



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Utilização de Novas Metodologias Experimentais para
Desenvolvimento de uma pré-ASTM para Extensão da
Curva PEV de Petróleos**

Autora: Melina Savioli Lopes

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

Campinas - São Paulo

Outubro de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

L881u Lopes, Melina Savioli
 Utilização de novas metodologias experimentais para
desenvolvimento de uma pré-ASTM para extensão da
curva PEV de petróleos / Melina Savioli Lopes. --
Campinas, SP: [s.n.], 2011.

 Orientadores: Rubens Maciel Filho, Maria Regina
Wolf Maciel.

 Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Petróleo. 2. Destilação molecular. I. Maciel Filho,
Rubens. II. Maciel, Maria Regina Wolf. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: New experimental methodologics for developing a pre-
ASTM for extending the petroleum true boiling point
curve

Palavras-chave em Inglês: Petroleum, Molecular distillation

Área de concentração: Departamento de Processos Químicos

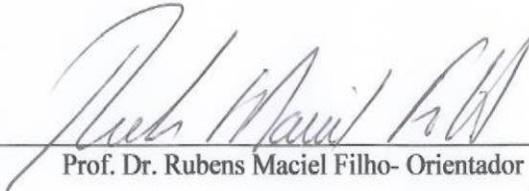
Titulação: Doutor em Engenharia Química

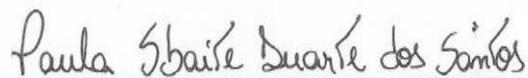
Banca examinadora: Paula Sbaite Duarte dos Santos , Cibelem Iribarrem
Benites , Gisele Gonçalves Bortoleto , Christiane de
Arruda Rodrigues

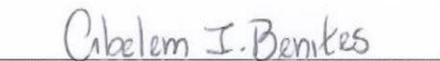
Data da defesa: 11/10/2011

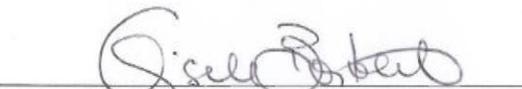
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Melina Savioli Lopes e aprovada em 11 de
Outubro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho- Orientador

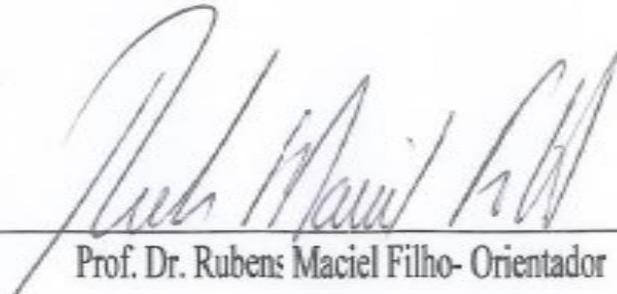

Dr.^a Paula Sbaite Duarte dos Santos (titular)


Dr.^a Cibelem Iribarrem Benites (titular)


Prof.^a Dr.^a Gisele Gonçalves Bortoleto (titular)


Prof.^a Dr.^a Christiane de Arruda Rodrigues (titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia
Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho- Orientador

Aos meus pais, Marcos e Beth, pelo amor e suporte.

Ao Rubinho pelo companheirismo e credibilidade.

Com vocês por perto tudo ficou mais fácil.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Rubens Maciel Filho e Maria Regina Wolf Maciel, pela oportunidade, pela orientação e ensinamentos.

Ao Dr. Cesar Benedito Batistella, por sempre socorrer quando o equipamento resolvia não funcionar nos conformes.

À Lilian Medina pela oportunidade de fazer parte de um projeto de tamanha importância e pela amizade.

Aos amigos que fiz nesses últimos anos no laboratório e duas amigas que eu trouxe para o laboratório também: Alessandra, Ana Paula, Claudete, Erica Lovo, Erika Koroishi, Felix, Laurinha, Lamia, Paulinha e Vanessa. Com certeza tem um pouquinho de vocês nesse trabalho, além de amigos, essas pessoas trabalham na mesma linha de pesquisa e não se importam em dividir e ajudar com seus conhecimentos.

Ao casal, Viktor e Cibelem, muito obrigada pela amizade e disposição em sempre me ajudar. Obrigada também pela companhia nos dois congressos internacionais que participei neste período de doutorado. Sozinha tudo seria mais difícil ou talvez nem tivesse participado.

