

Acidez total em petróleo: uma análise Bibliométrica

Total acidity in petroleum: A Bibliometric analysis

Acidez total en petróleo: un análisis Bibliométrico

Hayane Amorim Fernandes

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: hayanea.fernandes@gmail.com

Rodrigo Randow de Freitas

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0170-6892>

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: rodrigo.r.freitas@ufes.br

Daniel da Cunha Ribeiro

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: daniel.ribeiro@ufes.br

Maristela de Araújo Vicente

E-mail: maristelavicente@gmail.com

Maria de Fatima Pereira dos Santos

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: maria.f.santos@ufes.br

Recebido: 10/07/2018 – Aceito: 20/08/2018

Resumo

O declínio de reservas convencionais de petróleo tem levado a exploração de óleos ácidos. Porém, seus componentes ácidos são de grande preocupação para a indústria, devido sua corrosividade e valor de mercado depreciado. O índice internacionalmente aceito que determina a acidez no óleo cru é o número de acidez total (NAT), entretanto possui confiabilidade questionada. Assim, o presente estudo teve como objetivo principal realizar uma revisão bibliométrica sobre o tema, de forma a mapear literatura pertinente e averiguar quais são os estudos, países e autores com maior relevância científica e academicamente. A base de dados utilizada para revisão bibliométrica foi a *Web of Science*[®] (WoS). A partir dos resultados de pesquisa, foi construído um banco de artigos, observando-se um grande número de publicações sobre caracterização de ácidos naftênicos, determinação da acidez e extração de compostos ácidos do petróleo. Isso evidencia a relevância da pesquisa sobre petróleos

ácidos, além disso, a frequente tentativa de propor novos métodos para sua determinação indica que ainda há campo de pesquisa a ser explorado.

Palavras-chave: Petróleo; NAT; Ácidos Naftênicos; *Web of Science*.

Abstract

The decline of conventional oil reserves leads to the exploitation of acid crudes. However, its acid components are of great concern to the industry due to its corrosivity and depreciated market value. The internationally accepted index that determines the acidity in crude oils is the total acid number (TAN), however, its reliability is questioned. In order to find out the most important papers and countries in this research field, a bibliometric analysis on petroleum acidity is presented. The database used for the bibliometric analysis was the Web of Science® (WoS). From the research results, a database of articles was built, and a great number of publications on characterization of naphthenic acids, determination of acidity and extraction of acidic compounds from petroleum was discovered. This indicates the relevance of the research on acid crudes, in addition, the frequent attempt to introduce new methods for its determination indicates that there is still a field of research to be explored.

Keywords: Acidity; Petroleum; TAN; Naphthenic Acids; Web of Science.

Resumen

El declive de reservas convencionales de petróleo ha llevado a la exploración de aceites ácidos. Sin embargo, sus componentes ácidos son de gran preocupación para la industria, debido a su corrosividad y valor de mercado depreciado. El índice internacionalmente aceptado que determina la acidez en el crudo es el número de acidez total (NAT), sin embargo, tiene confiabilidad cuestionada. Así, el presente estudio tuvo como objetivo principal realizar una revisión bibliométrica sobre el tema, de forma a mapear literatura pertinente y averiguar cuáles son los estudios, países y autores con mayor relevancia científica y académicamente. La base de datos utilizada para la revisión bibliométrica fue la Web of Science® (WoS). A partir de los resultados de investigación, se construyó un banco de artículos, observándose un gran número de publicaciones sobre caracterización de ácidos naftênicos, determinación de la acidez y extracción de compuestos ácidos del petróleo. Esto evidencia la relevancia de la investigación sobre los ácidos grasos, además, el frecuente intento de proponer nuevos métodos para su determinación indica que todavía hay campo de investigación a ser explorado.

Palabras clave: Petróleo; NAT; Ácidos Naftênicos; Web of Science.

1. Introdução

O declínio de reservas convencionais de petróleo tem levado a exploração de óleos

pesados, com baixo grau API e dentro desse grupo, encontram-se os óleos ácidos (ARLA *et al.*, 2007). Os seus componentes são de grande preocupação para a indústria, devido a corrosividade (SHI *et al.*, 2010). Além disso, sua acidez afeta sua valoração, já que possuem valor de mercado inferior ao óleo cru convencional (KHAN *et al.*, 2017).

O índice internacionalmente aceito, que determina a acidez no óleo cru, é o número de acidez total (NAT), que são os miligramas de KOH necessárias para neutralizar a acidez em um grama de óleo (ASTM D-664). O NAT tem sido frequentemente usado para tentar quantificar a presença de ácidos naftênicos, porque acredita-se que estes sejam os responsáveis principais pela acidez (BARROW *et al.*, 2003) e corrosividade do óleo (BARROW *et al.*, 2009).

Óleos com NAT maior que 0,5 mg de KOH/g podem causar problemas de corrosão severa nas operações de refino (SHI *et al.*, 2010). Entretanto, argumenta-se que o valor de NAT não é diretamente relacionado à corrosividade (BARROW *et al.*, 2003), sendo que este depende do tamanho e estrutura dos ácidos naftênicos e interações destes com outros componentes presentes no óleo (DIAS *et al.*, 2015). Além disso, sua confiabilidade é questionada já que o método está sujeito à interferência de fenóis, sais hidrolisáveis, presença de bolhas de água e gás e outras substâncias. Por exemplo, amostras com sedimentos e teor de água acima de 1,0% v/v sofrem interferência devido à presença de sais, se a desidratação apropriada do óleo não for realizada antes da análise (BARBOSA *et al.*, 2016).

Considerando que a produção de petróleos ácidos tem se tornado mais comum devido à exploração de reservas não convencionais, a relevância dos ácidos naftênicos na acidez e as controvérsias em relação à efetividade do método de medição internacionalmente aceito (ASTM D-664), torna-se imprescindível proceder um levantamento das pesquisas científicas publicadas sobre o tema, de forma a averiguar quais são os estudos e autores que mais se destacam, além de se apontar um panorama quanto ao ritmo e avanços tecnológicas na área.

Para isso, destaca-se uma ferramenta útil para mapear a literatura em torno de um campo de pesquisa, e que tem sido muito usada atualmente, a bibliometria. Esta utiliza análises e estatísticas quantitativas e qualitativas para descrever padrões de distribuição de artigos dentro de um determinado tópico, campo, instituição e país (FU *et al.*, 2013). Dessa maneira, este estudo tem como objetivo principal realizar uma revisão bibliométrica sobre a acidez no petróleo e os métodos utilizados para sua determinação, como norteador para pesquisas futuras e análise do estado da arte quanto ao tema.

2. Metodologia

2.1 Base de Dados

De acordo com o *Journal Citation Report (JCR)*, no ano de 2017 a *Web of Science*[®] (WOS) indexou 11.459 jornais com citações sobre 263 disciplinas científicas, evidenciando assim a abrangência da base utilizada nesse estudo. Além disso, a WOS possui opções de análise de citações mais detalhados quando comparados a outras bases de busca (FALAGAS *et al.*, 2008).

2.2 Análise Bibliométrica e seleção de referencial teórico

Uma consulta de caráter exploratório foi realizada utilizando os termos “*naphthenic acid*” OR “*naphthenic acids*” (“ácidos naftênicos” ou “ácido naftênico”), “*crude oil*” OR “*petroleum*” (“óleo cru” ou “petróleo”) (etapa 1), de forma a incluir apenas estudos relacionados a indústria de petróleo e gás. Sendo que, delimitou-se a escala temporal utilizando a base de dados entre 1945 a 2018 e apenas documentos do tipo “artigo”.

