparar os resultados da adição de MgCl_2 com os resultados da adição de CaCl_2 , foi observado que a interferência do MgCl_2 é mais acentuada que a interferência do CaCl_2 no solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio, causando um aumento no valor de NAT. Na maior concentração estudada, 8000 mg.kg^{-1} , a interferência do MgCl_2 é de $3,81 \text{ mg KOH/g}$.

Assim como nos resultados de fortificação com MgCl_2 , foi observado que o aumento no volume de titulante (KOH alcoólico) e NAT seguem uma correlação linear com a concentração de MgCl_2 no solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água). Ao nível de significância de $0,05$, aplicando aos pontos experimentais uma correlação linear, o valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ é estatisticamente significativo, porque $F_{\text{calculado}}$ é maior que F crítico. Logo, conclui-se que as Equações 38 e 39 aceitam a existência de uma relação linear entre o volume de titulante (KOH alcoólico), o valor de NAT e a concentração de CaCl_2 no solvente (Tolueno + propan-2-ol + água), respectivamente. O coeficiente de correlação obtido foi igual a $0,998$ para ambas curvas (volume KOH e NAT).

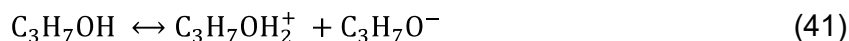
As equações 38 e 39 apresentam a equação de ajuste para a curva de volume de KOH e NAT, respectivamente.

$$\text{Vol KOH} = 0,158 + 0,002\text{CMgCl}_2 \quad (38)$$

$$\text{NAT} = 0,0446 + 0,0012 \text{CMgCl}_2 \quad (39)$$

Em que, CMgCl_2 é a concentração de MgCl_2 em mg.kg^{-1} no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664.

A reação que possivelmente esclarece o aumento no consumo de KOH alcoólico é a reação de formação de hidróxido que ocorre devido a interação entre o KOH e o MgCl_2 formando hidróxido de magnésio, conforme descritas as equações 40-45; o que contribui para o aumento no valor de acidez da amostra.



A formação de precipitado durante a titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com MgCl_2 indica a ocorrência da reação de hidróxido, já que a titulação potenciométrica eleva o pH do meio até pH 11 o que favoreceria a precipitação dos hidróxidos formados. No solvente de titulação a solubilidade do hidróxido de magnésio seria ainda menor devido a capacidade de solvência inferior dos solventes não aquosos, levando a um menor produto de solubilidade (HARVEY, 2000) e favorecendo a precipitação.

Na Tabela 6 são mostradas as energias de Gibbs de formação dos compostos participantes da reação entre o KOH e o MgCl_2 (Equação 45). A partir da energia livre de Gibbs de formação de cada um dos reagentes e produtos envolvidos na reação (Tabela 6), foi calculada a energia livre de Gibbs da reação $\Delta G_r^\circ = -299,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Com base na energia de Gibbs da reação, sendo uma reação exotérmica, o valor negativo para ΔG_r° indica que a reação é termodinamicamente favorável.

Tabela 6 – Valores da energia de Gibbs de formação para os compostos envolvidos nas reações entre o MgCl_2 e o KOH.

Composto Inorgânico	MgCl_2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	KOH	KCl
ΔG_f KJ.mol ⁻¹	-591,8	-833,5	-379,4	-408,5

Fonte: LIDE (2005).

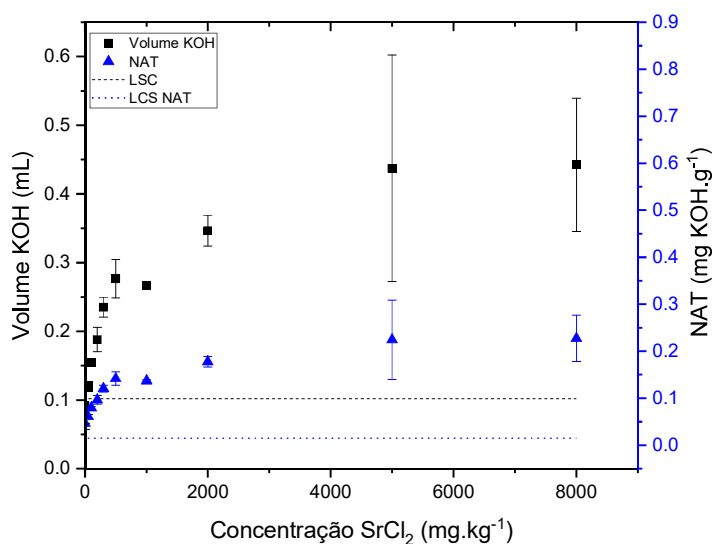
Entretanto, a fim de atestar a composição do precipitado e conseqüentemente as reações ocorridas é necessário um estudo de caracterização do precipitado. Os resultados referentes a este conteúdo estão descritos em seções posteriores (Item 5.4).

5.3.2.4 Cloreto de Estrôncio

Na Figura 13 são apresentados os resultados da fortificação do solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) com o cloreto de estrôncio, com concentrações que variaram de 50 a 8000 mg.kg⁻¹. Nota-se que os pontos relativos à adição de cloreto de estrôncio (SrCl₂) encontram-se acima do LSC. Evidenciando que a presença de SrCl₂ interfere na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio, causando um aumento de até 0,18 mg KOH/g no valor de NAT.

Acima de concentrações 500 mg.kg⁻¹ de SrCl₂ no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água), observa-se um desvio padrão nos resultados de NAT de até 38%. O que pode ser devido ao atingimento do ponto de saturação do cloreto de estrôncio no solvente (Tolueno + propan-2-ol + água). O valor de solubilidade exato do SrCl₂ no solvente de titulação não foi encontrado na literatura, entretanto para concentrações superiores a 500 mg.kg⁻¹ de SrCl₂ observou-se a presença de sólido no fundo do recipiente antes do início da titulação, o que evidencia a insolubilidade do SrCl₂ a partir da concentração 500 mg.kg⁻¹ no solvente de titulação.

Figura 13 – Resultado da interferência do cloreto de estrôncio na titulação do solvente do método ASTM D664 (Tolueno + propan-2-ol + água). NAT vs. concentração de sal no solvente entre 50 a 8000 mg.kg⁻¹.



Devido ao desvio entre as medidas a partir de 500 mg.kg⁻¹ de SrCl₂ adicionados, plotou-se os resultados apresentados foram da adição de SrCl₂ no solvente de

titulação (tolueno + propan-2-ol + água) em até 300 mg.kg⁻¹ (Figura 14) com objetivo de analisar o efeito da adição de sal até 300 mg.kg⁻¹.

Foram aplicadas aos pontos experimentais da fortificação com SrCl₂ até 300 mg.kg⁻¹ uma correlação linear. Ao nível de significância de 0,05, as Equações 46 e 47 com coeficiente de correlação 0,9881 aceitam a existência de uma relação linear entre o valor de NAT e a concentração de SrCl₂ no solvente (Tolueno + propan-2-ol + água). Como o valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ é maior que F crítico conclui-se que o modelo é estatisticamente significativo.

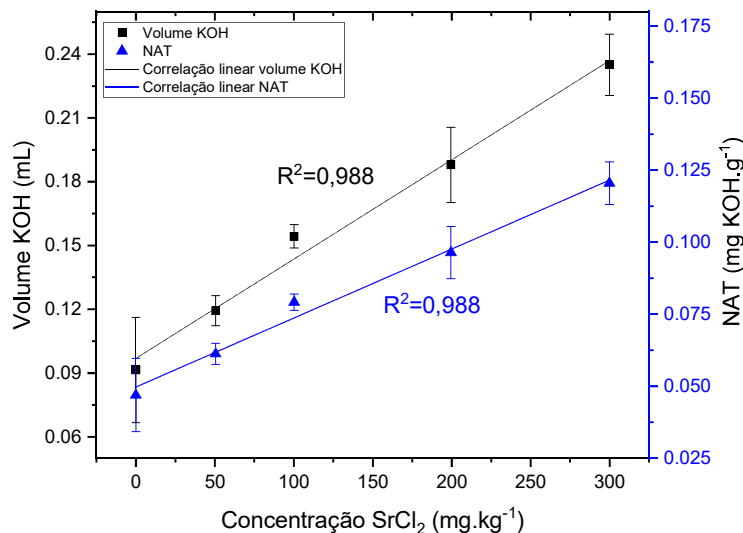
As Equação 46, 47 apresentam a equação de ajuste para a curva de volume de KOH e NAT, respectivamente.

$$\text{Vol KOH} = 0,0969 + 0,0004 \text{ CSrCl}_2 \quad (46)$$

$$\text{NAT} = 0,0497 + 0,0002 \text{ CSrCl}_2 \quad (47)$$

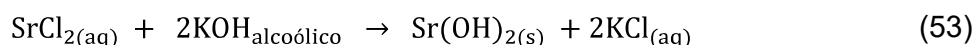
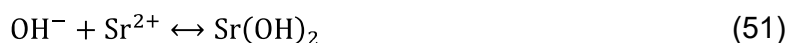
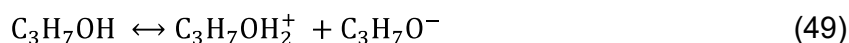
Em que, CSrCl₂ é a massa de SrCl₂ em miligramas adicionada ao solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água).

Figura 14 – Resultado da interferência do cloreto de estrôncio na titulação do solvente do método ASTM D664 (tolueno + propan-2-ol + água). NAT vs. concentração de sal no solvente entre 50 a 300 mg.kg⁻¹.



De maneira similar aos resultados de fortificação com CaCl₂ e MgCl₂, a reação que possivelmente esclarece o aumento no consumo de KOH alcoólico é a reação de formação de hidróxido que ocorre devido a interação entre o KOH e o SrCl₂ formando hidróxido de magnésio, conforme descritas as equações 48-53; o que contribui para o

aumento no valor de acidez da amostra. A titulação potenciométrica eleva o pH do meio até pH 11 o que favoreceria a precipitação dos hidróxidos formados.



Todavia, devido a solubilidade reduzida do SrCl_2 no meio, a massa de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e KCl formada, seria muito menor a massa de precipitado formada para as fortificações com CaCl_2 e MgCl_2 . Uma vez mais, a conclusão quanto a natureza das reações só é possível através de um estudo de caracterização deste precipitado (Ver Item 5.4).

5.3.3 Avaliação da interferência da presença dos sais combinados NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 e SrCl_2 no solvente de titulação da ASTM D664

Os testes de fortificação do solvente de titulação do método ASTM D664 com os sais CaCl_2 , MgCl_2 e SrCl_2 evidenciaram que os sais individualmente reagem com o titulante, superestimando o número de acidez total (ver item 5.3.2). No estudo da interferência da combinação dos sais no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água), foi investigada a hipótese do volume de titulante (KOH alcoólico) consumido na mistura ser equivalente à soma do volume titulante consumido nas fortificações individuais com CaCl_2 e MgCl_2 .

Dessa forma, nos gráficos de fortificação para as diferentes proporções (Equivalente, Pré-sal e Pós-sal), o volume de titulante (KOH alcoólico) consumido pela mistura é comparado com a soma dos volumes de KOH consumidos para as fortificações individuais com CaCl_2 e MgCl_2 na quantidade em que estes se encontram presentes na mistura.

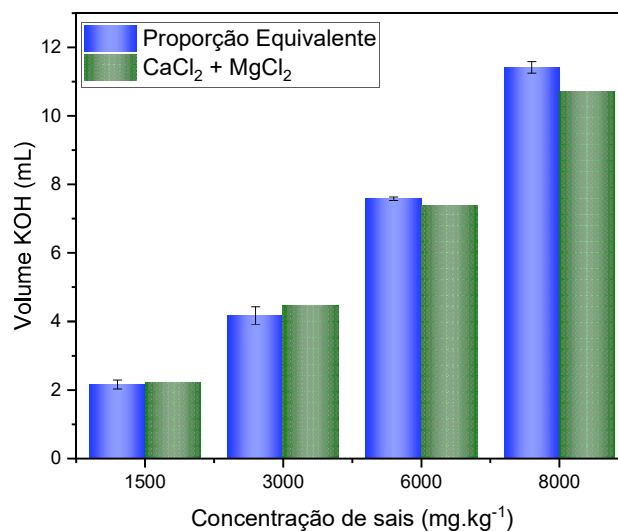
É importante ressaltar, que apesar do SrCl_2 estar presente nas proporções Equivalente e pré-sal e interferir nos resultados de determinação de acidez (Item

5.3.2.4)., o efeito desse sal não foi considerado, visto que sua interferência pode ser desprezada quando comparada à interferência dos sais $MgCl_2$ e $CaCl_2$ (ver estudo da interferência do $SrCl_2$ no item 5.3.2.4).

5.3.3.1 Proporção Equivalente

Os resultados referentes a titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com a mistura dos sais na Proporção Equivalente (33,3% $CaCl_2$, 33,3% $MgCl_2$ e 33,3% $SrCl_2$) são apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Resultado da interferência de sais na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção equivalente (33,3% $CaCl_2$, 33,3% $MgCl_2$ e 33,3% $SrCl_2$). Comparação entre o volume de titulante consumido pela proporção equivalente e à soma do volume consumido nas fortificações individuais com $CaCl_2$ e $MgCl_2$.



No gráfico (Figura 15) está plotado o volume de titulante consumido na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com a mistura de sais na Proporção Equivalente. Para efeito comparativo, a soma dos volumes de KOH consumidos, para as fortificações individuais com $CaCl_2$ e $MgCl_2$, são apresentados. Cada conjunto de colunas mostra o efeito da fortificação com a mistura de sais para diferentes concentrações total de sais no solvente de titulação variando entre 1500 e 8000 $mg.kg^{-1}$.

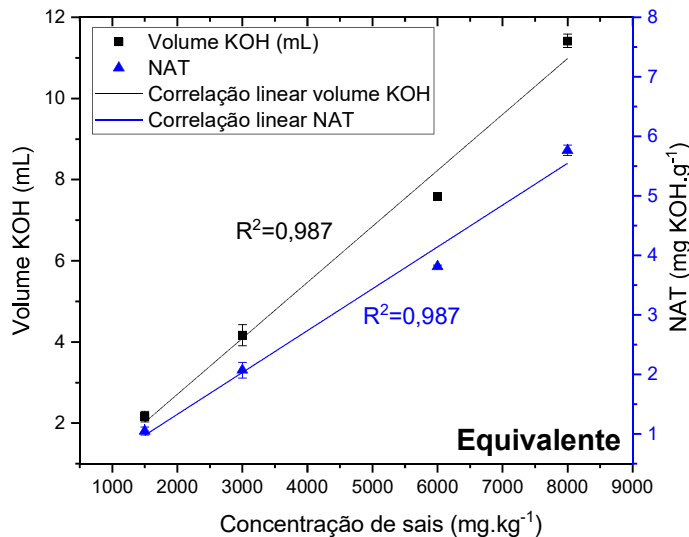
Apesar do $SrCl_2$ estar presente na proporção Equivalente e interferir nos resultados de determinação de acidez (Item 5.3.2.4), o efeito desse sal não foi considerado, visto

que sua interferência pode ser desprezada quando comparada à interferência dos sais $MgCl_2$ e $CaCl_2$ (ver estudo da interferência do $SrCl_2$ no item 5.3.2.4).

A Figura 15 mostra que na fortificação combinada dos sais, para Proporção Equivalente, o volume de KOH consumido é análogo à soma do volume consumido nas fortificações individuais com $CaCl_2$ e $MgCl_2$. É imprescindível salientar que a diferença entre o volume de KOH consumido pela mistura e pela soma das fortificações individuais se encontra dentro da repetibilidade e reprodutibilidade do método ASTM D664, dessa forma estes podem ser considerados equivalentes.