Aos meus pais, José Marcos e Beth, sempre colocando as filhas em primeiro plano, muitíssimo obrigada. Mãe, obrigada pelos cuidados, você é muito zelosa e carinhosa. Pai, obrigada por ser tão bondoso e paciente. As minhas irmãs, Milena e Emília, pelo amor e imenso incentivo. Vocês também fazem parte desse trabalho.

Ao Rubinho, por acreditar que estou no caminho certo e que juntos somos mais. Você é a família que escolhi para mim, nas vésperas de nos casarmos, posso te dizer que acredito que seremos muito felizes juntos. Amo muito você.

À FAPESP pelo apoio financeiro (Processo nº 2007/07985-1). À PETROBRAS e FINEP pela oportunidade e pelo apoio financeiro.

“Há os que se queixam do vento,
Os que esperam que ele mude,
E os que procuram ajustar as velas”

William G. Ward

RESUMO

Em 2008 a Petrobras confirmou a descoberta de óleo leve na camada sub-sal. São reservas com petróleo considerado de média a alta qualidade, segundo a escala API. Neste contexto a condição do petróleo nacional tem-se como objetivo geral desta tese de doutorado determinar experimentalmente as curvas de destilação de frações pesadas de cinco petróleos nacionais (Curva PEV) para obtenção das frações de destilado (este processo gera duas correntes de produto, a saber, corte e resíduo). Os cortes e resíduos gerados pela destilação molecular foram caracterizados para se conhecer as amostras estudadas. Foram realizados ensaios de viscosidade (via viscosímetro e reômetro), massa molar (via cromatografia de permeação em gel), massa específica e destilação simulada. A fração leve resultante do processo de destilação molecular submetida a uma destilação simulada (SimDis - *Simulated Distillation*), gera pontos em temperaturas maiores para extensão da curva PEV. Essa é uma técnica de cromatografia gasosa a alta temperatura (HTSD), na qual temperaturas de, aproximadamente, 750°C podem ser alcançadas na curva PEV. A partir disso, e, ainda, ampliando o conjunto de dados experimentais de diferentes tipos de petróleos desenvolveu-se uma nova função para a correlação DESTMOL. O desenvolvimento de uma correlação envolvendo as condições operacionais da destilação molecular permite elevar a curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) para até 700°C. Esta nova correlação amplia a caracterização dos petróleos, hoje disponível até 565°C. Desenvolveu-se também uma correlação para determinação da massa molar de petróleos baseado na temperatura de operação do destilador molecular.

Palavras-Chave: Destilação Molecular, Curva PEV, Resíduos, Petróleo.

ABSTRACT

In 2008, Petrobras confirmed the discovery of light oil in sub-salt layer. With oil reserves are considered medium to high quality, according to the API scale. In this contest the condition of the national oil has been the general objective of this doutoral thesis to experimentally determine the curves of distillation of petroleum heavy fractions of five national Curve (TBP) to obtain the distillate fractions (this process generates two product streams, namely, cutting and waste). The cuts and waste generated by molecular distillation to know were characterized samples. Viscosity tests were performed (by rheometer and viscometer), molecular weight (by gel permeation chromatography), density and simulated distillation. The light fraction resulting from molecular distillation process subjected to a simulated distillation (SimDis - Simulated Distillation), generates points where temperature curve for extension of the TBP. This is a technique of high temperature gas chromatography (HTSD), in which temperatures of approximately 750 °C can be reached on the curve TBP. From this, and also expanding the set of experimental data of different types of oil has developed a new function for the correlation DESTMOL. The development of a correlation involving the operating conditions of molecular distillation curve can raise the True Boiling Point (TBP) for up to 700 °C. This new correlation extends the characterization of oil, now available up to 565 °C. has also developed a correlation for determining the molecular weight of oil based on the operating temperature of the molecular still.