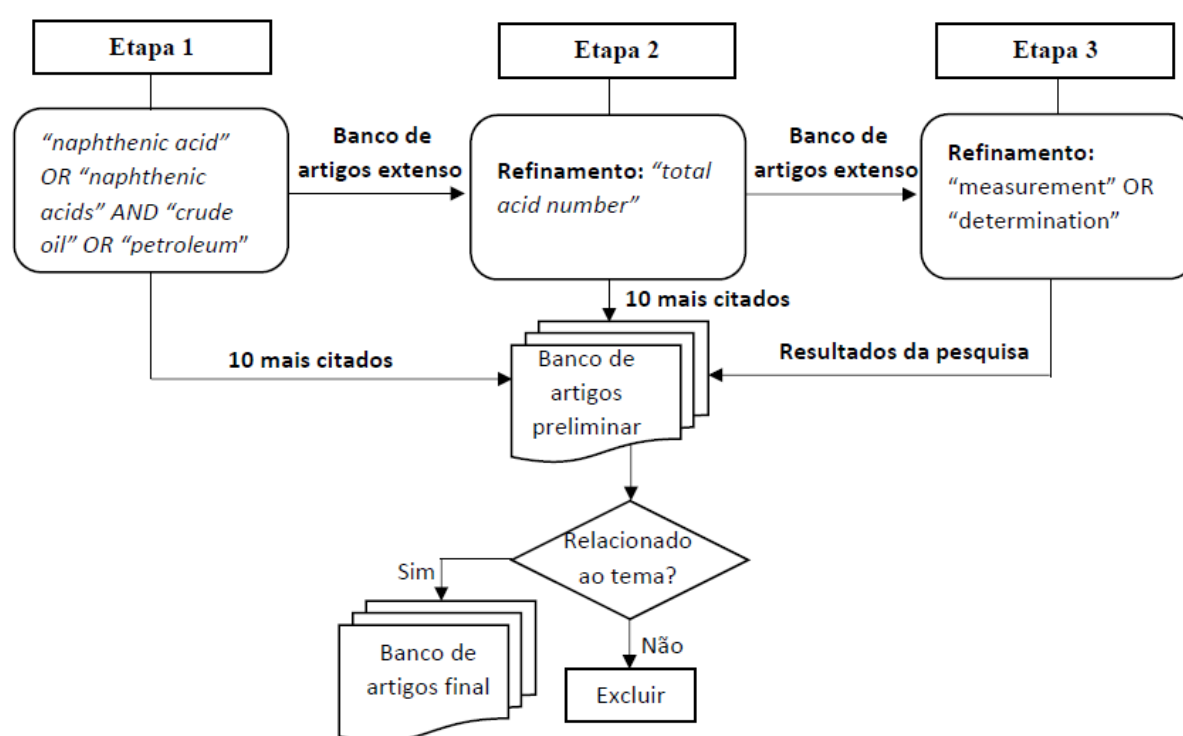
Através do relatório de citações, disponibilizado na base *Web of Science*[®], foram construídos gráficos expondo a quantidade de citações por ano e de publicações por país. Utilizando o software *CiteSpace*[®], foram construídas redes de países e autores mais citados de forma a analisar quais obtiveram destaque no campo de pesquisa e as relações entre eles.

Após análise exploratória dos dados, buscou-se construir um banco de artigos contendo os estudos mais relevantes sobre a determinação de acidez em petróleo. Foi estabelecido arbitrariamente pelos autores que o número máximo de artigos selecionados fosse igual a 30. Sendo que, para atender este critério, a pesquisa foi refinada, considerando apenas artigos publicados a partir do ano 2000 e em seguida escolhidos 10 artigos com maior média de citações por ano. O critério de média de citações por ano foi escolhido ao invés do número de citações de cada artigo de forma a não favorecer artigos publicados a mais tempo.

Também, visto que a acidez em óleo cru é mensurada a partir do número de acidez total (MEREDITH; KELLAND; JONES, 2000) e com o objetivo de limitar a quantidade de trabalhos encontrados, a palavra-chave “*total acid number*” (“número de acidez total”) (etapa 2) foi inserida na pesquisa. De forma similar, os dez artigos com maior média de citações anual foram coletados.

Por fim, a busca foi ainda mais refinada utilizando as palavras-chave “*measurement*” OR “*determination*” (“medição” ou “determinação”) (etapa 3). Após a seleção dos artigos, retornados nas três etapas de refinamento expostas, foi feita uma leitura preliminar do título e o resumo de cada artigo e aqueles que não faziam parte do âmbito da pesquisa foram excluídos. O restante, foi utilizado para compor o referencial teórico final desta pesquisa e são descritos na seção posterior. Os passos utilizados para seleção dos artigos, compondo o dito referencial teórico final, estão resumidos no fluxograma mostrado abaixo na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma do processo da estratégia de seleção de artigos.



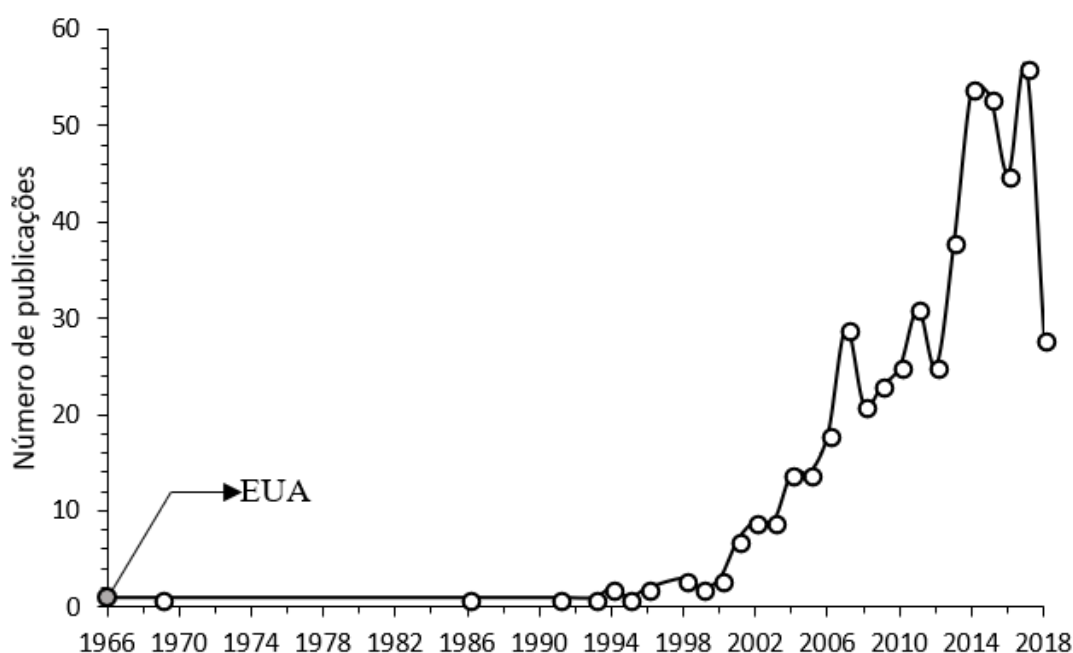
Fonte: Autores

A partir da análise e observação da Figura 1, espera-se que o leitor seja capaz de reproduzir as etapas de busca realizadas neste trabalho e como consequência obter o referencial teórico exposto. Assim como, a apresentação deste fluxograma busca auxiliar novos autores na construção de análises bibliométricas sobre outros temas de pesquisa.

3. Resultados e Discussão

A partir da pesquisa realizada na base *Web of Science*[®] utilizando as palavras-chave (“*Naphthenic acid*” ou “*Naphthenic acids*”) e (“*petroleum*” ou “*crude oil*”), 517 artigos foram encontrados (Figura 2).

Figura 2 – Número de publicações por ano contendo o termo de busca (“*Naphthenic acid*” ou “*Naphthenic acids*”) e (“*petroleum*” ou “*crude oil*”) na base de dados *Web of Science*.