Foi observado na Figura 15 Figura 16 que a fortificação do solvente (Tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 com uma mistura de sais aumenta o volume de titulante (KOH alcóolico) consumido, e o valor de NAT. Foi constatado que o NAT é intensificado com o aumento na concentração total de sais.

Figura 16 – Resultado da interferência de sais no volume de titulante (KOH alcóolico) consumido e na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção equivalente (33,3% $CaCl_2$, 33,3% $MgCl_2$ e 33,3% $SrCl_2$).



Assim como nos resultados apresentados no item 5.3.2, ao nível de significância de 0,05 a aplicação de uma correlação linear aos resultados da Figura 16 se mostrou significativa visto que os valores encontrados de $F_{\text{calculado}}$ foram maiores que F crítico. Logo as Equações 54 e 55 com coeficientes de correlação 0,9874 aceitam a existência de uma relação linear entre a concentração de sais na proporção Equivalente, o volume de titulante (KOH alcóolico) consumido e valor de NAT.

As Equações 54, 55 apresentam as equações obtidas através da aplicação de uma correlação linear para os pontos experimentais de volume de titulante consumido (KOH alcoólico) e NAT, respectivamente.

$$\text{Vol KOH} = -0,0447 + 0,0014 C(\text{Proporção Equivalente}) \quad (54)$$

$$\text{NAT} = -0,0741 + 0,0007 C(\text{Proporção Equivalente}) \quad (55)$$

Em que, C (Proporção Equivalente) é a concentração total de sais para Proporção Equivalente, em mg.kg^{-1} no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água).

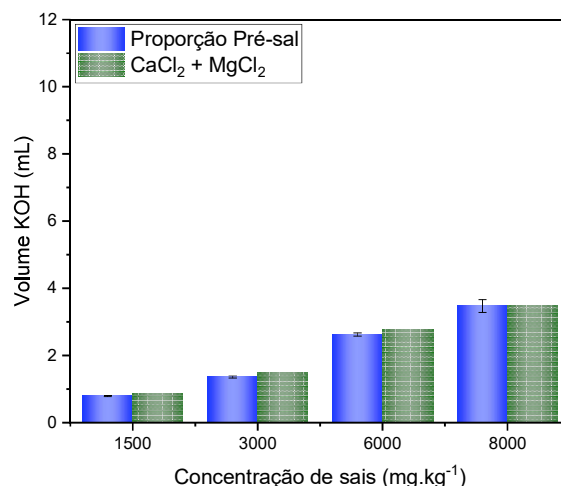
5.3.3.2 Proporção Pré-sal

Os resultados relativos à fortificação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) com a Proporção Pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl₂, 7% MgCl₂ e 3% SrCl₂) são apresentados na Figura 17. No gráfico é apresentado o volume de titulante (KOH alcoólico) consumido para a fortificação com a Proporção Pré-sal, assim como a soma dos volumes de titulante (KOH alcoólico) consumidos, para as fortificações individuais com CaCl₂ e MgCl₂. Apesar do SrCl₂ estar presente na proporção pré-sal, o efeito desse sal não foi considerado, visto que sua interferência pode ser desprezada quando comparada à interferência dos sais MgCl₂ e CaCl₂ (ver estudo da interferência do SrCl₂ no item 5.3.2.4).

De forma similar às fortificações individuais com as combinações de sais descritas nas seções anteriores (item 5.3.2), percebe-se que o volume de KOH consumido é equivalente à soma do volume consumido nas fortificações individuais com CaCl₂ e MgCl₂. Além disto, o erro relativo entre os resultados da soma das fortificações individuais e da mistura de sais está dentro da repetibilidade e reprodutibilidade do método ASTM D664.

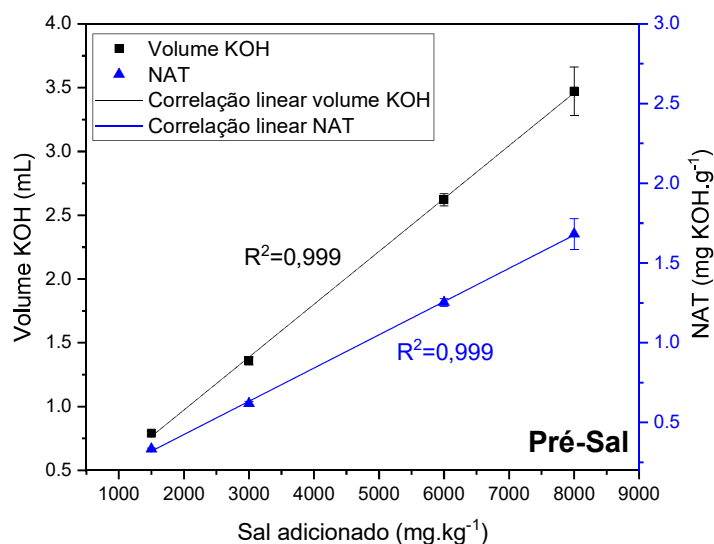
Mediante comparação dos resultados de fortificação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 para as proporções Equivalente e Pré-sal, constata-se que o volume de titulante consumido para a Proporção Pré-sal, na maior concentração avaliada, é aproximadamente 7,9 mL menor que o volume consumido para fortificação com a proporção Equivalente. Esse comportamento ocorre devido a maior proporção dos sais MgCl₂ e CaCl₂ na proporção Equivalente, que possui aproximadamente 19% e 26% de CaCl₂ e MgCl₂ a mais do que a proporção Pré-sal, respectivamente.

Figura 17 – Resultado da interferência de sais na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl₂, 7% MgCl₂ e 3% SrCl₂). Comparação entre o volume de titulante consumido pela proporção pré-sal e à soma do volume consumido nas fortificações individuais com CaCl₂ e MgCl₂.



A relação entre a concentração de total sais no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) e o volume de titulante (KOH alcoólico) consumido para a proporção Pré-sal são apresentados na Figura 18. É apresentada também a relação entre a concentração total de sais e o NAT.

Figura 18 – Resultado da interferência de sais no volume de titulante (KOH alcoólico) consumido e na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl₂, 7% MgCl₂ e 3% SrCl₂).



Ao nível de significância de 0,05 a aplicação de uma correlação linear aos resultados da Figura 18 se mostrou significativa visto que os valores encontrados de $F_{\text{calculado}}$

foram maiores que F crítico. Logo as equações 56 e 57 com coeficientes de correlação 0,9996 aceitam a existência de uma relação linear entre o NAT e a concentração de sais na proporção do pré-sal solvente (Tolueno + propan-2-ol + água).

As equações 56 e 57 apresentam as equações obtidas através da aplicação de uma correlação linear para os pontos experimentais de volume de titulante consumido (KOH alcoólico) e NAT, respectivamente.

$$\text{Vol KOH} = 0,144 + 0,0004 \text{ C(Proporção Pré - sal)} \quad (56)$$

$$\text{NAT} = 0,00747 + 0,0002 \text{ C(Proporção Pré - sal)} \quad (57)$$

Em que, C(Proporção Pré-sal) é a concentração total de sais na proporção Pré-sal, em mg.kg^{-1} no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664.

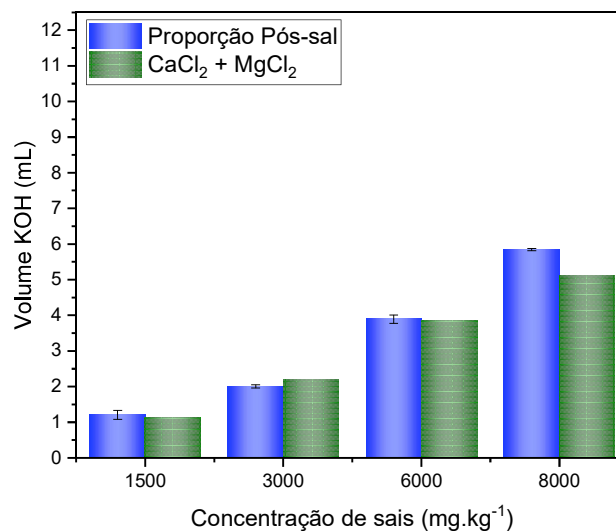
5.3.3.3 Proporção Pós-sal

Os resultados referentes a titulação do solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com a Proporção pós sal (70% NaCl, 10% CaCl₂ e 20% MgCl₂) são apresentados na Figura 19. No gráfico (Figura 19) é apresentado o volume de titulante (KOH alcoólico) consumido pela mistura de sais da Proporção Pós-sal juntamente com a soma dos volumes de titulante (KOH alcoólico) consumidos, para as fortificações individuais com CaCl₂ e MgCl₂, na mesma proporção que estes se encontram na mistura de sais.

Assim como para as proporções Equivalente e Pré-sal, na Figura 19 foi observado que o volume de titulante (KOH alcoólico) consumido é equivalente à soma do volume consumido nas fortificações individuais com CaCl₂ e MgCl₂, o que mostra que os sais não interferem entre si quando presentes em mistura.

É importante salientar que o erro relativo entre os resultados de volume de titulante (KOH alcoólico) consumido para soma e para a combinação de sais se encontra dentro da repetibilidade e reprodutibilidade da norma ASTM D664, por isso os volumes de titulante consumidos, para ambos os casos, podem ser considerados equivalentes.

Figura 19 – Resultado da interferência de sais na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção pós-sal (70% NaCl, 10% CaCl₂ e 20% MgCl₂). Comparação entre o volume de titulante consumido pela proporção pós-sal e à soma do volume consumido nas fortificações individuais com CaCl₂ e MgCl₂.



A relação entre a concentração de total sais no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) e o volume de titulante (KOH alcoólico) consumido para a proporção Pós-sal são apresentados na Figura 20. É apresentada também a relação entre a concentração total de sais e o NAT.

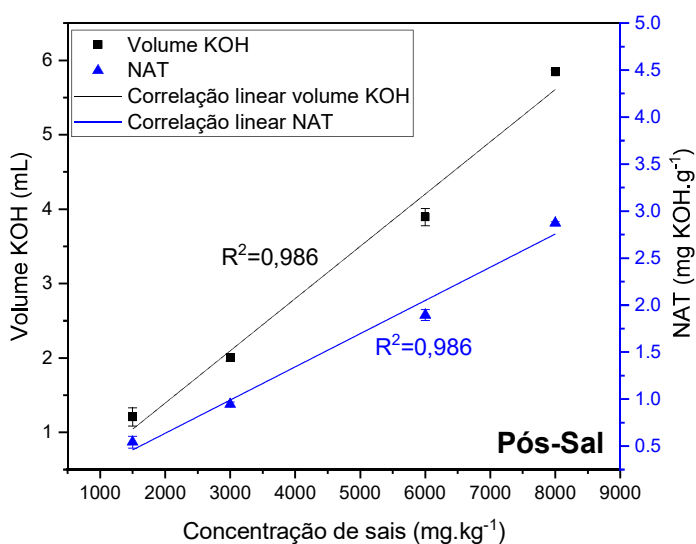
Assim como na Proporção Pré-sal (item 5.3.3.2), o consumo de titulante e consequentemente o NAT é menor da Proporção Pós-sal do que na Proporção Equivalente devido a menor porcentagem de CaCl₂ e MgCl₂ na Proporção Pós-sal, que possui % 23 e 13 % menos de CaCl₂ e MgCl₂, respectivamente. O consumo de titulante na Proporção Pós-sal é 5,6 mL menor do que o consumo de titulante na Proporção Equivalente.

Pode-se verificar que na concentração de 8000 mg.kg⁻¹, o valor de NAT para a Proporção Pós-sal, é de 1,19 mg KOH/g superior ao valor de NAT na Proporção Pré-sal. O que pode ser explicado devido a menor porcentagem, 13 % menor, de MgCl₂ na proporção pré-sal. Conforme mostrado no item 5.3.2, entre os sais estudados o MgCl₂ causa maior interferência no valor de NAT da amostra.

Na Figura 20 foi observado que o aumento no NAT segue uma correlação linear com a concentração de sal no solvente (Tolueno + propan-2-ol + água). Foram aplicadas

aos pontos experimentais uma correlação linear. Ao nível de significância de 0,05, o valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ é estatisticamente significativo, porque $F_{\text{calculado}}$ é maior que F crítico. Logo, conclui-se que as Equações 58 e 59 aceitam a existência de uma relação linear entre o valor de NAT e a concentração total de sais na Proporção Pós-sal no solvente (Tolueno + propan-2-ol + água). Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,9856 para ambos pontos experimentais de volume de titulante e NAT.

Figura 20 – Resultado da interferência de sais no volume de titulante (KOH alcoólico) consumido e na determinação do número de acidez total na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 fortificado com sais na proporção pós-sal (70% NaCl, 10% CaCl₂ e 20% MgCl₂).



As equações 58 e 59 apresentam as equações obtidas através da aplicação de uma correlação linear para os pontos experimentais de volume de titulante consumido (KOH alcoólico) e NAT, respectivamente.

$$\text{Vol KOH} = -0,0111 + 0,0007024 C(\text{Proporção Pós - sal}) \quad (58)$$

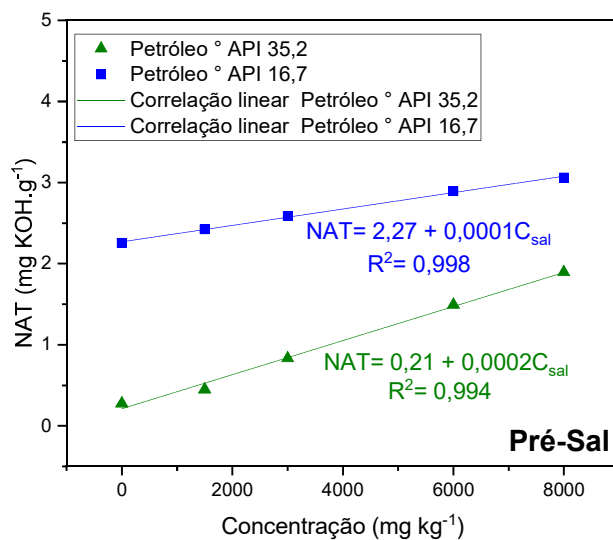
$$\text{NAT} = -0,0708 + 0,0003534 C(\text{Proporção Pós - sal}) \quad (59)$$

Em que, $C(\text{Proporção Pós-sal})$ é a concentração total de sais na proporção Pós-sal, em mg.kg^{-1} no solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664.

5.3.4 Avaliação da interferência da presença dos sais combinados NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ em petróleo

Os resultados das fortificações das amostras de petróleo grau API 35,2 e grau API 16,7 para as proporções tanto do pré-sal (Figura 21) quanto do pós-sal (Figura 22) mostram que a presença dos sais CaCl₂ e MgCl₂ no petróleo, assim como a presença desses sais no solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D6664 (ver item 5.3.2), superestimam o valor de acidez visto que quanto maior a concentração de sal na amostra maior o valor de NAT.

Figura 21 – Resultado da interferência de sais na determinação do número de acidez total em petróleo. NAT vs. concentração de sal no solvente na proporção pré-sal (76% NaCl, 14% CaCl₂, 7% MgCl₂ e 3% SrCl₂) para as amostras de grau API 35,2 e grau API 16,7.