Keywords: Molecular distillation, TBP Curve, Residues, Oil

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1-INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 O petróleo.....	3
2.2 Lubrificantes.....	8
2.3 A curva PEV.....	9
2.4 O processo de destilação molecular.....	15
2.5 Caracterização dos grupos de petróleo.....	16
2.6 Destilação simulada (DS).....	19
2.7 Viscosidade.....	22
2.7.1 Comportamento reológico.....	22
2.8 Massa molar.....	24
2.9 Planejamento experimental.....	27
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA.....	29
3.1 Destilador Molecular de Filme Descendente.....	29
3.2 Planejamento experimental.....	41
3.3 Correlação DESTMOL.....	42
3.4 Destilação simulada.....	43
3.5 Viscosidade via viscosímetro.....	44
3.6 Viscosidade via reômetro.....	46
3.7 Massa molar via GPC.....	48
3.8 Representação esquemática das etapas da tese.....	49
CAPÍTULO 4 – MAPEAMENTO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	51
4.1 Experimentos com óleos lubrificantes.....	51
4.2 Planejamento Fatorial Completo de Óleos Lubrificantes.....	53
4.2.1 Planejamento Fatorial Completo do Lubrificante A.....	53
4.2.2 Planejamento Fatorial Completo do Lubrificante B.....	58
4.3 Planejamento Fatorial Estrela para Resíduos de Petróleos.....	63
4.3.1 Planejamento Fatorial Estrela do Resíduo de Petróleo Eta 400°C+.....	64
4.3.2 Planejamento Fatorial Estrela do Resíduo de Petróleo Teta 400°C+.....	68
4.4 Conclusão.....	72

CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO DOS CORTES E RESÍDUOS OBTIDOS VIA DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	73
5.1 Viscosidade dos cortes da destilação molecular.....	73
5.2 Viscosidade dos resíduos da destilação molecular.....	80
5.3 Massa molar dos cortes e resíduos obtidos via destilação molecular.....	82
5.4 Destilação Simulada.....	86
5.5 Conclusão.....	95
CAPÍTULO 6 – CORRELAÇÃO NOVA DESTMOL E CORRELAÇÃO PARA MASSA MOLAR.....	95
6.1 Correlação DESTMOL.....	96
6.2 Correlação para massa molar.....	101
6.3. Conclusão.....	105
CAPÍTULO 7 - CURVA PEV (PONTO DE EBULIÇÃO VERDADEIRO).....	107
7.1 Conversão de Temperaturas e Determinação da Curva PEV.....	107
7.2 Extensão da Curva PEV.....	114
7.3 Conclusão.....	117
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	119
8.1 Conclusões.....	119
8.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	121
CAPÍTULO 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Constituição do petróleo: os contaminantes (Adaptada de FARAH, 2003).....	6
Figura 2.2 Curvas PEV ASTM determinadas por SANTOS (2005), e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Omega.....	14
Figura 3.1 Foto do destilador molecular de filme descendente importado pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.....	29
Figura 3.2 Foto do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP.....	31
Figura 3.3 Esquema do Destilador Molecular de Filme Descendente.....	32
Figura 3.4 Sistema de alimentação.....	33
Figura 3.5 Sistema de evaporação.....	34
Figura 3.6 Sistema de coleta de resíduo e destilado.....	35
Figura 3.7 Sistema de geração de vácuo: 1 – Trap; 2 – Bomba Difusora; 3 – Bomba Mecânica.....	36
Figura 3.8 Figura esquemática do sistema de controle e supervisão do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente.....	38
Figura 3.9 Diagrama esquemático do módulo de destilação molecular de filme descendente em escala Piloto.....	39
Figura 3.10 Viscosímetro Stabinger SVM 3000.....	45
Figura 3.11 Células de medição completa (ADÃO <i>et al.</i> , 2005).....	45
Figura 3.12 Reômetro HAAKE RheoStress 6000, para medições das viscosidades dos resíduos da destilação molecular (THERMO SCIENTIFIC, 2007).....	47
Figura 3.13 Curva de calibração para o sistema GPC na determinação da distribuição da massa molar.....	49
Figura 3.14 Representação esquemática das atividades desenvolvidas nesta tese de doutorado.....	50