Ao analisar o gráfico de número de publicações (Figura 2) é possível observar que os Estados Unidos (EUA) são os precursores na área de pesquisa de acidez naftênica, artigo cujo título foi *Determination of Naphthenic Acids in Preparations and Products from Petroleum Refining* e publicado na revista *Industrial Laboratory* pelos autores Goryaev, Shabalin, Piotrovs e Artamono.

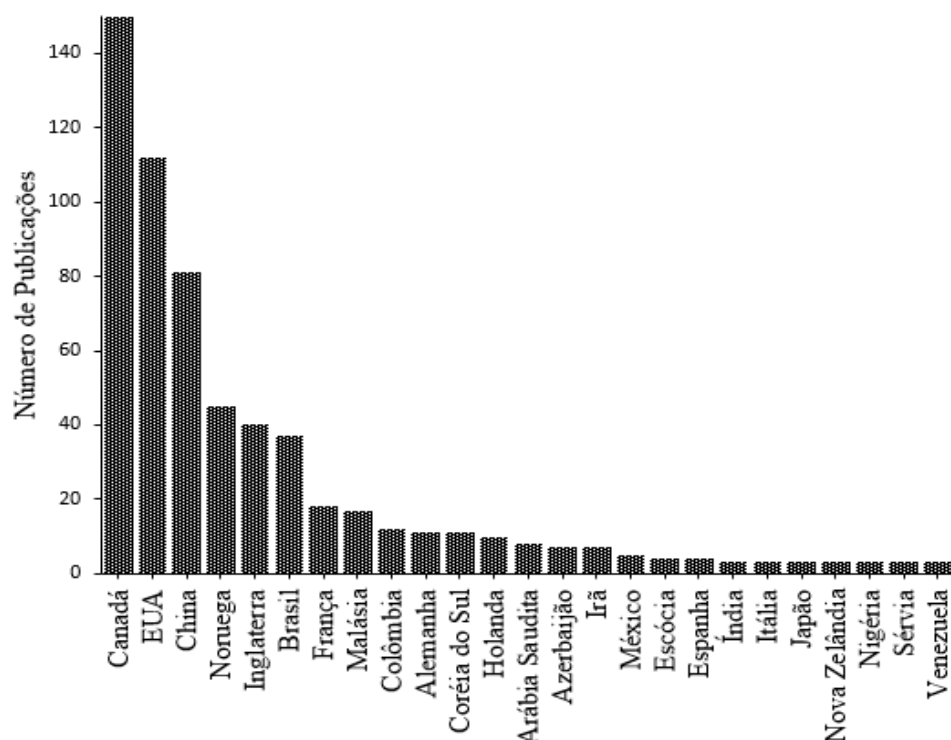
Após o primeiro artigo, até meados do ano 2000, poucos trabalhos foram publicados, apenas 3% da quantidade total de artigos publicados sobre o tema. De acordo com Grewer *et al.*, (2010) diversos fatores contribuíram para a expansão no número de publicações a partir de 2000, entre eles está o surgimento de novos métodos analíticos, permitindo assim a avaliação e estimativa da presença de ácidos naftênicos. Além disso, a notada expansão constante também pode estar ligada ao declínio de reservas de petróleo convencionais, tornando necessária a exploração de reservas não convencionais, que contem elevada concentração de ácidos naftênicos (GREWER *et al.*, 2010).

Importante também mencionar que o declínio acentuado no número de trabalhos publicados no ano de 2018, apresentado na figura 2, somente aponta em direção a data de desenvolvimento deste estudo (meados de 2018), não podendo ser avaliado como um ponto real de declínio. Apesar do número de artigos publicados em 2018 não estar completo, este

ano não foi excluído do espaço temporal total da pesquisa de forma a manter no escopo da pesquisa trabalhos relevantes que possam ter sido publicados no ano atual.

Quando a análise procura definir local de publicação (país), como mostrado na Figura 3 abaixo, observa-se um crescimento constante no número de publicações sobre ácidos naftênicos, com diversos países mostrando interesse sobre o tema. É possível notar os 25 países que mais publicaram sobre ácidos naftênicos a partir do ano 2000.

Figura 3 – Evolução do Número de publicações por país com o tema acidez naftênica.

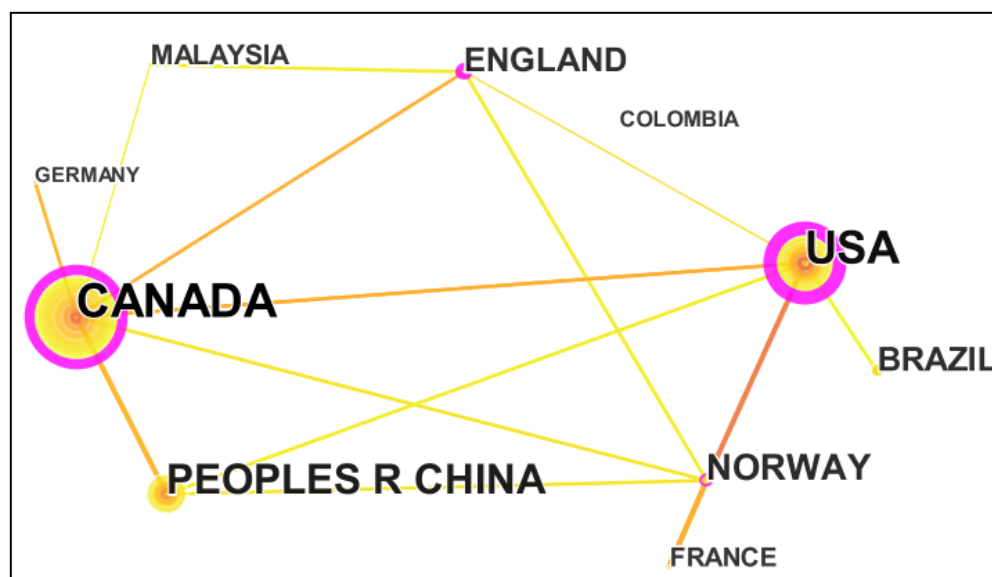


Um dos possíveis motivos para o grande número de publicações no Canadá é a presença no país da segunda maior reserva de petróleo no mundo – areias betuminosas do Athabasca (BARROW *et al.*, 2010). Essa reserva contém o betume, um petróleo altamente biodegradado e viscoso (GREWER *et al.*, 2010) e entre os constituintes naturais do betume estão os ácidos naftênicos (HEADLEY; MCMARTIN, 2004), motivo de grande preocupação devido a sua corrosividade e toxicidade (BARROW *et al.*, 2010).

O segundo e terceiro país que mais publicam sobre o tema são os EUA e China, sendo que o esforço em pesquisa envolvendo a área de petróleo nestes dois países pode ser explicado pela considerável demanda por petróleo. De acordo com a Administração de Informações sobre Energia dos EUA (AIE, 2018), ambos países são os que mais consomem petróleo no mundo.

De forma a analisar a relevância e conexões entre os países que possuem maior número de publicações sobre o tema, utilizando o software *CiteSpace*, foi construída uma rede dos dez países que mais publicam sobre acidez naftênica em petróleo (Figura 4). Na figura, as cores representam o ano de publicação e estabelecimento da conexão entre autores e/ou instituições; sendo que as cores escuras (próximas ao azul marinho) indicam relações mais antigas e cores claras (próximas ao amarelo) indicam relacionamentos recentes. Nesta rede de autores, o tamanho dos nós representa a quantidade de artigos publicados em cada país e a cor rosa na parte externa destes indicam os países com maior centralidade. O relacionamento entre países foi representado por linhas e a intensidade do relacionamento entre eles foi caracterizada pela espessura de cada linha.