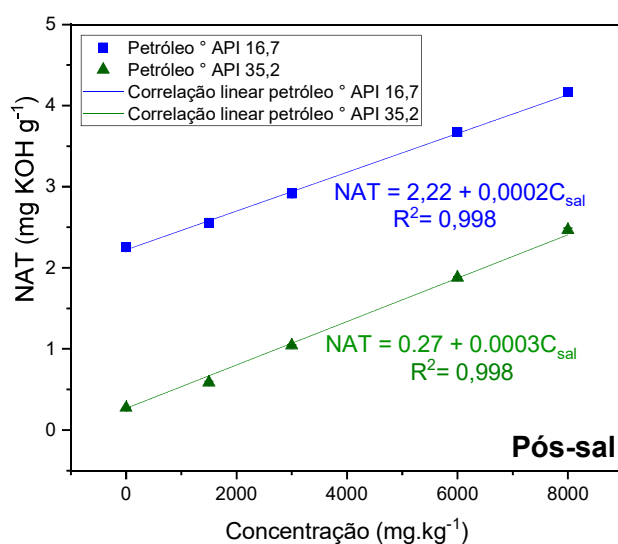


O petróleo de grau API 35,2 apresenta uma acidez original de 0,28 mg KOH/g a adição de 1500 mg.kg⁻¹ de sal na proporção pré-sal provocou um aumento de 0,17 mg KOH.g⁻¹ no NAT, na proporção pós-sal o aumento foi de 0,31 mg KOH/g. Na concentração de 8000 mg.kg⁻¹ o aumento é ainda mais acentuado, 1,62 mg KOH/g e 2,19 mg KOH/g para as proporções pré-sal e pós-sal, respectivamente.

O petróleo de grau API 16,7 apresenta uma acidez original de 2,25 mg KOH/g a adição de 1500 mg.kg⁻¹ de sal na proporção pré-sal provocou um aumento de 0,17 mg KOH.g⁻¹ no NAT, na proporção pós-sal o aumento foi de 0,30 mg KOH/g. Na concentração de 8000 mg.kg⁻¹ o aumento é ainda mais acentuado, 0,80 mg KOH/g e 1,91 mg KOH/g para as proporções pré-sal e pós-sal, respectivamente.

Na maior concentração de sais estudada, ambos os petróleos de grau API 16,7 e 35,2 com as proporções Pré-sal e Pós-sal seriam classificados como altamente ácidos visto que o petróleo é considerado altamente ácido se o NAT for superior a 1 mg KOH/g (ZAFAR et al., 2016). Esta classificação levaria à desvalorização no preço de comercialização das amostras, pois é estimado que um petróleo com elevada acidez é comercializado a 80 % do preço de um petróleo convencional (WOLD, 2016).

Figura 22 – Estudo da interferência de sais na determinação do número de acidez total em petróleo. NAT vs. concentração de sal no solvente na proporção pós-sal (70% NaCl, 10% CaCl₂ e 20% MgCl₂) para petróleo de grau API 35,2 e petróleo de grau API 16,7.



Para as amostras de petróleo de grau API 35,2 e API 16,7, foi aplicada uma correlação linear aos pontos experimentais (Figuras 27 e 28). Ao nível de significância de 0,05 valores encontrados de $F_{calculado}$ foram maiores que F crítico. Para ambas proporções pré-sal e pós-sal, conclui-se que as equações 60 e 61 aceitam a existência de uma relação linear entre o valor de NAT e a concentração de sais na proporção do pré-sal e pós sal em ambas amostras de petróleo.

As equações 60 e 61 apresentam as equações obtidas através da aplicação de uma correlação linear para os pontos experimentais de NAT, para as amostras de petróleo de grau API 16,7 e 35,2 fortificadas com a Proporção Pré-sal, respectivamente.

$$NAT = 2,27 + 0,0001 C_{sal} \text{ (Pré - sal)} \quad (60)$$

$$NAT = 0,21 + 0,0002 C_{sal} \text{ (Pré - sal)} \quad (61)$$

Em que, $C_{\text{sal}}(\text{Pré-sal})$ é a concentração total de sais na proporção Pré-sal, em mg.kg^{-1} nas amostras de petróleo de grau API 16,7 e 35,2.

As equações 62 e 63 apresentam as equações obtidas através da aplicação de uma correlação linear para os pontos experimentais de NAT, para as amostras de petróleo de grau API 16,7 e 35,2 fortificadas com a Proporção Pós-sal, respectivamente.

$$\text{NAT} = 2,22 + 0,0002 C_{\text{sal}} (\text{Pós} - \text{sal}) \quad (62)$$

$$\text{NAT} = 0,27 + 0,0003 C_{\text{sal}} (\text{Pós} - \text{sal}) \quad (63)$$

Em que, $C_{\text{sal}}(\text{Pós-sal})$ é a concentração total de sais na proporção Pós-sal, em mg.kg^{-1} nas amostras de petróleo de grau API 16,7 e 35,2.

Observando as Figuras 27 e 28, pode-se verificar que existe uma diferença no efeito da presença dos sais entre os petróleos avaliados. Para as proporções do pré-sal e pós sal, a inclinação, que pode ser verificada através dos coeficientes angulares de cada curva, é maior para o petróleo leve do que para o petróleo pesado, demonstrando que o efeito da fortificação com os sais no petróleo de grau API 35,2, é mais acentuado do que no petróleo de grau API 16,7. Os coeficientes angulares podem ser vistos nas equações das curvas, obtidas aplicando uma correlação linear aos pontos experimentais de NAT (Equações 60 a 63).

Uma das teorias que pode explicar o efeito menos acentuado dos sais no petróleo de grau API 16,7 é a alta acidez dessa amostra (Tabela 2), indicando a presença de uma grande quantidade de ácidos naftênicos (RANA et al., 2018). Petróleos com maiores concentrações de ácidos naftênicos podem ser propensos à formação de naftenatos (MOHAMMED; SORBIE, 2010). Durante a formação de naftenatos, os ácidos naftênicos são dissociados gerando ânions naftenatos que reagem com os cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^{+}) presentes na solução salina. Assim, os sais adicionados ao petróleo podem ter se associado com os ácidos presentes reduzindo a reação dos sais com o titulante KOH alcoólico.

Foi observado que o efeito menos acentuado dos sais no petróleo de grau API 16,7 é notório principalmente na proporção pré-sal que possui 4% a mais de cálcio do que a proporção pós sal. Esse comportamento seria justificado pela maior reatividade deste cátion com os ácidos naftênicos do petróleo. O grau de hidratação dos cátions afeta

sua reatividade com os ácidos naftênicos, sendo que o grau de afinidade entre os cátions e os ácidos segue a ordem $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \gg \text{Na}^+$ (RAMIREZ-CORREDORES, 2017; SUNDMAN et al., 2010), ou seja, sais de naftenato de cálcio são preferencialmente formados em comparação com os sais de naftenato de magnésio e sódio (RAMIREZ-CORREDORES, 2017).

Além da reatividade dos íons positivos da solução salina com os ácidos naftênicos do petróleo, há possibilidade de reação destes com os asfaltenos presentes no óleo. Os asfaltenos são hidrocarbonetos com heteroátomos polares principalmente de oxigênio, nitrogênio e enxofre (SKARTLIEN; SIMON; SJÖBLOM, 2016). As moléculas de asfaltenos são hidrofóbicas através de partes de hidrocarbonetos do asfalteno e hidrofílicas através dos heteroátomos polares (AMERI; ESMAEILZADEH; MOWLA, 2018). Dessa forma, as moléculas de asfalteno podem criar uma ligação entre a solução salina e a fase oleosa na interface já que são solúveis na fase oleosa em condições de equilíbrio (AMERI; ESMAEILZADEH; MOWLA, 2018).

A molécula de asfaltenos possui um grande número de sítios eletronegativos, com forte tendência a adsorver prótons (TIRJOO et al., 2019), adicionando um volume de solução salina em contato com o óleo, a molécula de asfalteno tende a absorver os íons positivos como Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , presentes na solução salina (TIRJOO et al., 2019). Em outras palavras, a molécula de asfalteno age como surfactantes iônicos contendo carga. Assim, uma monocamada carregada se forma na interface com a capacidade de interagir com íons na solução salina (AMERI; ESMAEILZADEH; MOWLA, 2018). Dessa forma, os sais adicionados podem ter se associado com os asfaltenos reduzindo o efeito com o titulante KOH alcoólico, o que explicaria o efeito menos acentuado dos sais da determinação da acidez no petróleo de grau API 16,7, visto que óleos pesados geralmente são ricos em asfaltenos (GOUAL, 2012).

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO FORMADO NA TITULAÇÃO DO SOLVENTE DE TITULAÇÃO (TOLUENO + PROPAN-2-OL + ÁGUA) DO MÉTODO ASTM D664 ENSAIO FORTIFICADO COM SAIS

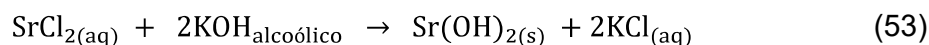
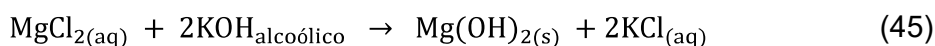
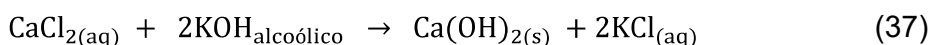
Conforme discutido no Item 5.3.2, a confirmação das reações ocorridas durante a titulação potenciométrica em meio não aquoso quando há presença dos sais MgCl_2 , CaCl_2 e SrCl_2 só é possível através da caracterização dos precipitados formados – produtos das reações ocorridas.

A determinação destas reações, é peça chave para entendimento do porquê há interferência nos resultados da titulação potenciométrica em meio não aquoso na presença dos sais CaCl_2 , MgCl_2 e SrCl_2 . Desta forma, nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização dos precipitados formados no decorrer da titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com CaCl_2 , MgCl_2 e SrCl_2 , conforme norma ASTM D664.

5.4.1 Método Gravimétrico

O método gravimétrico foi realizado com o objetivo de verificar se a massa total de sólido formado durante a titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com os sais MgCl_2 e CaCl_2 era equivalente a massa de produto calculada teoricamente, considerando que a reação entre os sais e o KOH alcóolico é a reação de formação de hidróxido e KCl. Na Tabela 7 são apresentados os resultados referentes a quantificação dos precipitados utilizando método gravimétrico. Nesta, é mostrada a massa de precipitado teórica e a massa obtida experimentalmente. Além disso é evidenciado o erro entre os valores teóricos e experimentais.

As massas de KCl e hidróxido de cálcio, magnésio ou estrôncio, a depender do sal adicionado ao solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água), foram calculadas considerando a relação estequiométrica das reações representadas nas Equações 37, 45 e 53.



Para calcular massa teórica de precipitado gerado na titulação do solvente de titulação (Tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com MgCl_2 , CaCl_2 foi considerado que todo o sal adicionado (80 mg em 10 g de amostra) reagia de acordo com o mecanismo de reação apresentado nos itens 5.3.2.2 e 5.3.2.3.

Já para o precipitado formado na fortificação com SrCl_2 , foi considerada a baixa solubilidade (ver item 5.3.2.4) do sal no solvente. Para 10 g de amostra e concentração de sal igual a 8000 mg.kg^{-1} , são adicionados 80 mg. Considerando que das 80 mg

adicionados, 5 mg reagiram com o KOH de acordo com o mecanismo de reação apresentado no item 5.3.2.4, 75 mg ficariam depositados antes do início da titulação. Consequentemente, a massa total teórica é compreendida da massa de SrCl₂ depositado somado à massa dos produtos formados.

Os resultados de quantificação do precipitado apresentados na Tabela 7 para os precipitados provenientes da fortificação com CaCl₂ e MgCl₂ suportam a teoria de que o KOH reage com os sais formando hidróxido e KCl de forma bastante satisfatória visto que o erro relativo (Equação 64) obtido entre a massa de precipitado teórica e experimental foi menor do que 4% para ambos precipitados. Além disto, é imprescindível ressaltar que a quantificação por gravimetria foi realizada em triplicata e o desvio entre as medidas experimentais para os precipitados da fortificação com CaCl₂ e MgCl₂ foi de apenas 2,6 e 4,1 % respectivamente.

Tabela 7 – Comparação entre as massas de precipitado calculadas teoricamente supondo reação de formação de hidróxido e valores obtidos experimentalmente.

Precipitado	Teórica (mg)			Experimental (mg)	Erro (%)
	Hidróxido	KCl	Total	Total	
Fortificação CaCl ₂	53,41	107,47	160,88	160,30 ± 6,50	0,36
Fortificação MgCl ₂	49,00	125,28	174,28	181,07 ± 4,66	3,90
Fortificação SrCl ₂	3,83	4,70	83,53	88,10 ± 10,60	5,48

$$\text{Erro} = \frac{m_{\text{experimental}} - m_{\text{teórica}}}{m_{\text{experimental}}} \quad (64)$$

Em que $m_{\text{experimental}}$ e $m_{\text{teórica}}$ são a massa (g) do precipitado determinada experimentalmente e a massa teórica calculada, respectivamente.

Os resultados da quantificação do precipitado da fortificação com SrCl₂ também se mostraram satisfatórios para respaldo da ocorrência da reação apresentada na Equação 53 apesar de ter apresentado um erro maior do que 5%. Neste precipitado foi observado que a massa obtida experimentalmente foi maior do que a calculada. Entretanto, o fato de o precipitado conter em maior proporção o próprio sal depositado

pode ser uma justificativa para o aumento na massa e conseqüentemente aumento no erro.

O SrCl₂ é um sal higroscópico (STIRLING, 1992) logo o mesmo tende a absorver água e se depositar na forma hidratada ao invés de anidra. O fato do cloreto de estrôncio se encontrar hidratado no precipitado é corroborado pela análise por difração de raios-X (Item 5.4.2.3), em que foi observado que o sal se encontrava depositado nas formas dihidratada e hexahidratada.

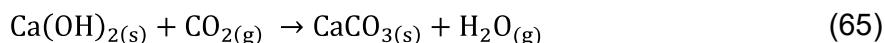
Além disso, parte do erro entre os valores experimentais e teóricos pode ser devido ao desvio entre a solubilidade do SrCl₂ estimada e solubilidade real. Já que o valor de solubilidade exato do sal no solvente de titulação não é conhecido; através do estudo de influência do sal no solvente (Item 5.3.2.4) foi estimado que o ponto de saturação é atingido entre 3 e 5 mg. Para atingir maior exatidão no cálculo dos produtos formados é necessária a execução de um estudo de determinação da solubilidade do SrCl₂ no solvente de titulação.

5.4.2 Difração de raios-X (DRX)

5.4.2.1 Precipitado da fortificação com CaCl₂

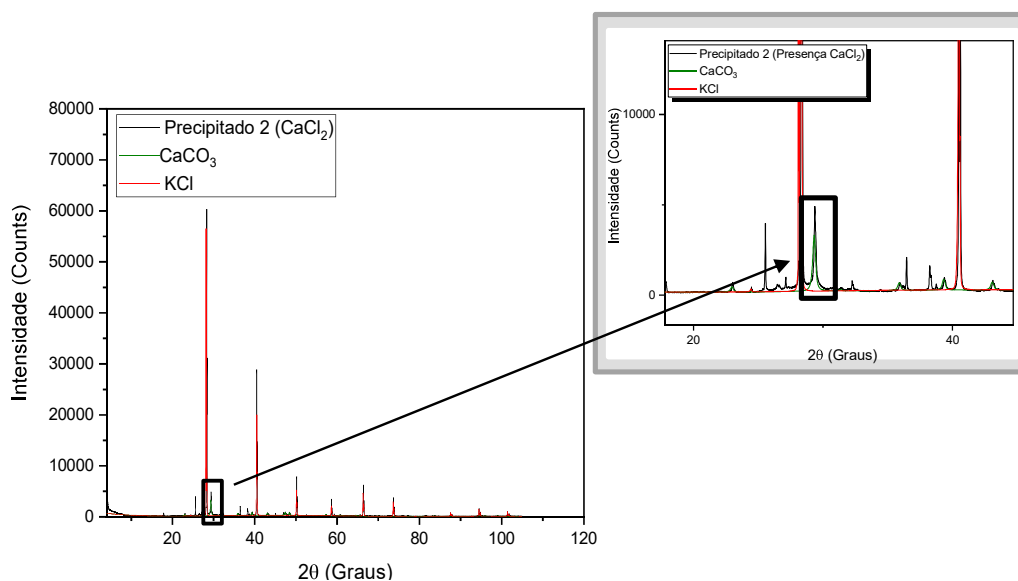
De modo semelhante, o precipitado formado na titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com CaCl₂ foi analisado utilizando a técnica de difração de raios-X. O difratograma deste precipitado é apresentado na Figura 23. O principal composto identificado para o precipitado da fortificação com CaCl₂ foi o KCl, reforçando a ocorrência da reação de formação de hidróxido (Equação 45). Todavia, o composto Ca(OH)₂ não foi identificado.