Figura 4.1 Gráfico Pareto para o lubrificante A.....	57
Figura 4.2 Diagrama de contorno gerado pelo Statistica 7.0 (Statsoft Inc (2004)) para o lubrificante A.....	58
Figura 4.3 Gráfico Pareto para o lubrificante B.....	62
Figura 4.4 Diagrama de contorno gerado pelo Statistica 7.0 (Statsoft Inc (2004)) para o lubrificante B.....	63
Figura 4.5 Gráfico Pareto para o resíduo de petróleo Eta 400 °C+.....	67
Figura 4.6 Diagrama de contorno gerado pelo Statistica 7.0 (Statsoft Inc (2004)) para o resíduo de petróleo Eta 400 °C+.....	68
Figura 4.7 Gráfico Pareto para o resíduo de petróleo Teta 400 °C+.....	71
Figura 4.8 Diagrama de contorno gerado pelo Statistica 7.0 (Statsoft Inc (2004)) para o resíduo de petróleo Teta 400 °C+.	72
Figura 5.1 Viscosidade do resíduo de petróleo Eta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.....	77
Figura 5.2 Viscosidade do resíduo de petróleo Teta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.....	77
Figura 5.3 Viscosidade do resíduo de petróleo Delta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.....	78
Figura 5.4 Massa Específica do resíduo de petróleo Eta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.....	78
Figura 5.5 Massa Específica do resíduo de petróleo Teta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.....	79
Figura 5.6 Massa Específica de petróleo Delta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.....	80
Figura 5.7 Cromatograma do Corte 260 °C do petróleo Teta 400 °C.....	83
Figura 5.8 Cromatograma do resíduo 270 °C do petróleo Gamma 400 °C.....	84
Figura 5.9 Curva PEV do resíduo de petróleo Eta com DS.....	88

Figura 5.10 Curvas de Destilação Simulada de cortes e resíduos do petróleo Eta obtidos via Destilador Molecular.....	88
Figura 5.11 Curva PEV do resíduo de petróleo Teta com DS.....	89
Figura 5.12 Curvas de Destilação Simulada de cortes e resíduos do petróleo Teta obtidos via Destilador Molecular.....	90
Figura 5.13 Curva PEV do resíduo de petróleo Delta com DS.....	91
Figura 5.14 Curvas de Destilação Simulada de cortes e resíduos do petróleo Delta obtidos via Destilador Molecular.....	92
Figura 5.15 Cromatograma do Corte 320 °C, da Amostra Original e do resíduo 320 °C do petróleo Eta.....	93
Figura 5.16 Cromatograma do Corte 320 °C, da Amostra Original e do resíduo 320 °C do petróleo Teta 400 °C.....	93
Figura 5.17 Cromatograma do Corte 200 °C, da Amostra Original e do resíduo 200 °C do petróleo Delta 400 °C.....	94
Figura 6.1 Resultados das análises realizadas no SimDis para o resíduo de petróleo Sigma 400 °C+ para 07 amostras de destilado obtidas no destilador molecular.....	99
Figura 6.2 Correlação DESTMOL desenvolvida de acordo com as análises no Destilador Molecular e SimDis.....	99
Figura 6.3 Extensão da curva PEV para o resíduo Eta 400 °C, comparação entre DESTMOL e NOVA DESTMOL.....	100
Figura 6.4 Extensão da curva PEV para o resíduo Eta 400 °C, comparação entre MAXWELL e NOVA DESTMOL.....	101
Figura 6.5 Comportamento da massa molar variando a temperatura do destilador molecular.....	104
Figura 6.6 Comportamento gráfico das variáveis destilador molecular, temperatura corrigida por meio da DESTMOL e massa molar.....	105
Figura 7.1 Curva PEV do Resíduo de Petróleo Eta 400 °C+.....	115
Figura 7.2 Curva PEV do Resíduo de Petróleo Teta 400 °C+.....	115

Figura 7.3 Curva PEV do resíduo de petróleo Delta 400 °C+.....	116
Figura 7.4 Curva PEV do resíduo de petróleo Gamma 400 °C+.....	116
Figura 7.5 Curva PEV do resíduo de petróleo Gamma 544 °C+.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Frações de Petróleo e Utilidades.....	3
Tabela 2.2 Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).....	4
Tabela 4.1 Temperaturas do evaporador e vazões trabalhadas no DM para o lubrificante A.....	52
Tabela 4.2 Temperaturas do evaporador e vazões trabalhadas no DM para o lubrificante B.....	52
Tabela 4.3 Níveis Experimentais do Planejamento para o lubrificante A.....	53
Tabela 4.4 Dados obtidos nos ensaios do planejamento fatorial completo do Lubrificante A.....	54
Tabela 4.5 Efeitos significativos do planejamento experimental do lubrificante A.....	55
Tabela 4.6 Análise de Variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do lubrificante A.....	56
Tabela 4.7 Níveis Experimentais do Planejamento para o lubrificante B.....	59
Tabela 4.8 Dados do planejamento fatorial completo do lubrificante B.....	59
Tabela 4.9 Efeitos significativos do planejamento experimental do lubrificante B.....	60
Tabela 4.10 Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo do lubrificante B.....	61
Tabela 4.11 Níveis Experimentais do Planejamento estrela do resíduo de petróleo Eta 400° C+.....	64
Tabela 4.12 Dados obtidos nos ensaios do planejamento fatorial estrela do resíduo de petróleo Eta 400 °C.....	64
Tabela 4.13 Efeitos significativos do planejamento experimental do resíduo de petróleo Eta 400 °C+.....	65