Figura 4 – Rede dos países que mais publicam sobre a presença de ácidos naftênicos no petróleo

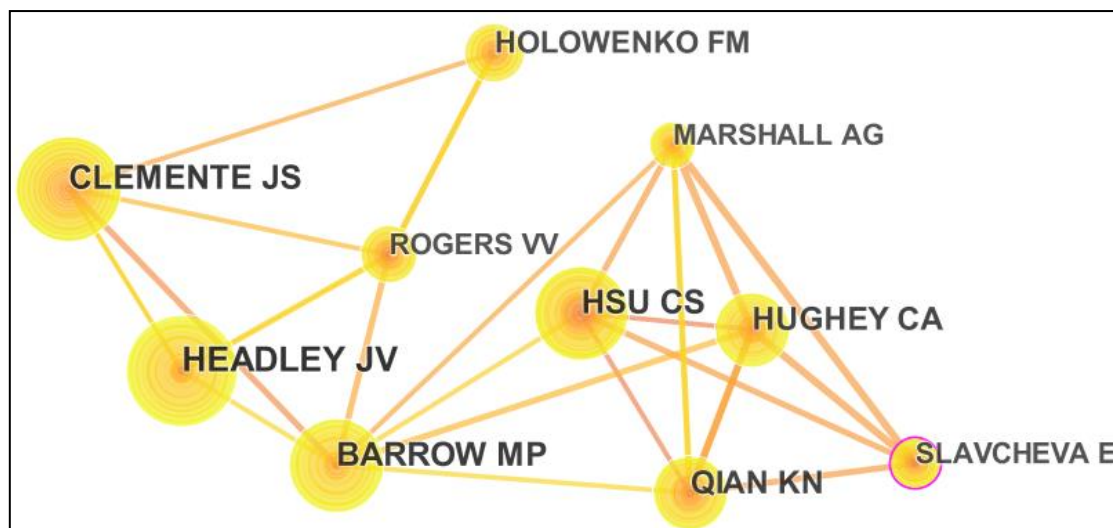


Observa-se que o Canadá foi o país com maior número de conexões (6 conexões com outros países). Nota-se também que o país possui ligação mais forte com a China, indicando a existência de parcerias entre autores ou instituições. O segundo país com maior número de conexões é os Estados Unidos (5 conexões), possuindo ligação mais forte com a Noruega. Países como Alemanha, Brasil e França possuem apenas uma ligação.

A partir da análise cores na rede, percebe-se que as ligações são relativamente recentes. A mais antiga ocorre entre a Noruega e EUA (2000) e analisando a extremidade rosa nos nós da rede é possível perceber que EUA é o país que possui maior centralidade (0,68). O segundo e terceiro país com maior centralidade são Canadá e Inglaterra com centralidade 0,50 e 0,35, respectivamente.

Outra análise realizada foi de centralidade e conexão entre os 10 autores mais citados (Figura 5). De forma similar à rede apresentada anteriormente (Figura 4), a intensidade do relacionamento entre autores foi indicada pela espessura da linha de ligação entre eles; a centralidade foi apresentada pela espessura da extremidade rosa em cada nó e o número de citações foi retratado através tamanho de cada nó.

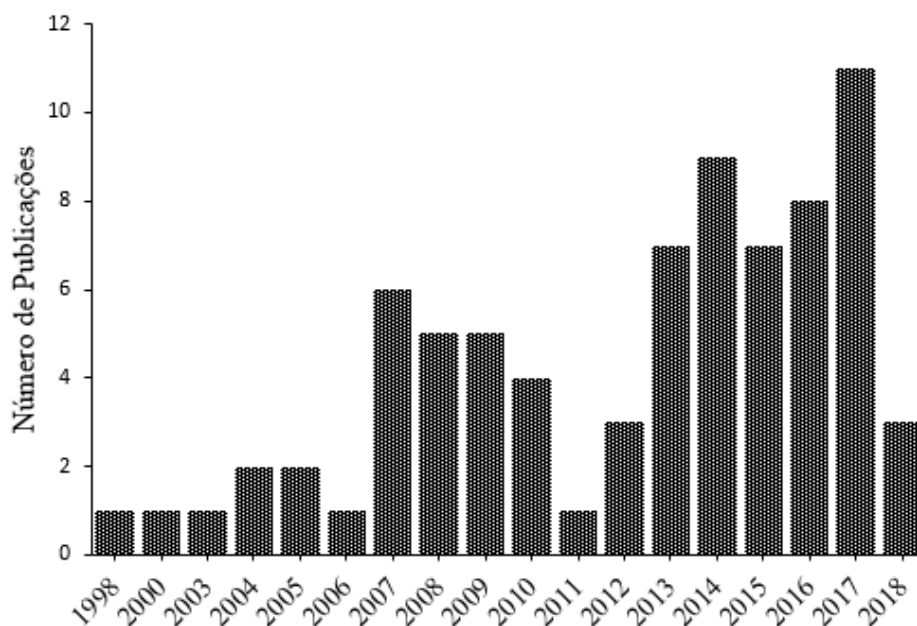
Figura 5 – Rede dos autores que mais publicam sobre a presença de ácidos naftênicos no petróleo.



Observa-se que na rede de autores (Figura 5) o autor com maior número de conexões foi Barrow M.P., 7 relacionamentos com outros autores. O autor com maior centralidade foi Slavcheva E. (0,13). Deduz-se assim que as conexões entre os autores possuem relativamente a mesma idade, fato confirmado através do *CiteSpace*, tendo todas as ligações apresentadas na Figura 5 estabelecidas entre 2001 e 2005.

Como descrito anteriormente na metodologia, e a partir do número extenso de artigos retornados na busca na etapa 1, a pesquisa foi refinada adicionando a palavra-chave “*total acid number*” (número de acidez total). Com isso, 77 artigos foram encontrados, sendo o primeiro artigo publicado em 1998 por Turnbull, Slavcheva e Shone, na revista *Corrosion* (EUA). Através desses dados obtidos, gerou-se um gráfico apresentando a quantidade de artigos publicados por ano (Figura 6).

Figura 6 –Evolução do número de publicações por ano adicionando o termo de busca “total acid number” na base de dados *Web of Science*.

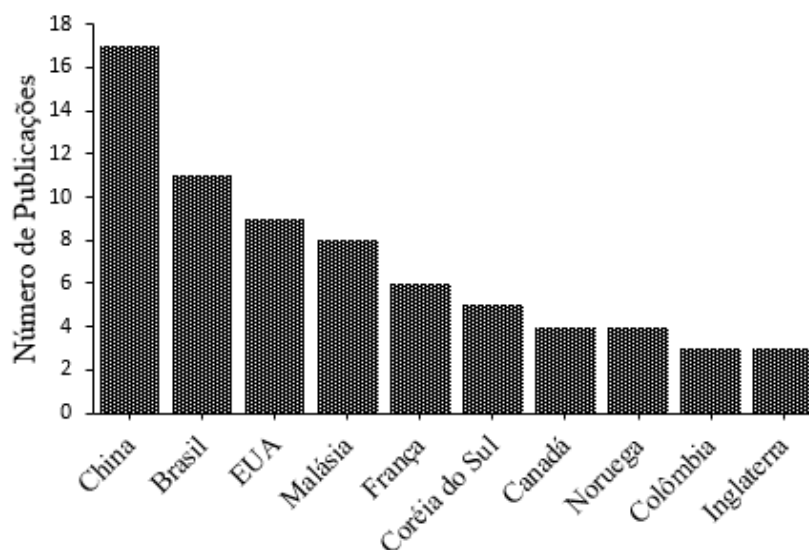


Nota-se uma não padronização no aumento na quantidade de artigos publicados ao longo do tempo, diferentemente como observado anteriormente na Figura 2. O número de trabalhos publicados até 2006 foi limitado, observando-se que apenas 8% das publicações foram realizadas entre 1998 e 2006 (Não foram publicados artigos nos anos de 1999, 2001 e 2002).