Além da fase KCl, um outro composto identificado no difratograma deste precipitado foi o CaCO₃, o que pode indicar a carbonatação do Ca(OH)₂, conforme Equação 65 (CIZER et al., 2012). A reação geral da carbonatação do Ca(OH)₂ consiste na associação de CO₂, dissociado em água, com o Ca(OH)₂, também dissociado. Resultando na formação de CaCO₃ e água (WERLE; KAZMIERCZAK; KULAKOWSKI, 2011).



O fenômeno da carbonatação depende de diversos fatores, tais como: concentração de CO_2 no ambiente (CASTELLOTE et al., 2008), percentual de umidade do ar (BARY; SELIER, 2004), temperatura (WERLE; KAZMIERCZAK; KULAKOWSKI, 2011), dentro outros. Além disto, é importante salientar que apesar do meio, em que o precipitado se deposita, conter água (0,5 %), o ambiente é composto predominantemente de solventes não aquosos (49,5 % Propan-2-ol, 50% Tolueno). Logo, a fim de comprovar o fenômeno de carbonatação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ os fatores mencionados acima e a dissociação e equilíbrio do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 em meio não aquoso precisam ser cuidadosamente estudados.

Figura 23 – Difratoograma do precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com CaCl_2 , evidenciando picos de baixa intensidade relativos à presença de CaCO_3 .



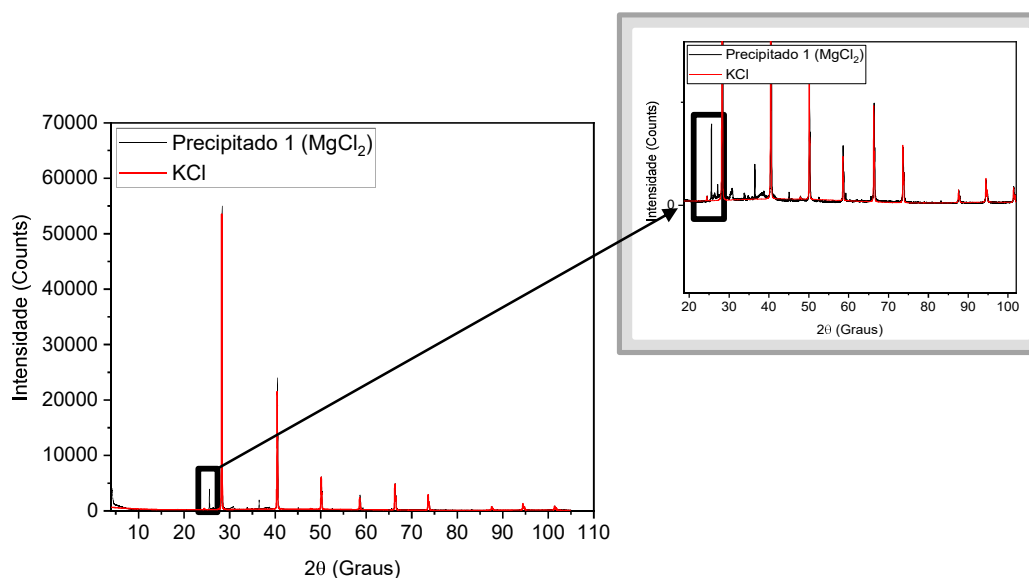
No difratograma do precipitado da fortificação com CaCl_2 (Figura 23) foi observado a presença de picos de baixa intensidade sem assinatura no banco de dados PDF4 ICDD 2019, indicando a presença de algum outro composto cristalizado durante a reação.

5.4.2.2 Precipitado da fortificação com MgCl_2

Na Figura 24 é apresentado o difratograma do precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com MgCl_2 . A partir da análise dos resultados, observa-se que o principal composto presente neste precipitado é o KCl. A presença de KCl neste precipitado corrobora

com a formação da reação de hidróxido (Equação 45) conforme discutido no Item 5.3.2.3. Entretanto a assinatura do $Mg(OH)_2$, que é também um dos produtos da reação (Equação 45), não foi identificada no difratograma.

Figura 24 – Difratograma do precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com $MgCl_2$, evidenciando picos de baixa intensidade relativos à presença de um composto não identificado.



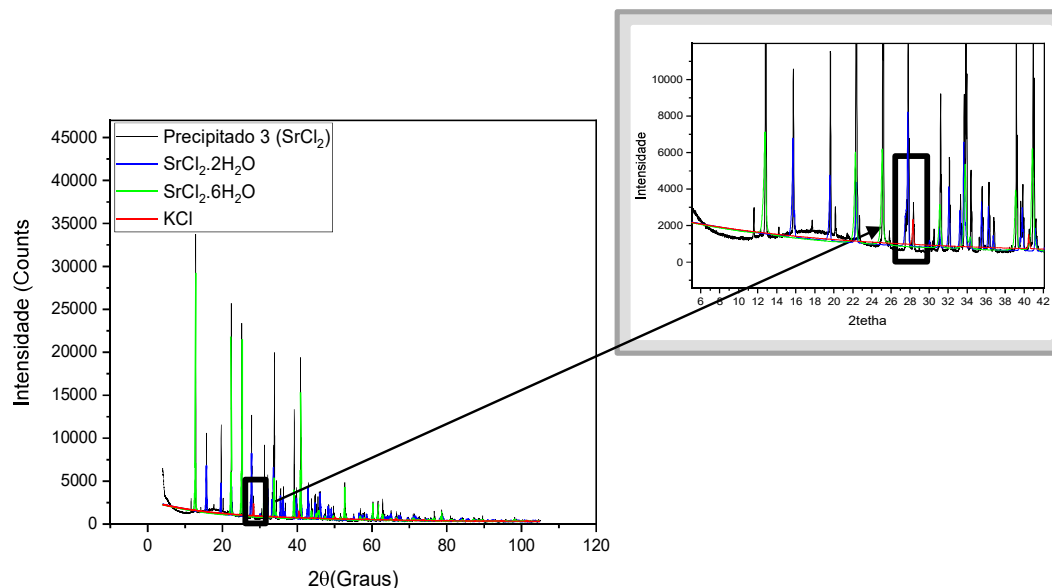
Assim como para o precipitado da fortificação com $CaCl_2$, no banco de dados PDF4 ICDD 2019 não foram encontradas estruturas que tenham a assinatura dos picos ($2\theta \approx 25^\circ$ e $2\theta \approx 36^\circ$) apresentada no difratograma. A presença de picos não identificados enfatiza a necessidade da aplicação de outras técnicas de caracterização para identificação deste precipitado.

5.4.2.3 Precipitado da fortificação com $SrCl_2$

Analisando o difratograma do precipitado formado na titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com $SrCl_2$ (Figura 25), observa-se que o principal composto identificado foi o próprio sal depositado nas formas cristalinas $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ e $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. Uma outra fase identificada em menor quantidade foi o KCl. A presença do próprio sal no precipitado e do KCl, um produto da reação de formação de hidróxido (Equação 53) em menor quantidade, corroboram com as respostas do estudo de interferência do $SrCl_2$ no solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664 (Item 5.3.2.4), em que foi observada a baixa solubilidade deste sal na mistura de solventes. Grande parte do sal adicionado no solvente se deposita

antes mesmo do início da titulação; apenas uma pequena parte, entre 3 e 5 mg, é dissociado e reage com o meio.

Figura 25 – Difratoograma do precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com SrCl_2 , evidenciando picos de baixa intensidade relativos à presença de KCl.



A não identificação do composto $\text{Sr}(\text{OH})_2$ neste difratograma, considerando que a reação de formação de hidróxido ocorre (Equação 53), é previsível já que pela estequiometria da reação a proporção, em mol, deste composto formada é reduzida, duas vezes menor do que a quantidade de KCl formada.

Além dos compostos identificados (KCl e SrCl_2), no difratograma é possível perceber uma elevação do background entre 10 a 30° 2θ, o que pode indicar a presença de algum material amorfo, já que o empacotamento local amorfo gera halos amplos no padrão DRX que não estão correlacionados com os picos cristalinos (BATES et al., 2006).

5.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

5.4.3.1 Precipitado da fortificação com CaCl_2

A curva de análise termogravimétrica (TGA) juntamente com a sua derivada (DTG) é mostrada na Figura 26 para o precipitado formado durante a titulação potenciométrica do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com CaCl_2 . Nesta é possível identificar quatro faixas de decomposição térmica.

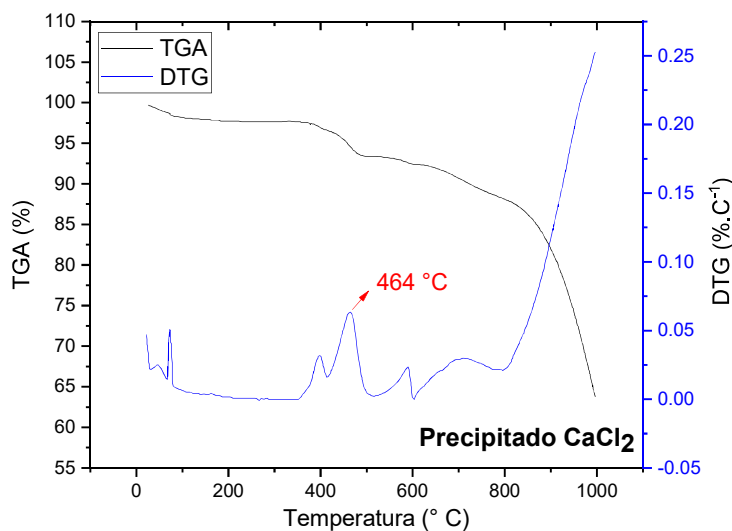
O primeiro pico mostrado na curva DTG em aproximadamente 71 °C aponta perda de massa nesta temperatura, associada presumivelmente a perda de água.

Uma ou mais perdas de massas ocorrem consecutivamente entre 354°C e 1000°C. A curva DTG indica que há pelo menos quatro picos, etapas consecutivas e sobrepostas, visto que a curva DTG não retorna a sua linha de base (derivada igual a zero). O primeiro pico pode ser observado em aproximadamente 394 °C, este é seguido por três picos em 464 °C, 590 °C e 705 °C. Por fim, é possível verificar uma perda de massa expressiva que inicia em aproximadamente 805 °C e se mantém até 1000 °C.

Para este precipitado, investigou-se a ocorrência da reação de formação de hidróxido (Equação 37), comparou-se os intervalos de temperatura em que há decomposição térmica neste precipitado com as faixas de temperatura onde ocorre perda de massa para os produtos da reação de formação de hidróxido (Ca(OH)_2 e KCl).

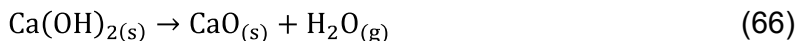
Além disto, os resultados de TGA para este precipitado foram comparados com a faixa de decomposição térmica do CaCO_3 , um dos compostos identificados na análise de difração de raios-X.

Figura 26 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para o precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com CaCl_2 .



A decomposição térmica do hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 – ocorre em aproximadamente entre 350 e 550 °C (KIM; OLEK, 2012); esta decorre da liberação

de uma molécula de água devido a descarboxilação do Ca(OH)_2 e resultando na cristalização de óxido de cálcio, conforme mostrado na Equação 66 (FÖLDVÁRI, 2011).

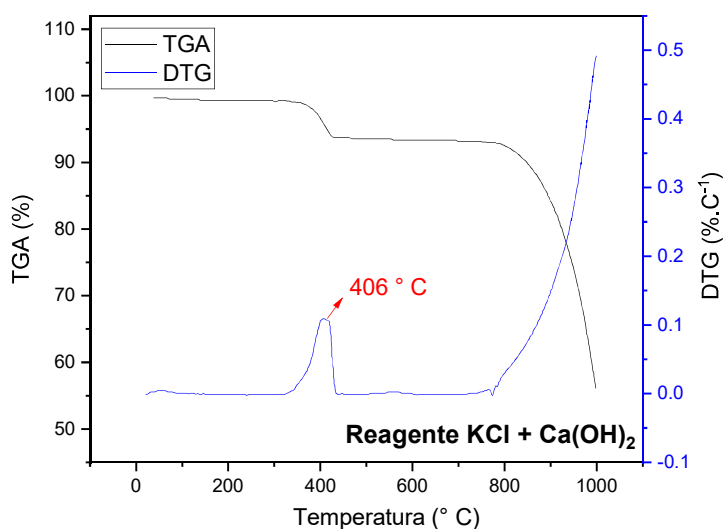


Observando a curva TGA do precipitado é possível concluir que dois picos apresentados (394 °C e 464 °C) se encontram dentro da faixa de decomposição térmica do Ca(OH)_2 .

Para verificar qual destes picos é provavelmente relativo ao Ca(OH)_2 , foram comparadas qualitativamente a curva de análise termogravimétrica do precipitado (Figura 26) e curva TGA da mistura de KCl e Ca(OH)_2 de grau analítico (Figura 27) em uma proporção equivalente ao que seria formado supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de cálcio (Equação 45).

Na curva do reagente de grau analítico ($\text{KCl} + \text{Ca(OH)}_2$), Figura 27, foi possível observar dois intervalos principais de perda de massa; o primeiro ocorre em aproximadamente 406 °C e o segundo inicia em 770 °C e perdura até o final da análise térmica em 1000 °C. Devido ao ponto de fusão elevado do KCl, 771°C (DEAN, 1999), conclui-se que o pico de perda de massa em 406 °C é referente à decomposição do Ca(OH)_2 e o pico que inicia em 770 °C é relativo ao ponto de fusão do KCl.

Figura 27 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) para o reagente de grau analítico composto por KCl e Ca(OH)_2 .



A partir da comparação a curva de análise termogravimétrica do precipitado (Figura 26) e curva TGA da mistura de KCl e Ca(OH)₂ de grau analítico (Figura 27), é possível concluir que o pico relativo à decomposição do Ca(OH)₂ é provavelmente o pico em 464 °C. Além disso, foi observado que a faixa de perda de massa do pico que inicia em aproximadamente 800 °C é análoga à faixa de perda mássica do KCl de grau analítico (Figura 27); o que mostra que a perda mássica que inicia em 800 °C é relacionado ao atingimento do ponto de fusão do KCl.

É importante ressaltar que a diferença de temperatura entre os picos de decomposição térmica relativa ao Ca(OH)₂ do precipitado (Figura 26) e do reagente de grau analítico (Figura 27) pode ser devido à diferentes propriedades entre as amostras. Visto que propriedades da amostra, como massa total e tamanho das partículas, podem afetar o comportamento da decomposição térmica (ARCHER; MING; SUTTER, 2013). De acordo com Archer, Ming e Sutter (2013), a variação no tamanho das partículas em uma amostra de carbonato de cálcio foi responsável por alterar o pico de decomposição térmica em quase 200 ° C.