Tabela 4.14 Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo do petróleo Eta 400 °C+.....	66
Tabela 4.15 Níveis Experimentais do Planejamento.....	68
Tabela 4.16 Dados do planejamento fatorial estrela do resíduo de petróleo Teta 400 °C+.....	69
Tabela 4.17 Efeitos significativos do planejamento experimental do resíduo de petróleo Teta 400 °C+.....	69
Tabela 4.18 Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo do petróleo Teta 400 °C+.....	70
Tabela 5.1 Viscosidades dinâmicas e cinemáticas a 40, 60 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo de petróleo Eta 400 °C.....	74
Tabela 5.2 Viscosidades dinâmicas e cinemáticas a 40, 60 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo de petróleo Teta 400 °C.....	75
Tabela 5.3 Viscosidades dinâmicas e cinemáticas a 40, 60 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo de petróleo Delta 400 °C.....	76
Tabela 5.4 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Eta 400 °C.....	81
Tabela 5.5 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Teta 400 °C.....	81
Tabela 5.6 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Delta 400 °C.....	81
Tabela 5.7 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Gamma 400 °C.....	82
Tabela 5.8 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Gamma 544 °C.....	82
Tabela 5.9 Massa Molar média de Cortes e Resíduos da DM para os petróleos Eta, Teta, Delta e Gamma.....	85
Tabela 5.10 Porcentagem de asfaltenos presentes nos resíduos da DM para os petróleos Eta, Teta, Delta e Gamma.....	86

Tabela 6.1 SimDis do resíduo de petróleo Sigma 400 °C, obtido por ROCHA, 2008.....	97
Tabela 6.2 Destilação Simulada do resíduo de petróleo Sigma 400 °C+.....	98
Tabela 6.3 Dados de temperatura do destilador molecular, temperatura corrigida por meio da DESTMOL e massa molar.....	103
Tabela 7.1 Conversão de temperaturas usadas no destilador molecular de filme descendente para temperatura atmosférica equivalente utilizando a correlação NOVA DESTMOL para o lubrificante A.....	108
Tabela 7.2 Conversão de temperaturas usadas no destilador molecular de filme descendente para temperatura atmosférica equivalente utilizando a correlação NOVA DESTMOL para o lubrificante B.....	109
Tabela 7.3 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Eta 400 °C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.....	110
Tabela 7.4 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Teta 400 °C +por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.....	111
Tabela 7.5 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Delta 400 °C + por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.....	111
Tabela 7.6 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Gamma 400 °C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.....	112
Tabela 7.7 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Gamma 544 °C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.....	113

NOMENCLATURA

LATINAS

% D	Porcentagem de destilado em massa (g/g)
ANOVA	Análise de variância
P	Pressão atmosférica observada (mmHg)
Q	Vazão (mL/h)
R	Coefficiente de correlação
T	Temperatura (°C)
T _{DM}	Temperatura do Destilador Molecular (°C)

SIGLAS

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
cst	Centistoks
DS	Destilação Simulada
CG-DS	Cromatografia Gasosa por Destilação Simulada
COC	injetor on-column
CLP	Controlador Lógico de Programação
FID	Detector de Ionização de Chama
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
GL	Graus de Liberdade
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado

MQ	Média Quadrática
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
PFE	Ponto Final de Ebulição
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
SimDis	Simulated Distillation
SQ	Soma Quadrática
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
TAE	Temperatura Atmosférica Equivalente (°C)
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

CAPÍTULO 1-INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Petróleos são avaliados em função da curva de destilação PEV - Ponto de Ebulição Verdadeiro. A partir desta curva de destilação do petróleo, gerada em função da temperatura, é possível estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado.