Mais uma vez, observa-se um ponto de declínio no ano de 2018 (data em que esta pesquisa foi realizada), não sendo possível verificar se 2018 foi um ponto real de redução. Entretanto, observa-se que até a data de realização da pesquisa (junho de 2018) foram publicados apenas 28% da quantidade de artigos do ano anterior, indicando que, possivelmente, a quantidade total de artigos publicados em 2018 será inferior à quantidade de artigos publicados em 2017.

Já Figura 7, está disposta a quantidade de artigos publicados por cada país, percebendo-se que o país que tem mais publicações sobre o tema é a China. Este seguido pelo Brasil e EUA. A China é o país mais populoso do mundo (*World Bank Group – WBG, 2018*) e possui uma economia crescendo rapidamente, o que tem levado ao aumento na demanda energética do país (AIE, 2015).

Figura 7 –Evolução do número de publicações por país adicionando o termo de busca “total acid number” na base de dados *Web of Science*.

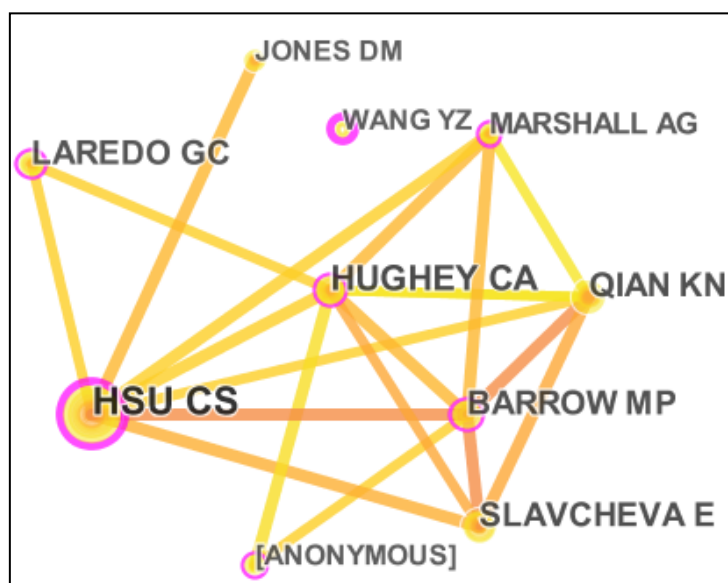


A fim de atender seu crescimento contínuo por energia, a China tem expandido sua capacidade de refino de petróleo (AIE, 2015). Segundo a *China National Petroleum Corporation* (CNPC), a capacidade de refino chinesa é responsável por 14,5% da capacidade de refino mundial (CNPC, 2015). Sabendo que ácidos naftênicos em processos de refino são corrosivos em altas temperaturas e podem causar problemas operacionais (SHI *et al.*, 2010), o interesse no estudo destes compostos tem crescido por parte de pesquisadores e instituições chinesas.

Verifica-se também que o Brasil ocupa uma posição de destaque nas publicações mundiais sobre a acidez de petróleo. Uma grande parcela das descobertas brasileiras de reservas petróleo tem sido de reservatório de óleos pesados com elevada acidez total (FORTUNY *et al.*, 2008), justificando o interesse brasileiro nesses estudos.

Na Figura 8, apresentada abaixo, está disposta a rede dos dez autores mais citados após a inserção do termo de pesquisa “total acid number”. Nota-se que o autor que possui maior número de conexões foi Hsu C.S (7 conexões). Os autores com maior centralidade, logo maior importância na rede são Hsu C.S e Wang Y.Z., possuindo a mesma centralidade (0,21). O terceiro autor com maior centralidade foi Laredo G.C. que possui centralidade de 0,14. Através da análise de cores das ligações na rede percebe-se que as conexões mais antigas são entre Barrow M.P e Hsu C.S, Barrow M.P e Qian K.N. e entre Qian K.N. e Slavcheva E.

Figura 8 –Rede de autores que mais publicam sobre o tema, após adição termo de busca “total acid number” na base de dados *Web of Science*.



Como descrito na metodologia, após adicionar a palavra-chave “total acid number”, o número de resultados continuou extenso. Assim, a pesquisa foi aprimorada de forma a reduzir a quantidade de artigos publicados; os termos “measurement” (medida) e “determination” (determinação) foram adicionados. Após esse refinamento, a quantidade de artigos retornada pela busca foi igual a 12 (Tabela 1).

Tabela 1. Trabalhos relacionados como referencial teórico, ordenados de forma decrescente por média de citações por ano.

Título	Autores	Média Citações
Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: What is being measured?	Grewer <i>et al.</i> , (2010)	23,00
Resolution and Identification of Elemental Compositions for More than 3000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High-Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry	Qian <i>et al.</i> , (2001)	14,17
Athabasca Oil Sands Process Water: Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion	Barrow <i>et al.</i> , (2010)	12,89

Cyclotron Resonance Mass Spectrometry		
A Review of the Occurrence and Fate of Naphthenic Acids in Aquatic Environments	Headley e McMartin (2004)	12,13
Steroid Aromatic 'Naphthenic Acids' in Oil Sands Process-Affected Water: Structural Comparisons with Environmental Estrogens	Rowland <i>et al.</i> , (2011)	11,38
Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry	Hughey <i>et al.</i> , (2002)	10,41
Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS)	Colati <i>et al.</i> , (2013)	8,50
Distribution of Acids and Neutral Nitrogen Compounds in a Chinese Crude Oil and Its Fractions: Characterized by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry	Shi <i>et al.</i> , (2010)	7,56
Determination of the Nature of Naphthenic Acids Present in Crude Oils Using Nanospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: The Continued Battle Against Corrosion	Barrow <i>et al.</i> , (2003)	6,88
Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition	Meredith, Kelland e Jones (2000)	6,63
Data Visualization for the Characterization of Naphthenic Acids within Petroleum Samples	Barrow <i>et al.</i> , (2009)	6,00
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	Terra <i>et al.</i> , (2014)	5,20
Characterization of Acidic Species in Athabasca Bitumen and Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil by	Smith <i>et al.</i> , (2008)	4,55

Negative-Ion ESI FT-ICR MS with and without Acid-Ion Exchange Resin Prefractionation		
Predictive Petroleomics: Measurement of the Total Acid Number by Electrospray Fourier Transform Mass Spectrometry and Chemometric Analysis	Vaz <i>et al.</i> , (2013)	4,50
Evidencing the crude oil corrosion by Raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry	Dias <i>et al.</i> , (2015)	4,50
Measurement of Total Acid Number (TAN) and TAN Boiling Point Distribution in Petroleum Products by Electrospray Ionization Mass Spectrometry	Qian <i>et al.</i> , (2008)	3,18
Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and Sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs	Barbosa <i>et al.</i> , (2016)	3,00
Quantitative Extraction Procedure of Naphthenic Acids Contained in Crude Oils. Characterization with Different Spectroscopic Methods	Saab <i>et al.</i> , (2005)	1,79
Determination of Naphthenic Acid Number in Petroleum Crude Oils and Their Fractions by Mid-FTIR Spectroscopy	Chakravarthy <i>et al.</i> , (2016)	1,33
A Kinetic Study of Esterification of Naphthenic Acids from a Colombian Heavy Crude Oil	Quiroga-Becerra <i>et al.</i> , (2012)	1,00
Simultaneous and rapid asphaltene and TAN determination for heavy petroleum using an H-cell	Alabi <i>et al.</i> , (2014)	0,60
Determination of Naphthenic Acids Concentration and Total Acidity and Investigation of the Impact of Their Nanoemulsions Structure on the Design of Oil Refinery	Vahid <i>et al.</i> , (2016)	0,00

Greuer *et al.*, (2010) utilizaram a técnica Espectrometria de Massas com Ionização por eletrospray e Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (ESI-FT-ICR MS) para caracterizar extratos ácidos de amostra de água residual geradas durante a produção de areias betuminosas. A partir das medições feitas pelos autores, estes afirmaram que apesar

de as análises utilizando o método ESI-FT-ICR MS terem fornecido informações valiosas sobre os compostos ácidos tóxicos presentes em resíduos de produção de betume e fontes de água no Canadá, este método provavelmente não se tornará um método padrão para monitorar a presença desses ácidos em água afetada pelo processo produtivo de areias betuminosas devido ao seu custo elevado.