A reação decomposição do carbonato de cálcio (CaCO₃) em óxido de cálcio e CO₂ segue a Equação 67 (RODRIGUEZ-NAVARRO et al., 2009). Na literatura foi observado que a decomposição térmica para o CaCO₃ se encontra entre 600 e 850 °C (HUANG; WANG, 2009; LI et al., 2013).



Analisando a curva DTG obtida para o precipitado da fortificação com CaCl₂ é possível observar um pico, em 705 °C, dentro da faixa de perda de massa para o CaCO₃, o indica a presença desse composto no precipitado e corrobora com os resultados obtidos através da difração de raios-x (item 5.4.2).

A identificação dos picos relativos à volatilização do KCl, assim como para a decomposição térmica do Ca(OH)₂ reforçam os resultados obtidos através da técnica de difração de raios-X e corroboram a ocorrência da reação de formação de hidróxido de cálcio para o precipitado da fortificação com CaCl₂. Além disso, foram identificados picos na faixa de degradação térmica para o CaCO₃ o que sugere possível carbonatação do Ca(OH)₂. É importante ressaltar que assim como na análise por

DRX, na curva TGA deste precipitado há picos não identificados o que sugere a presença de outros compostos na amostra.

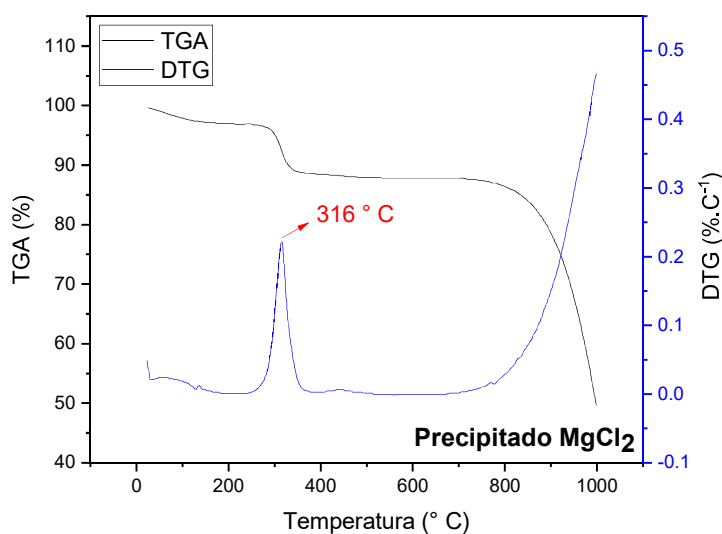
5.4.3.2 Precipitado da fortificação com $MgCl_2$

A Figura 28 apresenta o comportamento da massa da amostra de precipitado formado durante a titulação potenciométrica do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com $MgCl_2$ em função da variação de temperatura. Nesta figura é apresentada a curva termogravimétrica do material (TGA) juntamente com a derivada da curva termogravimétrica (DTG).

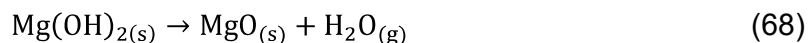
O composto analisado em atmosfera de nitrogênio apresenta pelo menos três etapas de decomposição térmica, sendo que a primeira perda de massa ocorre entre 39 e 130°C, neste intervalo a perda de massa do composto está associada presumivelmente a perda de moléculas de água.

A fim de investigar a ocorrência da reação de formação de hidróxido (Equação 45), comparou-se as faixas de temperatura em que ocorrem perda de massa neste precipitado com os intervalos de temperatura onde há decomposição térmica para o $Mg(OH)_2$ e volatilização do KCl, ambos produtos da reação entre o sal $MgCl_2$ e o KOH alcóólico.

Figura 28 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para o precipitado formado durante a titulação do solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com $MgCl_2$.



A reação geral de decomposição térmica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ consiste na perda de água e cristalização do óxido de magnésio, conforme Equação 68 (HOLLINGBERYA; HULLB, 2010). Sendo que a perda de massa do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ acontece na faixa de temperatura entre 250-600°C (ANSARI et al., 2018).



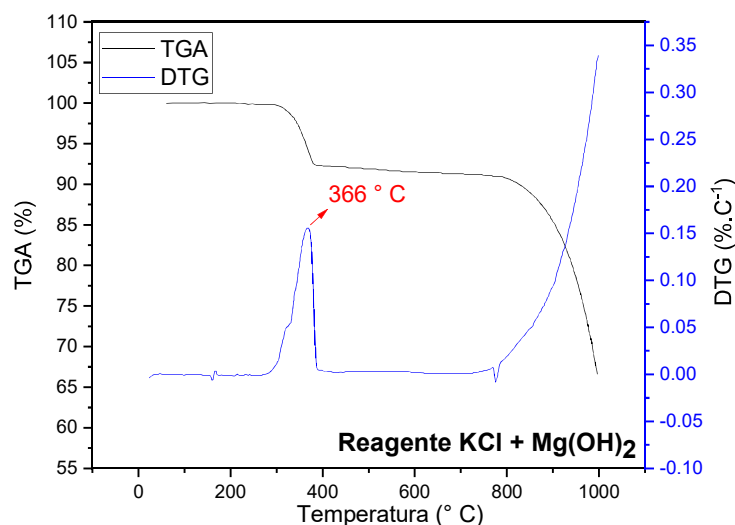
Como pode ser visto na Figura 28, há um pico na curva de DTG em aproximadamente 316 °C indicando uma perda de massa expressiva nesta temperatura. Sendo que a decomposição térmica referente a este pico decorre entre 256 e 375 °C. A decomposição térmica nesta faixa de temperatura concorda com o intervalo de perda de massa do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e pode indicar ocorrência da reação de cristalização de hidróxido de magnésio (Equação 45).

O pico em 316 °C é seguido da formação de um patamar de estabilidade, o que aponta que nenhuma decomposição térmica ocorre entre 380 e 640 °C. A partir de 650 °C é iniciado um processo de perda de massa; este processo perdura até o final da curva de análise termogravimétrica, em 1000 °C. Devido ao ponto de fusão elevado do KCl, 771°C (DEAN, 1999) e o fato deste ser formado juntamente com o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na Equação 45, pressupôs-se que este pico de perda de massa é referente a volatilização do KCl.

Foram comparadas qualitativamente a curva de análise termogravimétrica do precipitado (Figura 28) e curva TGA da mistura de KCl e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de grau analítico (Figura 29) em uma proporção equivalente ao que seria formado supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de magnésio (Equação 45).

A partir da comparação, foi possível observar que ambas curvas possuem intervalos de perda de massa semelhantes. Assim como na curva TGA do precipitado, na curva do reagente de grau analítico ($\text{KCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2$) há dois intervalos principais de perda de massa. O primeiro pico em aproximadamente 366 °C e o segundo que perdura até o final do intervalo de análise térmica (1000 °C).

Figura 29 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) para a mistura de KCl e Ca(OH)₂ de grau analítico em proporção equivalente à formada supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de magnésio.



A semelhança entre as duas curvas de decomposição térmica (Figuras 34 e 35) reforça os resultados obtidos através da técnica de difração de raios-X e corrobora a ocorrência da reação de formação de hidróxido de magnésio (Equação 45). É importante ressaltar que a diferença entre as temperaturas de decomposição térmica do precipitado da fortificação com MgCl₂ e o reagente de grau analítico (KCl + Mg(OH)₂) pode ser devido às características das amostras. Visto que propriedades da amostra, como massa total e tamanho das partículas, podem afetar o comportamento da decomposição térmica (ARCHER; MING; SUTTER, 2013); apenas a variação no tamanho das partículas foi responsável por alterar a decomposição térmica em quase 200 °C, em uma amostra estudada por Archer, Ming e Sutter (2013).

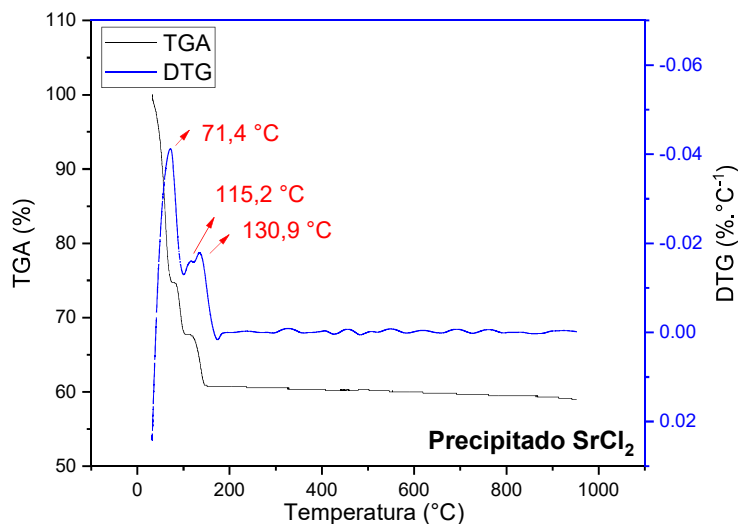
5.4.3.3 Precipitado da fortificação com SrCl₂

O comportamento da massa da amostra de precipitado formado durante a titulação potenciométrica do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com SrCl₂ em função da variação de temperatura é mostrado na Figura 30. Nesta são apresentadas: a curva termogravimétrica do material (TGA) e a derivada da curva termogravimétrica (DTG).

Em virtude da baixa solubilidade do SrCl₂ no solvente de titulação (ver item 5.3.2.45.3.2.4) e dos resultados obtidos a partir do método DRX (Figura 24) é esperado que grande parte da perda de massa deste precipitado seja devido a

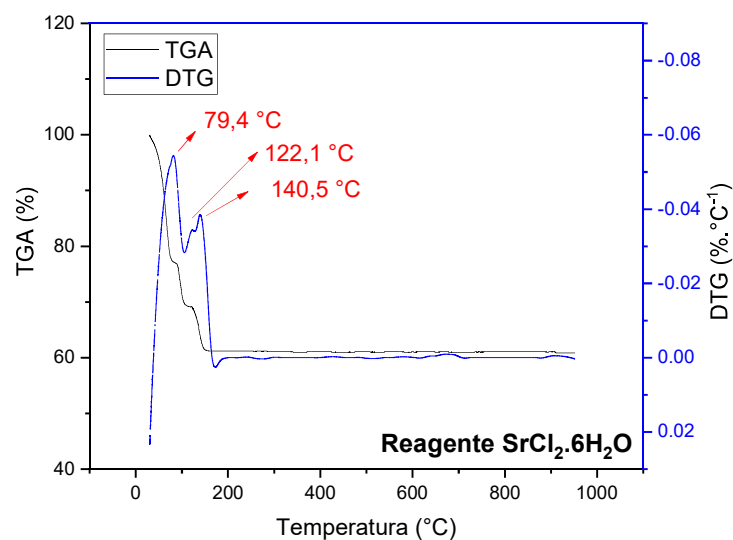
desidratação do cloreto de estrôncio nas formas hexahidratada ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e di-hidratada ($\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Figura 30 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para o precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com SrCl_2 .



Devido a carência de dados na literatura exibindo a degradação térmica do cloreto de estrôncio hidratado foi realizada a análise termogravimétrica do reagente de grau analítico na forma hexahidratada, esta é mostrada na Figura 31.

Figura 31 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) para o cloreto de estrôncio hexahidratado ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de grau analítico.



Em ambas curvas TGA, para o precipitado (Figura 30) e para o reagente analítico (Figura 31) é possível observar três faixas de decomposição térmica. A primeira entre 70 e 80 °C, seguida da segunda e terceira etapas consecutivas e sobrepostas entre 115 e 141 °C.

Visto que as faixas de degradação térmica para o precipitado e para o $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são equivalentes é possível concluir que todas as três faixas de perda mássica são equivalentes a desidratação do SrCl_2 . É possível observar mais de uma faixa de decomposição devido a desidratação, pois, dependendo da condição de temperatura e da pressão de vapor, a desidratação dos sais hidratadas leva à formação de intermediários antes de atingir a forma anidra (FOPAH LELE et al., 2015).

Observa-se que na curva TGA do precipitado não foi identificado um intervalo de degradação mássica devido ao ponto de fusão do SrCl_2 , em 874 °C (HARRIS; RUSCH, 2013). Além do mais, através da comparação entre as curvas TGA do precipitado e do KCl analítico foi observado a ausência de faixas de perda de massa relacionadas à presença de KCl no precipitado.

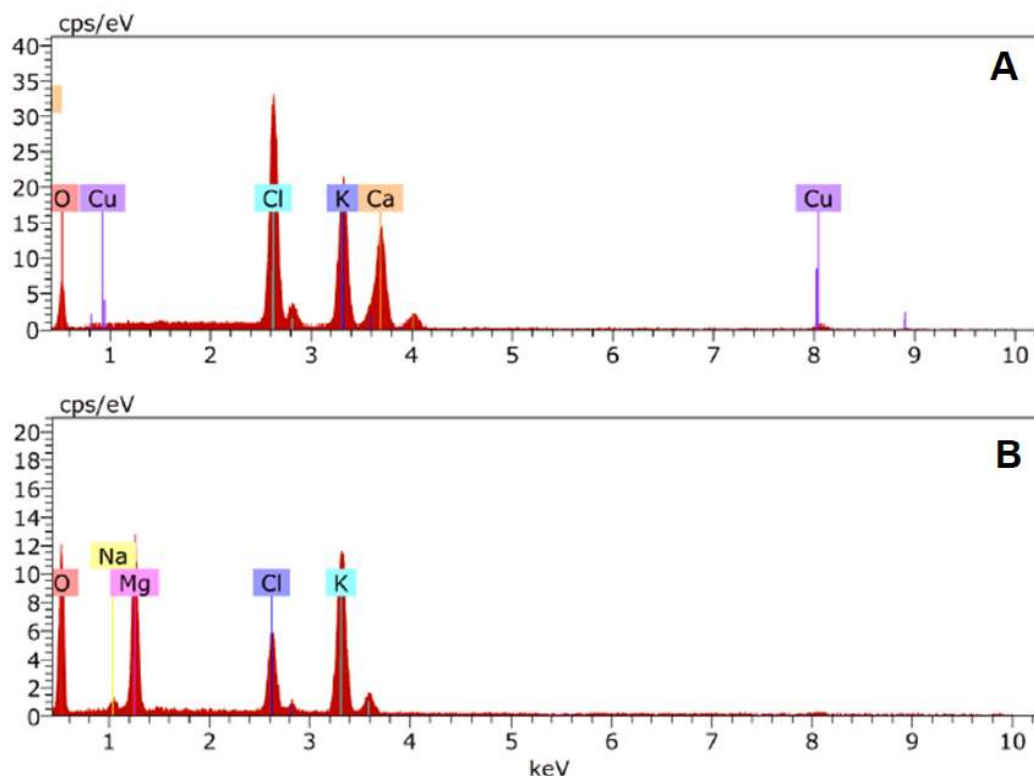
A inexistência de picos relativos ao KCl na curva DTG (Figura 30) é esperada visto a quantidade reduzida de cloreto de potássio presente no precipitado. Fato que foi evidenciado pela presença de picos de baixa intensidade no difratograma do precipitado da fortificação com SrCl_2 (Figura 25).

Os resultados da análise termogravimétrica para o precipitado da fortificação com SrCl_2 confirmam os resultados obtidos por difração de raios-X, onde foi observado que a maior fração do precipitado é composta do próprio sal depositado. Ambos resultados respaldam os resultados obtidos no estudo da influência do SrCl_2 no solvente de titulação (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio ASTM D664, em que foi observada que grande parte do sal adicionado no solvente se deposita antes mesmo do início da titulação.