Qian *et al.*, (2001) utilizaram ionização por *electrospray* (ESI) negativa, juntamente com espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS) para caracterização de um petróleo pesado produzido na América do Sul. Através dos dados obtidos, os autores concluíram que usando condições de íon negativo foi possível ionizar seletivamente hidrocarbonetos ácidos sem interferir na matriz de hidrocarbonetos.

Barrow *et al.*, (2010) utilizaram tanto fotoionização à pressão atmosférica (APPI) quanto ESI nos modos negativo e positivos acoplado a FT-ICR MS para análise de amostras de água residual usada no processo de extração das areias betuminosas do Athabasca. Após análise, os autores concluíram que foi possível identificar um número maior de componentes APPI foi utilizado no modo positivo.

Headley e McMartin (2004) apresentam uma revisão sobre degradação microbiológica, e propriedades NA em ambientes aquáticos, bem como informações sobre origem dos ácidos naftênicos e métodos analíticos para quantificação de NA em amostras aquosas. Após revisão, os autores afirmam que é necessário trabalho adicional na área de técnicas analíticas para que a identificação de compostos de NA possa ser ampliada.

Rowland *et al.*, (2011) empregaram cromatografia gasosa bidimensional abrangente e espectroscopia de massa (GCxGC-MS) para identificar compostos ácidos aromáticos em extratos ácidos de amostras de água afetada pelo processo produtivo de areias betuminosas. A partir das análises, os autores identificaram que os compostos ácidos aromáticos provenientes dos extratos ácidos foram encontrados principalmente em frações com alto ponto de ebulição.

Hughey *et al.*, (2002) apresentam a ionização seletiva, resolução e identificação de compostos NOS (Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre) ácidos em três óleos brutos de diferentes origens geoquímicas por ESI-FT-ICR MS. No trabalho foi mostrado que moléculas de ácido fraco, tais como compostos de nitrogênio neutro, bem como ácidos de petróleo podem ser seletivamente ionizados por ESI negativo.

Colati *et al.*, (2013) submeteram duas amostras de óleo cru ácido (NAT = 4,95 e 3,19 mg KOH/g, respectivamente) a um processo de extração líquido / líquido com soluções alcalinas com pH de 7, 10 e 14 respectivamente, de forma a produzir frações ácidas e

amostras de óleo residual. Com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de extração líquido / líquido na redução de NAT, as frações ácidas e amostras de óleo residual foram analisadas usando ESI negativo FT-ICR MS e Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Verificou-se que o processo de extração em solução alcalina a pH 14 foi mais eficiente para ambas amostras de óleo cru, apresentando reduções no NAT de 92% e 85%, respectivamente.

Shi *et al.* (2010) caracterizaram compostos em um óleo cru chinês, suas frações destiladas, e os resíduos de destilação usando ESI FT-ICR MS negativo de forma a obter composições moleculares detalhadas de ácidos e compostos nitrogenados neutros. Utilizando os resultados obtidos, os autores estabeleceram uma correlação entre a composição do óleo e o aumento do ponto de ebulição. Os autores concluíram que é difícil obter um espectro de massa FT-ICR MS adequado para espécies ácidas em frações destiladas abaixo de 250° C e que a distribuição de compostos ácidos em números de carbono mais elevados aumentou gradualmente com o ponto de ebulição da fração de óleo.

Barrow *et al.*, (2003) analisaram duas amostras de óleo cru usando FT-ICR MS acoplada com ionização por *nanospray* no modo negativo para determinar a presença de diferentes espécies de ácido naftênico. De acordo com os autores, o acoplamento de FT-ICR MS com ionização por *nanospray* permitiu a aquisição de espectros de menor complexidade.

Meredith, Kelland e Jones (2000) investigaram a influência da fração dos ácidos carboxílicos (incluindo NA) na acidez do óleo. Os autores compararam o valor do NAT de diversas amostras de óleo cru não degradado e biodegradado, juntamente com análise de suas frações separadas de ácido carboxílico. Investigou-se a relação entre o valor de NAT e fração de ácido carboxílico, juntamente com teor de enxofre e extensão de biodegradação nas amostras de óleo. Os autores concluíram que os ácidos carboxílicos são um grupo importante de compostos responsáveis pelos altos valores de NAT nos óleos estudados.

Barrow *et al.*, (2009) FT-ICR MS caracterizaram uma amostra de areias betuminosas do Athabasca usando FT-ICR MS com ionização por *nanospray*. A partir das análises, os autores afirmaram que cada vez mais pode ser visto que o NAT não é suficiente para determinar a concentração de ácido de uma amostra de petróleo, já que o método usando FT-ICR MS identificou outros ácidos além dos naftênicos comuns (fórmula empírica $C_nH_{2n+z}O_2$) e para estimar a distribuição do massa molecular dos ácidos naftênicos dentro de uma amostra de petróleo o valor de NAT baseia-se no pressuposto de que os ácidos incluem apenas um grupo ácido (Baugh *et al.*, 2004).

Terra *et al.*, (2014) usaram ESI-FT-ICR MS no modo negativo, juntamente com regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) para estimar o valor NAT de 34 amostras de óleo cru brasileiro. De acordo com os autores, a técnica ESI-FT-ICR MS acoplada à calibração multivariada foi uma ferramenta analítica poderosa para prever os valores de NAT para diferentes amostras de óleo cru; a partir dos experimentos e simulações os autores obtiveram um coeficiente de determinação (R^2) de 0,93.

Smith *et al.*, (2008) identificaram as espécies ácidas no betume bruto Canadense (areias betuminosas do Athabasca) e o seu gasóleo de vácuo pesado destilado (HVGO). As frações ácidas e não ácidas foram separadas usando resina de troca iônica. As amostras foram caracterizadas usando ESI-FT-ICR MS.

Vaz *et al.*, (2013) empregaram ESI FT-ICR MS juntamente com PLS e máquina de vetores de suporte (SVM) para criar um método de estimativa de propriedades de 27 amostras de óleo cru brasileiro. Uma das estimativas feita pelos autores foi a aferição do valor de NAT. A partir dos resultados os autores concluíram que o método utilizado foi promissor para estimativa de NAT. De acordo com dados apresentados pelos autores, os erros de todas as amostras previstas foram inferiores a 2%. Os principais erros foram observados em amostras que continham baixa concentração de ácido.

Dias *et al.*, (2015) analisaram o processo de corrosão naftênica em aço AISI 316, em que o aço foi imerso em duas amostras de óleo cru com distintos valores de NAT (0,33 e 3,10 mg KOH/g). O processo de corrosão foi monitorado em função do tempo durante um período de 36 dias, e os produtos e as alterações morfológicas no aço foram avaliados usando espectroscopia Raman e microscópio de força atômica (AFM). A partir das análises, concluiu-se que ambas amostras de óleo utilizadas são corrosivas. No entanto, estas apresentam diferentes taxas de corrosão naftênica. A partir dos dados obtidos através da espectroscopia Raman e AFM, três produtos de corrosão foram identificados: goethita, magnetita e hematita.