5.4.4 MEV-EDS

Na Figura 32, são mostrados os espectros de raios-X por EDS utilizando a microscopia eletrônica de varredura para os precipitados formados a partir da fortificação do solvente (Tolueno + propan-2-ol + água) com CaCl_2 (Figura 38A) e MgCl_2 (Figura 38B). O espectro de referência é mostrado na Figura 33.

Figura 32 – Espectros de raios-X por EDS utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) para os precipitados formados a partir da fortificação do solvente (Tolueno + propan-2-ol + água) com: A) CaCl_2 e B) MgCl_2 .

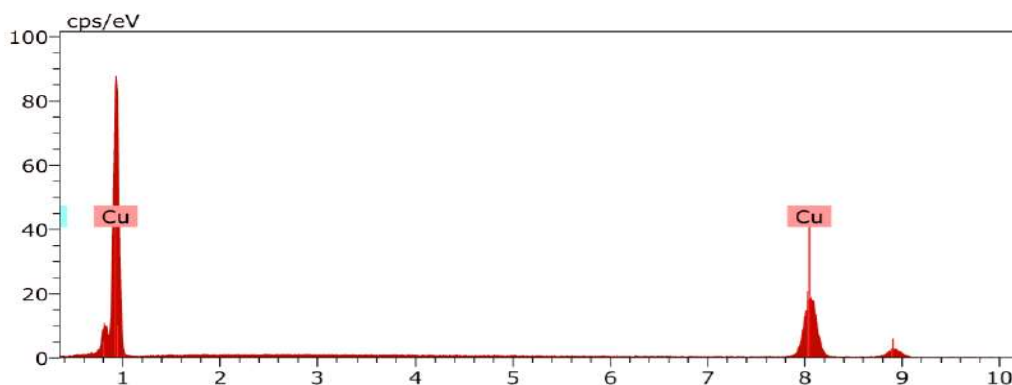


A partir da análise EDS do precipitado da fortificação com CaCl_2 , foi observado que os principais elementos identificados foram C, K, Cl e O. Para o precipitado da fortificação com MgCl_2 , os principais elementos identificados foram K, Cl, Mg e O. O elemento Cu identificado nas amostras é referente à fita de cobre utilizada como suporte condutor para as amostras (branco), conforme mostrado na Figura 33; é possível observar que no espectro do branco não há banda de oxigênio, o que possivelmente, indica que as bandas de oxigênio presentes nas amostras são devido aos compostos químicos presentes nela e não da câmara do microscópio.

A presença dos compostos K e Cl, em ambos precipitados, corrobora a caracterização dos precipitados feita utilizando difração de raios-x em que foi identificada a presença de KCl, e reforça a teoria da ocorrência das reações de formação de hidróxidos de cálcio e magnésio (Equações 37 e 45). No precipitado da fortificação com CaCl_2 , a presença dos compostos Ca e O, pode indicar a presença de Ca(OH)_2 no precipitado; de forma similar, a identificação dos compostos Mg e O no precipitado da fortificação

com MgCl_2 , aponta para a presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, o que também reforça a ocorrência das reações de formação de hidróxido.

Figura 33 – Espectro de da fita de cobre utilizada como suporte condutor para as amostras (branco), utilizando raios-X por EDS utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).



5.4.5 FTIR

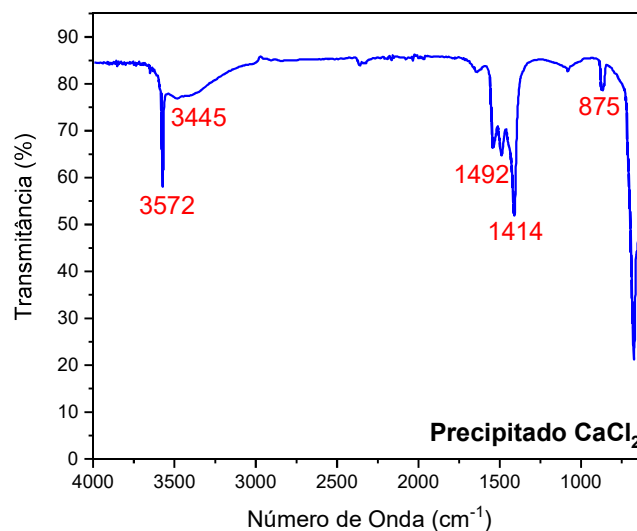
5.4.5.1 Precipitado da fortificação com CaCl_2

O espectro FTIR do precipitado formado durante a titulação potenciométrica do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio do método ASTM D664 fortificado com CaCl_2 é apresentado na Figura 34. As bandas de absorção (picos) do precipitado foram comparadas com as bandas relativas ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na literatura para investigar a ocorrência da reação de formação de hidróxido (Equação 37).

A partir da comparação com as bandas identificadas na literatura foi possível confirmar a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no precipitado da fortificação com CaCl_2 , já que a banda de absorção estreita em 3572 cm^{-1} é devida ao modo de estiramento de O-H nos cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (LIANG et al., 2018; LIU et al., 2010).

Foi possível também a identificação de bandas relativas à presença de CaCO_3 , o que corrobora com a caracterização do precipitado por DRX (item 5.4.2.1) e sugere a carbonatação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As bandas de absorção dupla em 1492, 1414 e a banda 875 cm^{-1} são atribuídas a diferentes modos de vibração C-O dos grupos carbonato CO_3^{2-} (LIU et al., 2010; SHAFIU KAMBA et al., 2014).

Figura 34 – Espectro FTIR para o precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com CaCl_2 .

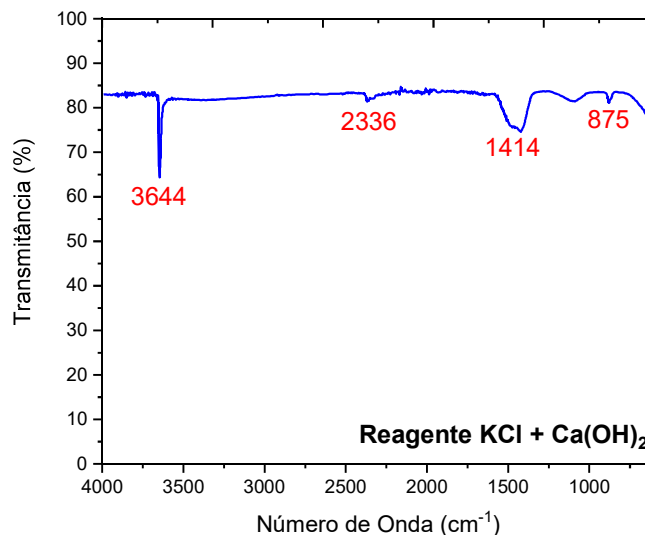


A banda ampla em 3445 cm^{-1} está associada às vibrações de alongamento do grupo O-H das moléculas de água adsorvidas na superfície (FENG et al., 2013; KROFTOVÁ et al., 2019). Os demais picos de absorção, assim como nas análises de termogravimetria (item 5.4.3.1) e difração de raios-X (item 5.4.2.1), indicam a presença de outros compostos não identificados na amostra.

Para confirmar os picos de absorção identificados na literatura relativos ao Ca(OH)_2 , foram comparadas qualitativamente o espectro FTIR do precipitado (Figura 34) e o espectro FTIR da mistura de KCl e Ca(OH)_2 de grau analítico (Figura 35) em uma proporção equivalente ao que seria formado supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de cálcio (Equação 37).

É possível observar que ambos espectros FTIR (Figuras 40 e 41) possuem a banda de absorção estreita em aproximadamente 3600 cm^{-1} que confirma a presença de Ca(OH)_2 , conforme apresentado na literatura. No reagente de grau analítico foi observada a presença de picos característicos dos grupos carbonato CO_3^{2-} em 1414 cm^{-1} e 875 cm^{-1} (LIU et al., 2010; SHAFIU KAMBA et al., 2014), o que sugere possível contaminação com CO_2 , que é evidenciada pela presença de uma pequena banda no espectro em 2336 cm^{-1} devido ao CO_2 gasoso (KHACHANI et al., 2014).

Figura 35 – Espectro FTIR da mistura de KCl e Ca(OH)₂ de grau analítico em proporção equivalente à formada supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de cálcio.



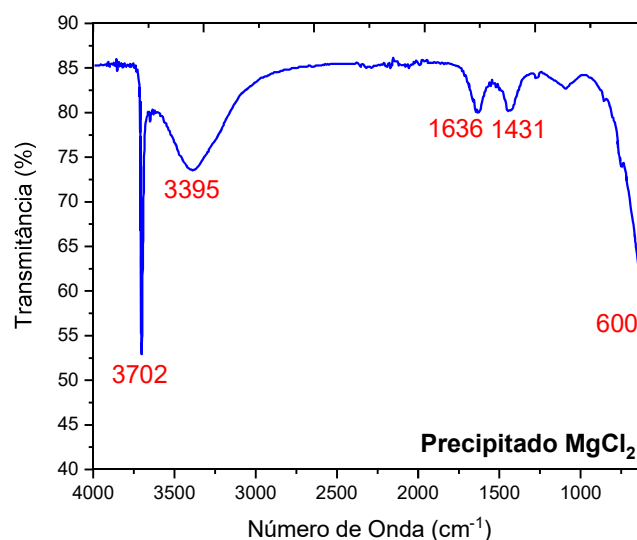
A identificação das bandas de absorção para o Ca(OH)₂ reforçam os resultados obtidos através das técnicas de difração de raios-X, TGA e MEV-EDS e corroboram a ocorrência da reação de formação de hidróxido de cálcio para o precipitado da fortificação com CaCl₂ (Equação 37). A identificação de picos na faixa de absorção para o CaCO₃ sugere possível carbonatação do Ca(OH)₂. É importante ressaltar que assim como na análise por DRX, no espectro deste precipitado (Figura 34) há picos não identificados o que sugere a presença de outros compostos na amostra.

5.4.5.2 Precipitado da fortificação com MgCl₂

O espectro FTIR do precipitado formado durante a titulação potenciométrica do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio do método ASTM D664 fortificado com MgCl₂ é mostrado na Figura 36.

Para este precipitado, foi investigada a ocorrência da reação de formação de hidróxido (Equação 45). Para tal, as bandas de absorção (picos) do precipitado foram comparadas com as bandas relativas ao Mg(OH)₂ na literatura.

Figura 36 – Espectro FTIR para o precipitado formado durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do método ASTM D664 fortificado com $MgCl_2$.

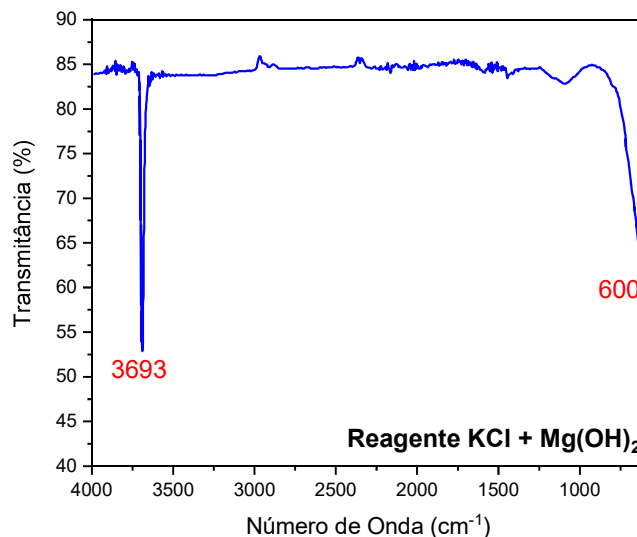


Neste espectro foi possível identificar picos de absorção que concordam com bandas de absorção relativas ao $Mg(OH)_2$ publicadas na literatura. A banda de absorção acentuada em 3702 cm^{-1} é devido à vibração de alongamento assimétrica do grupo OH na estrutura cristalina do $Mg(OH)_2$ (ANSARI et al., 2018; FENG et al., 2013; PILARSKA et al., 2015; WU et al., 2020). A banda que aparece em aproximadamente 825 e continua até o final da análise em 600 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento da ligação Mg-O-Mg (ANSARI et al., 2018).

As demais bandas, estão associadas a moléculas de água absorvidas pelo precipitado. A banda ampla em 3395 cm^{-1} está associada às vibrações de alongamento do grupo O-H das moléculas de água adsorvidas na superfície (FENG et al., 2013; KROFTOVÁ et al., 2019). Os picos de absorção sobrepostos na faixa de $1440\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos ao modo de alongamento O-H na água (FENG et al., 2013).

Com objetivo de confirmar os picos de absorção identificados na literatura, foram comparadas qualitativamente o espectro FTIR do precipitado (Figura 36) e o espectro FTIR da mistura de KCl e $Mg(OH)_2$ de grau analítico (Figura 37) em uma proporção equivalente ao que seria formado supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de magnésio (Equação 45).

Figura 37 – Espectro FTIR da mistura de KCl e Mg(OH)₂ de grau analítico em proporção equivalente à formada supondo a ocorrência da reação de formação de hidróxido de magnésio.



A partir da comparação, foi possível observar que ambos espectros possuem bandas de absorção semelhantes às bandas relativas ao Mg(OH)₂ na literatura. No espectro do reagente de grau analítico Figura 37, foram identificadas: banda acentuada devido à vibração de alongamento assimétrica do grupo OH (3693 cm⁻¹) e banda referente a vibrações de alongamento da ligação Mg-O (600 cm⁻¹).

As bandas relativas à água absorvida na superfície não foram observadas no reagente de grau analítico (Figura 37), este comportamento é esperado já que o reagente possui alto grau de pureza e portanto não há água presente em sua composição.

A concordância entre as bandas referentes ao Mg(OH)₂ no reagente de grau analítico (KCl +Mg(OH)₂) e no precipitado da fortificação com MgCl₂ corroboram os resultados obtidos através da análise utilizando as técnicas de DRX, TGA e MEV-EDS, apresentados anteriormente e reforça a ocorrência da reação de formação de hidróxido de cálcio para o precipitado da fortificação com MgCl₂ (Equação 45).

5.4.6 Cromatografia de íons (IC) e Potenciometria

As análises utilizando a cromatografia de íons e a potenciometria foram realizadas com intuito de avaliar se a quantidade de KCl nos precipitados da fortificação com

CaCl_2 e MgCl_2 e era equivalente a massa do composto salino calculada teoricamente, conforme mostrado na Tabela 7.

Pressupondo que a reação representada na Equação 37 acontece durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) fortificado com CaCl_2 a proporção de KCl no precipitado é de 66,8%. Para o precipitado da fortificação com MgCl_2 a parcela teórica de cloreto de potássio é de 72 % (Equação 45).

Logo, de forma a determinar a proporção de KCl em cada precipitado experimentalmente, foram caracterizadas as soluções preparadas a partir da diluição do precipitado em água utilizando a potenciometria para determinação da concentração de cloretos e a cromatografia de íons para especificação da concentração do cátion K^+ . A partir da concentração destes, calculou-se a concentração total de KCl para cada precipitado. A massa de cada precipitado utilizada para preparo das soluções foi escolhida de forma a obter uma concentração aproximada de 500 mg. L^{-1} de KCl.

Na Figura 39 é mostrada a comparação entre os valores obtidos experimentalmente por cromatografia e as concentrações teóricas para os precipitados da fortificação com CaCl_2 e MgCl_2 , respectivamente. Assim como, é apresentado o erro entre os valores experimentais e teóricos para cada medida. A curva de calibração do método de determinação de cátions por cromatografia de íons, assim como os Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) para o Potássio são mostrados na Figura 38.

Os resultados obtidos para ambos precipitados suportam a hipótese apresentada. Esse fato é evidenciado pelo erro satisfatório entre as medidas experimentais e teóricas, menor do que 10 % para ambas determinações, indicando que a proporção de KCl presente no precipitado é equivalente a parcela formada através das reações de formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Equações 37 e 45).