Qian *et al.*, (2008) desenvolveram um método utilizando espectrometria de massa com ionização por *electrospray* (ESI-MS) para quantificar ácidos de petróleo e determinar o valor de NAT para óleo cru e derivados de petróleo. Mediante análise de resultados os autores concluíram que os resultados de NAT, obtidos através do método proposto, estavam de acordo com os resultados medidos usando titulação potenciométrica. Entretanto, houve certo desvio no valor calculado pelo método em amostras que continham baixa concentração de ácido.

Barbosa *et al.*, (2016) ressonância magnética nuclear de baixo campo (LF-NMR) juntamente com regressão linear múltipla (MLR) para prever o valor de NAT e o teor de

enxofre de 40 amostras de óleo cru brasileiro. Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos foram de 0,915 e 0,959 para o valor NAT e teor de enxofre, respectivamente.

Saab *et al.*, (2005) propuseram um método de extração de NA contidos em óleo cru. No trabalho, primeiramente, foi realizada uma extração líquido/líquido utilizando uma solução alcoólica. Em seguida, um processo de separação usando resina de troca iônica foi executado. A fração ácida separada foi então caracterizada utilizando cromatografia gasosa (GC), o valor de NAT foi medido. Mediante a caracterização usando GC e medição do valor de NAT os autores concluíram que o método proposto pelos autores conseguiu remover entre 50 e 82% dos ácidos contidos nas amostras de óleo cru.

Chakravarthy *et al.*, (2016) desenvolveram um método para quantificação do número de acidez naftênica (NAN) utilizando espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR-MID). Quatro amostras de óleo cru e seis amostras de gasóleo de vácuo (VGO) foram analisados para a medição da NAN e os resultados foram comparados com o número de acidez total (NAT) determinado pelo método ASTM D-664. O desvio padrão relativo entre o NAN medido por FTIR-MID e o NAT medido pelo método ASTM D-664 foi entre 0.0978 e 1.7899 % para amostras de VGO, para amostras de óleo cru o desvio foi entre 0,1970 e 1,6885%.

Quiroga-Becerra *et al.*, (2012) apresentaram um estudo da reação de esterificação de NA de um óleo cru pesado (NAT = 7,33 mgKOH/g) em um reator de mistura completa. OS NA extraídos e caracterizados utilizando FTIR, ressonância magnética nuclear (RMN) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Após tratamento de esterificação, testes de corrosão demonstraram uma redução de 90,90% na taxa de corrosão do aço carbono.

Alabi *et al.*, (2014) apresentaram um ensaio para determinar a proporção de asfaltenos e o NAT. O método proposto pelos autores utiliza um componente microfluídico e produz uma fração livre de asfalteno, esta fração pode então ser encaminhada para análise usada para determinar o teor de asfalteno e o valor de NAT. De acordo com os autores, a capacidade dessa técnica de fornecer rápidas e simultâneas medições de NAT e do teor de asfalteno tem o potencial de impactar tanto a ciência do petróleo quanto a ambiental.

Por fim, no trabalho desenvolvido por Vahid *et al.*, (2016) duas frações (diesel e querosene) de óleo cru foram analisadas para obter a concentração de ácidos naftênicos e o valor de NAT. A partir dessas duas frações foram obtidas subfrações com intervalos de 25 °C entre si. De forma a obter uma visão detalhada sobre a concentração de ácidos naftênicos e o NAT para cada subfração estes foram determinados. Os autores observaram que a composição

de ácidos naftênicos e o valor de NAT se mantêm constante até 250 °C. Após houve um aumento súbito na concentração de NA e NAT.

A partir da análise do referencial teórico apresentado acima (Tabela 1), foi possível perceber que muito tem sido estudado sobre a caracterização de ácidos naftênicos e determinação da acidez em petróleo (MEREDITH; KELLAND; JONES 2000; QIAN *et al.*, 2001; HUGHEY *et al.*, 2002; BARROW *et al.*, 2003; SMITH *et al.*, 2008; BARROW *et al.*, 2009; SHI *et al.*, 2010; VAZ *et al.*, 2013; ALABI *et al.*, 2014; TERRA *et al.*, 2014; QIAN *et al.*, 2008; BARBOSA *et al.*, 2016; CHAKRAVARTHY *et al.*, 2016; VAHID *et al.*, 2016).

Analogamente, artigos sobre a caracterização de ácidos naftênicos em água proveniente da produção de areias betuminosas têm sido publicados (BARROW *et al.*, 2010; GREWER *et al.*, 2010; ROWLAND *et al.*, 2011). Outros trabalhos estão focados na elaboração de processos de extração de compostos ácidos presentes no óleo cru (SAAB *et al.*, 2005; QUIROGA-BECERRA *et al.*, 2012; COLATI *et al.*, 2013).

Entre os métodos aplicados para caracterização de ácidos naftênicos e petróleos ácidos o que mais se destaca é a espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS). Grande parte dos trabalhos analisados neste estudo a empregaram para caracterização de ácidos naftênicos e compostos ácidos em petróleo (QIAN *et al.*, 2001; HUGHEY *et al.*, 2002; VAZ *et al.*, 2013; BARROW *et al.*, 2003; SMITH *et al.*, 2008; ; BARROW *et al.*, 2009; SHI *et al.*, 2010; VAZ *et al.*, 2013; TERRA *et al.*, 2014; CHAKRAVARTHY *et al.*, 2016). Esta tem sido empregada também na caracterização de ácidos naftênicos em água residual da produção de areias betuminosas (BARROW *et al.*, 2010; GREWER *et al.*, 2010).

Através leitura e análise dos artigos percebe-se que os autores têm usado a FT-ICR MS como forma de caracterizar quais são os constituintes ácidos presentes no petróleo ou como alternativa para determinação do NAT. Alguns autores utilizam o método juntamente com técnicas de regressão para estimar o valor de NAT (VAZ *et al.*, 2013; TERRA *et al.*, 2014). Estes determinam a precisão do método comparando seus resultados com valores de NAT medidos experimentalmente, apesar do valor medido de NAT ser questionável e influenciado por diversos fatores (DIAS *et al.*, 2015).

Percebe-se também a proposição de novos métodos (GC-MS, LF-NMR, FTIR-MID) para caracterizar ou medir compostos ácidos em petróleo (MEREDITH; KELLAND; JONES, 2000, BARBOSA *et al.*, 2016, CHAKRAVARTHY *et al.*, 2016), o que pode indicar que a técnica FT-ICR MS não atenda todos os requisitos para determinação precisa da acidez em petróleo.

Os fatos apresentados acima sugerem a necessidade de alteração do método de determinação de NAT de forma a aumentar a precisão do mesmo. Em contrapartida, manifesta-se a necessidade de proposição de métodos que possam determinar a acidez em petróleo substituindo o NAT.

Além disso, a quantidade significativa de artigos publicados sobre o tema, a tentativa frequente de caracterizar ácidos naftênicos, a proposição de novos métodos para medir a acidez e a apresentação de ensaios para extração de compostos ácidos evidenciam a relevância de se estudar sobre acidez no petróleo.

4. Conclusão

A partir da análise bibliométrica na base de dados *Web of Science*[®] foi possível constatar o vasto número de publicações sobre a acidez no petróleo, sendo possível identificar também países e autores que mais publicam sobre o tema. Destacam-se EUA e China, com o Brasil ocupando posição de destaque. Os autores com maior número de conexões na rede de autores são Barrow M.P e Hsu C.S e os autores com maior centralidade na rede são Slavcheva E., Hsu C.S e Wang Y.Z.

Constou-se que é frequente a publicação sobre caracterização de ácidos naftênicos e determinação da acidez em óleo cru e água, sendo encontrados também estudos propondo métodos para extração de compostos ácidos em óleo cru.

O método utilizado para caracterização e determinação de compostos ácidos em petróleo que mais se destacou foi a FT-ICR MS. Entretanto, apesar de sua confiabilidade questionada, em alguns estudos, o NAT é utilizado como valor de referência para testar a precisão de métodos aplicando a FT-ICR MS. Além disso, técnicas diversas são apresentadas para medir e caracterizar petróleos ácidos, sugerindo que talvez a FT-ICR MS não atenda a todas os requisitos para caracterização precisa de petróleo ácidos.

Ademais, a partir do quantitativo de literatura publicada no mundo demonstrado nesse estudo, evidencia-se a relevância da pesquisa sobre o tema. Além disso, a frequente tentativa de propor novos métodos para determinação da acidez indica que ainda há campo de pesquisa a ser explorado.

Para trabalhos futuros, sugere-se que outras bases de dados, como por exemplo *Scopus*[®], sejam consultadas de forma a obter um referencial teórico mais amplo sobre acidez de petróleo. Assim como, sugere-se a consulta às bases de dados de patentes com objetivo de conhecer quais são as novas tecnologias propostas para determinação da acidez total.

Agradecimento

Os autores agradecem o apoio da CAPES no desenvolvimento deste trabalho, através da concessão de bolsa de pesquisa.

Referências

ADMINISTRAÇÃO DE INFORMAÇÕES SOBRE ENERGIA DOS EUA (AIE). **China International Analysis. US Energy Information Administration (EIA).** Energy Information Administration, 2015. Disponível em: <https://www.eia.gov/beta/international/analysis_includes/countries_long/China/china.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2018.

ADMINISTRAÇÃO DE INFORMAÇÕES SOBRE ENERGIA DOS EUA (AIE). **Total Petroleum Consumption. Energy US Information Administration (EIA).** Energy Information Administration, 2018. Disponível em: <https://www.eia.gov/beta/international/data/browser/#/?pa=0000001&c=rurvfvvfvvtvnnvlurv vvvfvvvvvvvfvvvou20evvvvvvvvvvnnvuvo&ct=0&tl_id=5-A&vs=INTL.5-2-AFG-TBPD.A&cy=2015&vo=0&v=H&end=2017>. Acesso em: 20 jun. 2018.

ALABI, Oluwarotimi O.; BOWDEN, Stephen A.; PARNELL, John. Simultaneous and rapid asphaltene and TAN determination for heavy petroleum using an H-cell. **Analytical Methods**, v. 6, n. 11, p. 3651-3660, 2014.

ARLA, David et al. Influence of pH and water content on the type and stability of acidic crude oil emulsions. **Energy & fuels**, v. 21, n. 3, p. 1337-1342, 2007.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D664 – 17a – **Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration.**

BARBOSA, Lúcio L. et al. Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs. **Fuel**, v. 176, p. 146-152, 2016.

BAUGH, Thomas D. et al. Characterization of a calcium naphthanate deposit: The arn acid discovery. **Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry**, v. 49, n. 3, p. 274-276, 2004.

BARROW, Mark P. et al. Determination of the nature of naphthenic acids present in crude oils using nanospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: The continued battle against corrosion. **Analytical chemistry**, v. 75, n. 4, p. 860-866, 2003.

BARROW, Mark P. et al. Data visualization for the characterization of naphthenic acids within petroleum samples. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 5, p. 2592-2599, 2009.

BARROW, Mark P. et al. Athabasca oil sands process water: Characterization by atmospheric pressure photoionization and electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Analytical chemistry**, v. 82, n. 9, p. 3727-3735, 2010.

CHAKRAVARTHY, Ramachandra et al. Determination of Naphthenic Acid Number in Petroleum Crude Oils and Their Fractions by Mid-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 10, p. 8579-8586, 2016.

CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION (CNPC). **China Refining Industry Under Crude Oil Import Right Liberalization**. 2015. Disponível em: <<https://eneken.ieej.or.jp/data/6405.pdf>> Acesso em: 20 jun. 2018.

COLATI, Keroly AP 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.

DIAS, Heloisa P. et al. Evidencing the crude oil corrosion by Raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Fuel**, v. 139, p. 328-336, 2015.

FALAGAS, Matthew E. et al. Comparison of PubMed, Scopus, web of science, and Google scholar: strengths and weaknesses. **The FASEB journal**, v. 22, n. 2, p. 338-342, 2008.

FORTUNY, Montserrat et al. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. **Quim. Nova**, v. 31, n. 6, p. 1553-1561, 2008.

FU, Hui-Zhen; WANG, Ming-Huang; HO, Yuh-Shan. Mapping of drinking water research: A bibliometric analysis of research output during 1992–2011. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 757-765, 2013.

GORYAEV, M. I. et al. DETERMINATION OF NAPHTHENIC ACIDS IN PREPARATIONS AND PRODUCTS FROM PETROLEUM REFINING. **INDUSTRIAL LABORATORY**, v. 32, n. 9, p. 1308-&, 1966.

GREWER, David M. et al. Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: what is being measured?. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 23, p. 5997-6010, 2010.

HEADLEY, John V.; MCMARTIN, Dena W. A review of the occurrence and fate of naphthenic acids in aquatic environments. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 39, n. 8, p. 1989-2010, 2004.

HUGHEY, Christine A. et al. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 7, p. 743-759, 2002.

JCR, JOURNAL CITATION REPORT. **2017 Journal Citation Reports, 2017**. Disponível em: <https://admin.umt.edu.pk/Media/Site/lrc/FileManager/hecrecjournals/JCR_2017.pdf> Acesso em: 20 de Jun de 2018.

KHAN, Muhammad Kashif et al. Removal of naphthenic acids from high acid crude via esterification with methanol. **Fuel Processing Technology**, v. 165, p. 123-130, 2017.

MEREDITH, W.; KELLAND, S.-J.; JONES, D. M. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 11, p. 1059-1073, 2000.

QIAN, Kuangnan et al. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 6, p. 1505-1511, 2001.

QIAN, Kuangnan et al. Measurement of total acid number (TAN) and TAN boiling point distribution in petroleum products by electrospray ionization mass spectrometry. **Analytical chemistry**, v. 80, n. 3, p. 849-855, 2008.

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

ROWLAND, Steven J. et al. Steroidal aromatic ‘naphthenic acids’ in oil sands process-affected water: structural comparisons with environmental estrogens. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 22, p. 9806-9815, 2011.

SAAB, J. et al. Quantitative extraction procedure of naphthenic acids contained in crude oils. Characterization with different spectroscopic methods. **Energy & fuels**, v. 19, n. 2, p. 525-531, 2005.

SHI, Quan et al. Distribution of acids and neutral nitrogen compounds in a Chinese crude oil and its fractions: characterized by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 7, p. 4005-4011, 2010.

SMITH, Donald F. et al. Characterization of acidic species in Athabasca bitumen and bitumen heavy vacuum gas oil by negative-ion ESI FT-ICR MS with and without acid-Ion exchange resin prefractionation. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2372-2378, 2008.

TERRA, Luciana 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. **Analyst**, v. 139, n. 19, p. 4908-4916, 2014.

TURNBULL, Alan; SLAVCHEVA, Evelina; SHONE, Bryan. Factors controlling naphthenic acid corrosion. **Corrosion**, v. 54, n. 11, p. 922-930, 1998.

VAHID, Amir; GHAEDIAN, Maryam; BEIGI, Ali Akbar Miran. Determination of Naphthenic Acids Concentration and Total Acidity and Investigation of the Impact of Their Nanoemulsions Structure on the Design of Oil Refinery. 2016.

VAZ, Boniek G. et al. Predictive petroleomics: measurement of the total acid number by electrospray Fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 4, p. 1873-1880, 2013.

WORLD BANK GROUP – WBG. **Population, total**. 2018. Disponível em: <<https://data.worldbank.org/indicator/SP.POP.TOTL>> Acesso em: 20 jun. 2018.