Figura 38 – Curvas de calibração para o método de determinação de Cátions (Potássio) por cromatografia de íons.

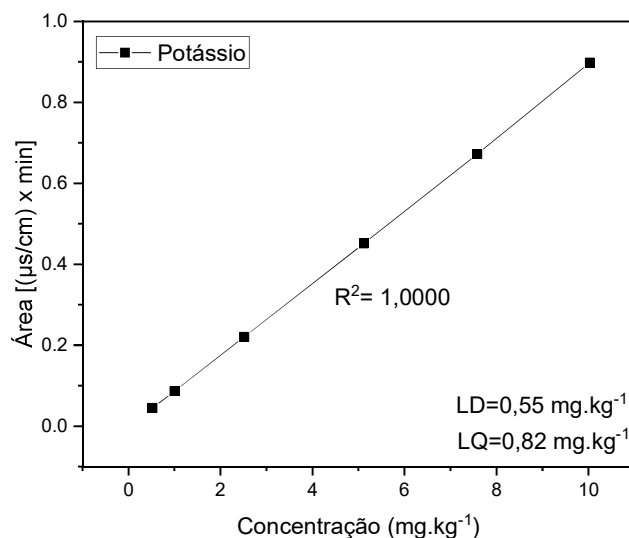
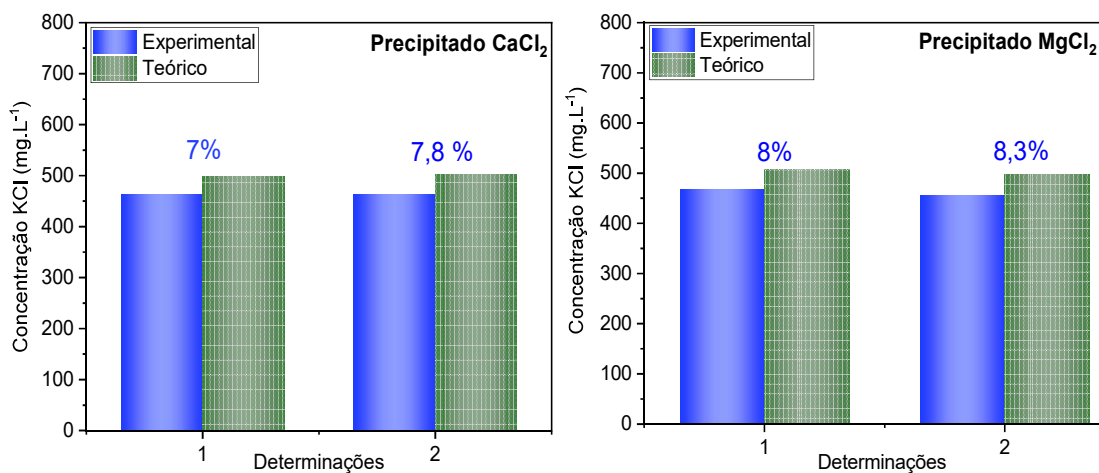


Figura 39 – Concentração da solução preparada a partir dos precipitados da fortificação com CaCl₂ e MgCl₂ considerando que todo o potássio presente é proveniente do KCl – Valores teóricos versus experimentais. Determinação de K⁺ por cromatografia.



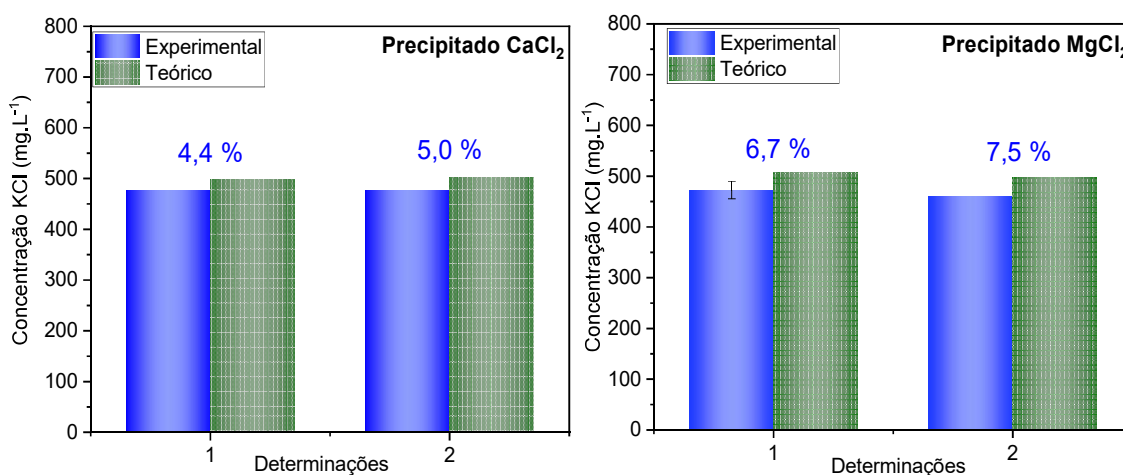
É importante salientar que o erro real pode ser menor do que erro apresentado já que durante o preparo da solução foi observada presença de sólidos insolúveis em água. Em virtude destes compostos foi necessária filtração da solução o que pode ter acarretado em perda de massa de KCl. Em todas as determinações apresentadas a concentração experimental foi menor do que a concentração teórica o que reforça a teoria de perda de massa durante a análise.

A presença de sólidos insolúveis no processo de solubilização do precipitado em água era algo esperado, visto que os hidróxidos de magnésio e cálcio, que seriam os demais produtos da reação do KOH com o CaCl₂ e MgCl₂, respectivamente, tem uma

baixa solubilidade em água – 0,173 g/100 g de água para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 0,00125 g/100 g de água para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 20 °C (DEAN, 1999).

Os resultados de determinação da concentração de cloreto de potássio nos precipitados da fortificação com CaCl_2 e MgCl_2 por potenciometria são mostrados na Figura 40. Nesta é apresentada uma comparação entre os valores obtidos experimentalmente por potenciometria e as concentrações teóricas. Os limites de Detecção (LD) e quantificação (LQ) para a determinação de cloretos por potenciometria foram 5,97 e 13,16 μmol de Cl^- , respectivamente.

Figura 40 – Concentração da solução preparada a partir dos precipitados da fortificação com MgCl_2 e CaCl_2 considerando que todo o cloreto presente é proveniente do KCl – Valores teóricos versus experimentais. Determinação de Cl^- por potenciometria.



Assim como os resultados de caracterização por cromatografia, os resultados de determinação da concentração de cloretos por potenciometria se mostraram satisfatórios para respaldo da ocorrência das reações mostradas nas equações 37 e 45 durante a titulação do solvente (tolueno + propan-2-ol + água) do ensaio fortificado com CaCl_2 e MgCl_2 , respectivamente.

A partir dos resultados apresentados é possível inferir que a fração de KCl em ambos precipitados é equivalente a proporção formada na ocorrência das reações representadas nas equações 37 e 45. Visto que o erro entre as medidas experimentais e teóricas foi inferior a 5% para o precipitado da fortificação com CaCl_2 e menor ou igual a 8 % para o precipitado da fortificação com MgCl_2 .

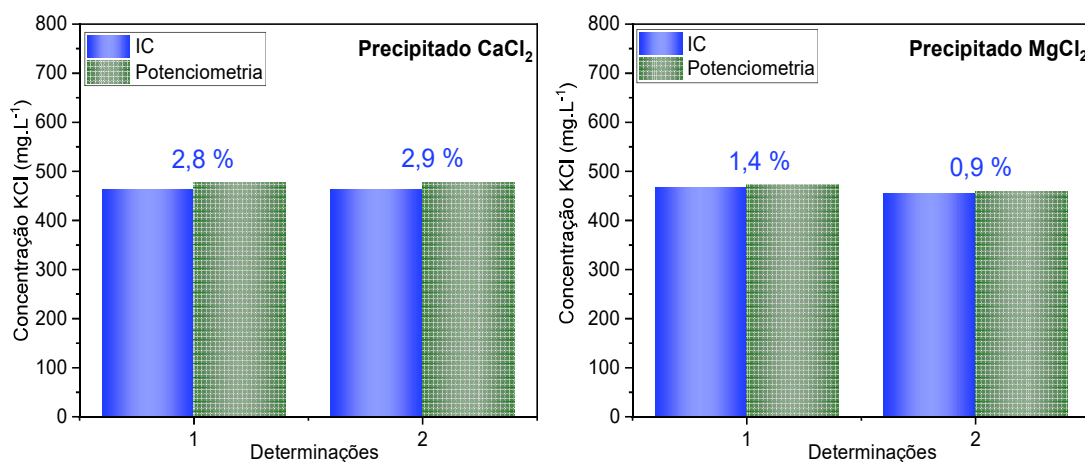
Uma vez mais, foi observado que os valores experimentais para todas as determinações foram menores do que os valores teóricos. O que pode ser explicado por uma possível perda de massa durante o processo de preparo da solução devido a filtração para remoção de compostos insolúveis em água.

Ambos resultados de determinação da concentração de KCl no precipitado, por cromatografia e potenciometria, corroboram com a ocorrência das reações de formação de hidróxido (Equação 37 e Equação 45). Para as análises de cromatografia foi considerado que todo potássio presente no precipitado era proveniente do KCl. Bem como, nas análises por potenciometria foi considerado que todo o cloreto era proveniente do KCl.

Logo, de forma a confirmar os valores de concentração obtidos por ambas técnicas de análise, foram comparadas as concentrações de KCl obtidas por cromatografia e potenciometria. Estes resultados estão apresentados na Figura 41 para os precipitados da fortificação com CaCl_2 e MgCl_2 .

O erro entre as medidas de potenciometria e cromatografia de íons (IC) se mostrou bastante satisfatório, menor do que 3 % para ambos precipitados; indicando que todo o cloreto e potássio na solução preparada a partir do precipitado era proveniente do KCl no precipitado e confirmando mais uma vez os valores de concentração obtidos experimentalmente.

Figura 41 – Concentração da solução preparada a partir dos precipitados da fortificação com CaCl_2 e MgCl_2 – Valores obtidos no IC versus método potenciométrico.



6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliada a interferência dos sais NaCl, MgCl₂, CaCl₂ e SrCl₂ no solvente do método ASTM D664 e em duas amostras de petróleo de grau API 16,7 e grau API 35,2.

Foi verificado que a presença de NaCl, em até 8000 mg.kg⁻¹, no solvente de titulação não interfere no valor de NAT medido. Já no caso dos cloretos de cálcio, magnésio e estrôncio foi verificado que estes superestimam o valor de NAT; uma concentração de apenas 50 mg.kg⁻¹ CaCl₂ e MgCl₂ no solvente de titulação, é suficiente para aumentar o NAT em mais de duas vezes. No caso de SrCl₂ o aumento é menos acentuado, aproximadamente 1,3 vezes.

A fortificação combinada dos sais no solvente de titulação mostrou que o volume de KOH consumido é aproximadamente a soma do volume consumido nas fortificações individuais com CaCl₂ e MgCl₂.

Nas amostras de petróleo leve e pesado a presença dos sais combinados CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂, para uma concentração total de sal igual a 8000 mg.kg⁻¹ superestima o valor de NAT em até 2,19 mg KOH/g. Foi observado que o efeito do sal é menos acentuado no petróleo pesado.

Durante a titulação solvente do método ASTM D664 fortificado com os sais CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ foi observada a formação de um precipitado. O que sugere interação entre o titulante do método e os sais.

Através das análises com DRX e TGA foi possível identificar a presença de KCl nos precipitados. A identificação dos hidróxidos nos precipitados da fortificação com CaCl₂, MgCl₂ foi possível através da combinação das técnicas MEV-EDS e FTIR. O que corrobora com a ocorrência de reação entre os sais CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ e o KOH alcohólico formando os hidróxidos de magnésio, cálcio e estrôncio e KCl.

Os resultados da análise de gravimetria por precipitação mostraram que a massa total de precipitado experimental para as fortificações com CaCl₂, MgCl₂ e SrCl₂ é equivalente a massa de precipitado teórica formada devido a ocorrência das reações entre os sais CaCl₂, MgCl₂, SrCl₂ e o KOH alcohólico, visto que o erro obtido entre a

massa de precipitado teórica e experimental foi menor do que 5,5% para todos precipitados.

A cromatografia e potenciometria foram aplicadas para verificar se a concentração de KCl presente no precipitado é equivalente a concentração formada devido a reação entre o KOH e os sais. Os resultados das análises por cromatografia e potenciometria respaldam a hipótese proposta, já que o erro entre as concentrações experimentais e teóricas foi inferior a 8,5% para os precipitados da fortificação com CaCl_2 e MgCl_2 .

Conclui-se que presença dos sais CaCl_2 , MgCl_2 e SrCl_2 tanto no solvente de titulação, quanto em petróleo, superestima o valor de NAT devido à reação entre os sais e o titulante (KOH alcoólico) do método ASTM D664, evidenciando a necessidade do desenvolvimento de uma nova metodologia de determinação do NAT, que não sofra interferência da presença de sais. É importante ressaltar que o novo método desenvolvido (ASTM D8045) para determinação de NAT, utiliza o mesmo solvente de titulação (KOH alcóolico). Logo, entende-se que a confirmação de interferências na ASTM D664, devido ao titulante utilizado pode ser evidenciada também para a ASTM D8045. Estas descobertas mostram a necessidade do desenvolvimento de novas metodologias e estudos mais aprofundados da interferência dos sais na determinação de NAT.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito dos sais NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 e SrCl_2 em amostras de petróleo com características diferentes das avaliadas nesse trabalho.
- Avaliar a interferência da adição de água e dos sais NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 e SrCl_2 no solvente de titulação e em petróleo utilizando o método termométrico ASTM D8045.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALABI, O. O.; BOWDEN, S. A.; PARNELL, J. Simultaneous and rapid asphaltene and TAN determination for heavy petroleum using an H-cell. **Analytical Methods**, v. 6, p. 3651–3660, 2014.

AMERI, A.; ESMAEILZADEH, F.; MOWLA, D. Effect of low-salinity water on asphaltene precipitation. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 1031–1039, 2018.

AMIR, R. M. et al. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for the identification of wheat varieties. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 1018–1023, 2013.

ANSARI, A. et al. Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 184–197, 2018.

ANTES, F. G. et al. Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination. **Analytical Methods**, v. 3, p. 288–293, 2011.

ARCHER, P. D.; MING, D. W.; SUTTER, B. The effects of instrument parameters and sample properties on thermal decomposition: interpreting thermal analysis data from Mars. **Planetary Science**, v. 2, n. 1, p. 1–21, 2013.

ARTIOLI, G. X-Ray Diffraction , studies of inorganic compounds and minerals. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 3. ed. Milan, Italy: Elsevier Ltd., 2017. p. 676–683.

ASTM D3339. **Standard test method for acid number of petroleum products by semi-micro color indicator titration**. West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM D4377-00. **Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration**. West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D5002 - 18E1. **Standard test method for density, relative density, and API gravity of crude oils by digital density analyzer**. West Conshohocken, PA, 2018.

ASTM D5854. **Standard practice for mixing and handling of liquid samples of petroleum and petroleum products.** West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM D6470. **Standard test method for salt in crude oils (potentiometric method).** West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM D664. **Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration.** West Conshohocken, PA, 2018.

ASTM D8045. **Standard test method for acid number of crude oils and petroleum products by catalytic thermometric titration.** West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM D974. **Standard test method for acid and base number by color-indicator titration.** West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM E2587. **Standard practice for use of control charts in statistical process control.** West Conshohocken, PA, 2016.

AWADH, S. M.; YASEEN, Z. M. Investigation of silica polymorphs stratified in siliceous geode using FTIR and XRD methods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 228, p. 45–50, 2019.

BARTH, T. et al. Acidic compounds in biodegraded petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 1513–1525, 2004.

BARY, B.; SELLIER, A. Coupled moisture — carbon dioxide – calcium transfer model for carbonation of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1859–1872, 2004.

BATES, S. et al. Analysis of amorphous and nanocrystalline solids from their X-ray diffraction patterns. v. 23, n. 10, 2006.

BERGSTRÖM, J. Experimental characterization techniques. In: GANE, P. (Ed.). . **Mechanics of Solid Polymers**. 1st. ed. San Diego, CA: Matthew Deans, 2015. p. 19–114.

BOSCH, E.; ROSÉS, M. Ionic equilibria in neutral amphiprotic solvents of low dielectric constant: buffer solutions. **Talanta**, v. 36, n. 6, p. 615–621, 1989.

BRABAZON, D.; RAFFER, A. Advanced characterization techniques for

nanostructures. In: **Emerging nanotechnologies for manufacturing**. 2nd. ed. Burlington, MA: William Andrew, 2014. p. 53–85.

BROSTRÖM, M. et al. Condensation in the KCl-NaCl system. **Fuel Processing Technology**, v. 105, p. 142–148, 2013.

CASTELLOTE, M. et al. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. **Materials and Structures**, v. 42, p. 515–525, 2008.

CAUSSERAND, C.; AIMAR, P. Characterization of filtration membranes. **Comprehensive Membrane Science and Engineering**, v. 1, p. 311–335, 2010.

CHAUDHURI, U. R. **Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011.

CHEN, R.; ZHONG, L.; XU, C. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary systems of toluene + ethanol and toluene + isopropanol at (101.3, 121.3, 161.3, and 201.3) kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data Table**, p. 155–165, 2012.

CIZER, Ö. et al. Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 6151–6165, 2012.

COLATI, K. A. P. et al. Monitoring the liquid / liquid extraction of naphthenic acids in Brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). **Fuel**, v. 108, p. 647–655, 2013.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook Of Chemistry**. 15. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

DOYLE, A. et al. Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 102–107, 2013.

ELSAMANI, I. A. O.; MUSTAFA, M. A. Reduction of naphthenic acids in high TAN crude oil using fluid catalytic cracking catalyst. **Petroleum Science and Technology**, v. 6466, n. January, 2017.

ENDERS, M. S. P. et al. Determination of chlorine in crude oil by high-resolution

continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using AlCl, InCl, and SrCl molecules. **Energy & Fuels**, p. A-G, 2015.

EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In: **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. Bremen, Germany: Woodhead Publishing, 2016. p. 81–124.

FAHEEM, M. et al. Micro-XRD characterization of a single copper filled through-silicon via. **Materials Letters**, v. 161, p. 391–394, 2015.

FAN, T.; BUCKLEY, J. S. Acid Number Measurements Revisited. **Society of Petroleum Engineers**, n. February 2006, p. 22–26, 2007.

FANCHI, J. R.; CHRISTIANSEN, R. L. **Introduction to petroleum engineering**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2017.

FENG, J. et al. In-situ hydrothermal crystallization Mg(OH)₂ films on magnesium alloy AZ91 and their corrosion resistance properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 1, p. 322–329, 2013.

FLOWERS, P. et al. **Chemistry 2e**. Houston, Texas: OpenStax, 2019.

FÖLDEVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011.

FOPAH LELE, A. et al. Thermal decomposition kinetic of salt hydrates for heat storage systems. **Applied Energy**, v. 154, p. 447–458, 2015.

FUHR, B. et al. Applicability of Total Acid Number analysis to heavy oils and bitumens. **Energy & Fuels**, n. 70340, p. 1322–1324, 2007.

GABBOTT, P. (ED.). **Principles and applications of thermal analysis**. 1st. ed. Garsington Road, Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008.

GHOSH, S. et al. Study of phase equilibria in LiCl-KCl-PrCl₃ pseudo-ternary system. **Thermochimica Acta**, v. 653, n. November 2016, p. 16–26, 2017.

GONZALES, A. G.; HERRADOR, M. A.; ASUERO, A. G. The feasibility and accuracy of nonaqueous acid-base titration. **Microchemical Journal**, v. 44, p. 243–248, 1991.

GOUAL, L. Petroleum Asphaltenes. In: **Crude Oil Emulsions-Composition Stability and Characterization**. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. p. 2–42.

GRUBER, L. D. A. et al. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1423–1433, 2012.

GUZMÁN-OSORIO, F. J. et al. Alternative method for determining API degrees of petroleum in contaminated soil by FTIR. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, n. 1, p. 39–44, 2020.

HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. 8. ed. Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2010.

HARVEY, D. **Modern analytical chemistry**. Boston: The McGraw-Hill Companies Inc., 2000.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. 2nd. ed. Rexdale, Ontario: John Wiley & Sons, 1999.

HOLLINGBERYA, L. A.; HULLB, T. R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite - a Review. **Thermochimica Acta**, p. 1–11, 2010.

HUANG, H. et al. A dynamic biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe basin, NE China. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 299–316, 2004.

HUANG, N.; WANG, J. A TGA-FTIR study on the effect of CaCO₃ on the thermal degradation of EBA copolymer. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, n. 2, p. 124–130, 2009.

HUANG, Y. Q. et al. Structure, optical and electrical properties of CH₃NH₃SnI₃ single crystal. **Physica B: Condensed Matter**, v. 563, n. January, p. 107–112, 2019.

HUBER, W. **Titrations in nonaqueous solvents**. New York: Academic Press, 1967.

HULANICKI, A.; MAJ-ZURAWSKA, M.; GLAB, S. **Encyclopedia of analytical science**. 3. ed. [s.l.] Elsevier, 2005.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. [s.l.] Wiley, 2014.

- IZUTSU, K. **Electrochemistry in nonaqueous solutions**. [s.l.] Wiley-VCH, 2002.
- JIANG, J. et al. Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification. **Fuel**, v. 239, p. 559–572, 2019.
- JONES, D. S. J.; PUJADO, P. R. **Handbook of petroleum processing**. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2006.
- KHACHANI, M. et al. Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 615–624, 2014.
- KHAN, M. K. et al. Removal of naphthenic acids from high acid crude via esterification with methanol. **Fuel Processing Technology**, v. 165, p. 123–130, 2017.
- KIM, T.; OLEK, J. Effects of sample preparation and interpretation of thermogravimetric curves on calcium hydroxide in hydrated pastes and mortars. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, v. 2290, n. 1, p. 10–18, 2012.
- KROFTOVÁ, K. et al. Technology of preparation of barium and magnesium hydroxide nanodispersion and possibilities of their use in monument care. **Acta Polytechnica CTU Proceedings**, v. 21, p. 21–23, 2019.
- KURPASKA, L. Structural properties of zirconia – in-situ high temperature XRD characterization. **Journal of Molecular Structure**, v. 1163, p. 287–293, 2018.
- LENG, Y. Thermal Analysis. In: **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008. p. 301–331.
- LI, L. Y. et al. Corrosion resistance of glucose-induced hydrothermal calcium phosphate coating on pure magnesium. **Applied Surface Science**, v. 465, n. October, p. 1066–1077, 2019.
- LI, M. et al. Characterization of petroleum acids using combined FT-IR, FT-ICR-MS and GC-MS: Implications for the origin of high acidity oils in the Muglad Basin, Sudan. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 959–965, 2010.

LI, P. et al. Enhanced boron adsorption onto synthesized MgO nanosheets by ultrasonic method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 938–946, 2017.

LI, X. G. et al. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2534–S2538, 2013.

LIANG, Z. et al. Ion-triggered calcium hydroxide microcapsules for enhanced corrosion resistance of steel bars. **RSC Advances**, v. 8, n. 69, p. 39536–39544, 2018.

LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. [s.l.] CRC Press, 2005.

LINKE, W. F.; SEIDELL, A. **Solubilities of inorganic and organic Compounds**. 4. ed. New York: D. Van Nostrand Company, 1965.

LIU, T. et al. Synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method. **Materials Letters**, v. 64, n. 23, p. 2575–2577, 2010.

LUNGU, M. et al. **Nanoparticles' promises and risks**. New York: Springer, 2015.

MARTÍN, J.; RUIZ, D. B.; ASUERO, A. G. Determination of the end point in potentiometric titrations: Gran and Schwartz methods. **Journal of Laboratory Chemical Education**, v. 6, n. 4, p. 77–90, 2018.

MARTINS, L. L. et al. Estudo da acidez naftênica e potencial corrosivo de petróleos brasileiros por ESI(-) FT-ICR MS. v. 10, n. 3, 2018.

METROHM. **Metrosensor electrodes**, 2016. Disponível em: <http://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms_document&docid=1401620>

MOHAMMED, M. A.; SORBIE, K. S. Thermodynamic modelling of calcium naphthenate formation: Model predictions and experimental results. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, n. 1–3, p. 1–10, 2010.

MORIGAKI, M. K. et al. Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 607–612, 2010.

MURRAY, D. **TAN thermometric method evaluation**, 2014.

NASROLLAHZADEH, M. et al. Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications. In: **Interface Science and Technology**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2019. v. 28p. 199–322.

NBR 14448. **Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel — Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica**. [s.l.: s.n.].

NEGRIS, L. et al. Evaluation of models for predicting relative viscosity of ultrasound-assisted synthetic water-in-oil emulsions of Brazilian crude oil. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–13, 2019.

ORACZ, P. et al. IUPAC-NIST Solubility Data Series . 101 . Alcohols + Hydrocarbons + Water Part 3 . C1 – C3 Alcohols + Aromatic Hydrocarbons. v. 033103, n. July, 2016.

PARKER, R. J.; CHUNG, E. S. N. Acid numbers of Saskatchewan heavy oils. **The Journal of Canadian Petroleum Technology**, 1986.

PASBAN, A. A. et al. Acidity removal of Iranian heavy crude oils by nanofluid demulsifier: An experimental investigation. **NanoAnalysis**, v. 4, n. 1, p. 112–118, 2017.

PHANSI, P.; DANCHANA, K.; CERDÀ, V. Kinetic thermometric methods in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 316–325, 2017.

PILARSKA, A. et al. Functional polypropylene composites filled with ultra-fine magnesium hydroxide. **Open Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 161–171, 2015.

QING, W. Processing high TAN crude: Part I. **Petroleum Technology Quarterly**, v. 4, n. 1, p. 35–43, 2010.

QUIROGA-BECERRA, H. et al. A kinetic study of esterification of naphthenic acids from a Colombian heavy crude oil. **Ciencia, Tecnología y Futuro**, v. 4, n. 5, p. 21–31, 2012.

RAMIREZ-CORREDORES, M. M. Acidity in Crude Oils: Naphthenic Acids and Naphthenates. In: **The Science and Technology of Unconventional Oils Finding**

Refining Opportunities. 1. ed. London: Academic Press, 2017. p. 295–385.

RANA, B. S. et al. Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor. **Fuel**, v. 231, n. May, p. 271–280, 2018.

RATTENBURY, E. M. **Introductory titrimetric and gravimetric analysis**. 1. ed. London: Pergamon Press Ltd., 1966.

RIVERA-BARRERA, D.; RUEDA-CHACÓN, H.; V, D. M. Talanta Prediction of the total acid number (TAN) of colombian crude oils via ATR – FTIR spectroscopy and chemometric methods. **Talanta**, v. 206, n. May 2019, p. 1–11, 2020.

ROBAINA, N. F. et al. Determination of chloride in Brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking. **Journal of Chromatography A** jo, v. 1458, p. 112–117, 2016.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C. et al. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. **American Mineralogist**, v. 94, n. 4, p. 578–593, 2009.

ROSÉS, M. Ionic equilibria in non-aqueous solvents Part 1. General equations for calculation of pH, dissociation constants and reference potentials from potentiometric data. **Analytica Chimica Acta**, v. 276, n. 1, p. 211–221, 1993.

ROWE, M. C.; BREWER, B. J. AMORPH: A statistical program for characterizing amorphous materials by X-ray diffraction. **Computer and Geosciences**, v. 120, p. 21–31, 2018.

SAAB, J. et al. Quantitative extraction procedure of naphthenic acids contained in crude oils. Characterization with different spectroscopic methods. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 8, p. 525–531, 2005.

SCHLÖGL, R. X-ray diffraction. A Basic tool for characterization of solid catalysts in the working state. In: **Advances in Catalysis**. [s.l.] Elsevier Inc., 2009. v. 52p. 273–338.

SHAFIU KAMBA, A. et al. In vitro ultrastructural changes of MCF-7 for metastasise bone cancer and induction of apoptosis via mitochondrial cytochrome C released by

CaCO₃/Dox nanocrystals. **BioMed Research International**, 2014.

SKARTLIEN, R.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. DPD molecular simulations of asphaltene adsorption on hydrophilic substrates: effects of polar groups and solubility. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 866–883, 2016.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. [s.l.] Thomson, 2005.

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. **British Corrosion Journal**, v. 34, n. 2, p. 125–131, 1999.

SOUZA, M. D. O. et al. Evaluation and determination of chloride in crude oil based on the counterions Na, Ca, Mg, Sr and Fe, quantified via ICP-OES in the crude oil aqueous extract. **Fuel**, v. 154, p. 181–187, 2015.

SPEIGHT, J. Naphthenic acids in petroleum. In: **High Acid Crudes**. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2014a. p. 1–29.

SPEIGHT, J. G. **High acid crudes**. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2014b.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014c.

STIRLING, V. M. **Dictionary of inorganic compounds**. 1. ed. [s.l.] Chapman and Hall/CRC, 1992.

SUNDMAN, O. et al. Study of the aqueous chemical interactions between a synthetic tetra-acid and divalent cations as a model for the formation of metal naphthenate deposits. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 11, p. 6054–6060, 2010.

TERRA, L. A. et al. Petroleomics by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry coupled to partial least squares with variable selection methods: prediction of the total acid number of crude oils. **Royal Society of Chemistry**, p. 4908–4916, 2014.

TIRJOO, A. et al. Molecular dynamics simulation of the effect of ions in water on the asphaltene aggregation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 40–48, 2019.

TITUS, D.; SAMUEL, E. J. J.; ROOPAN, S. M. Nanoparticle characterization techniques. In: **Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

TOZZI, F. C. et al. Improving the physicochemical properties of Brazilian onshore and offshore crude oils using the production of blends. **Fuel**, v. 159, p. 607–613, 2015.

WATSON, J. S. et al. Formation of carboxylic acids during aerobic biodegradation of crude oil and evidence of microbial oxidation of hopanes. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 1153–1169, 2002.

WERLE, A. P.; KAZMIERCZAK, C. DE S.; KULAKOWSKI, M. P. Carbonatação em concretos com agregados reciclados de concreto. **Ambiente Construído**, v. 11, n. 2, p. 213–228, 2011.

WOLD, K. Addressing corrosion challenges in refineries. p. 87–89, 2016.

WU, W. et al. Corrosion resistance of dodecanethiol-modified magnesium hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy. **Applied Physics A**, v. 126, n. 1, p. 1–11, 2020.

XIE, N.; DANG, Y.; SHI, X. New insights into how $MgCl_2$ deteriorates Portland cement concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 120, p. 244–255, 2019.

ZAFAR, F. et al. Total Acid Number reduction of naphthenic acid using subcritical Methanol and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Octylsulfate. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1074–1080, 2016.

ZHANG, T. et al. Enhanced arsenic removal from water and easy handling of the precipitate sludge by using $FeSO_4$ with $CaCO_3$ to $Ca(OH)_2$. **Chemosphere**, v. 231, p. 134–139, 2019.