Logo, é relevante o estudo presente nesse trabalho de Tese, pois vários petróleos nacionais apresentam frações pesadas (em torno de 30%), levando a um baixo valor comercial, já que seu processamento é complexo, principalmente devido à carência nas caracterizações das frações pesadas. É válido ressaltar que o estabelecimento dessa correlação, NOVA DESTMOL, permitirá a determinação e extensão da curva PEV de maneira precisa, fácil e rápida.

O desenvolvimento de uma metodologia para obtenção e caracterização de frações pesadas de petróleo representa um considerável avanço do sistema de análise dessas frações que, como consequência imediata, proporciona um melhor aproveitamento do cru, além de ganhos na qualidade do produto final. A avaliação da aplicação do mesmo também poderá ser facilitada e agilizada, permitindo determinar o seu real valor de mercado.

Se por um lado, a realidade brasileira atualmente ainda é de óleos pesados, por outro, a demanda por produtos mais leves na indústria petrolífera vem aumentando, e para atender a esta demanda, as refinarias tendem a converter uma parte de seus resíduos em frações leves, e no caso do petróleo brasileiro, necessariamente a diferença na quantidade e na qualidade dos resíduos da coluna de vácuo requer desenvolvimento no sentido de agregar valor a eles e também no de atender à demanda acima mencionada. Estes resíduos contêm grandes quantidades de asfaltenos, que possuem alta massa molar e componentes aromáticos não-voláteis. A presença de asfaltenos é outro fator de problemático na produção de óleo, também no processamento de resíduos e na combustão de óleos pesados (CALLEJAS & MARTINEZ, 2000; SEKI & KUMATA, 2000; ROGEL, 2000; WANG & ANTHONY, 2003).

Com o aumento da demanda por produtos como, por exemplo, combustíveis para transporte e destilados médios, de alta qualidade, a obtenção de alta conversão de óleo pesado e betume vêm se tornando o principal alvo das pesquisas para melhoramento do processamento de resíduos (MACIEL FILHO & WOLF MACIEL, 2001, 2004).

O objetivo geral desta Tese de doutorado é determinar experimentalmente as curvas de destilação de frações pesadas de petróleos nacionais utilizando o destilador molecular de filme descendente desenvolvido por este grupo de pesquisa (LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP) para obtenção das frações de destilado e resíduo gerados no processo. A fração leve resultante do processo de destilação molecular será submetida a uma destilação simulada (SimDis - *Simulated Distillation*), uma técnica de cromatografia gasosa a alta temperatura (HTSD), na qual temperaturas de, aproximadamente, 750 °C podem ser alcançadas na curva PEV.

Têm-se como objetivos específicos dessa Tese:

1) Condução dos experimentos no destilador molecular de filme nacional com frações pesadas de petróleo. Essas são provenientes dos resíduos da coluna de destilação atmosférica e a vácuo dos petróleos que serão fornecidos pela PETROBRAS, mais especificamente, da unidade piloto do CENPES.

2) Com as correntes obtidas no destilador molecular foi realizada a análise de destilação simulada, o que possibilitou a extensão da curva PEV para os resíduos trabalhados nessa tese e outros.

3) Ajuste da correlação DESTMOL, tornando-a mais robusta, já que esta correlação foi feita, por SANTOS (2005), utilizando-se somente cinco (05) petróleos e apenas uma temperatura de corte para cada petróleo. Com esse trabalho tem-se a oportunidade de ampliar esse universo de petróleos, ampliando a aplicação da correlação.

4) Construir uma correlação para massa molar usando os dados gerados do SimDis versus Temperatura do Destilador Molecular.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados conceitos e revisão bibliográfica para uma boa conceituação dessa tese de doutorado.

2.1 O petróleo

O petróleo contém centenas de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela 2.1 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo (TRIGGIA, 2001).

Tabela 2.1 Frações de Petróleo e Utilidades.

Fração	Faixa de Destilação (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	Até 40°C	C1-C2	Gás combustível.
Gás liquefeito de petróleo-GLP		C3-C4	Gás combustível, uso doméstico e industrial
Gasolina	40-175°C	C5-C10	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175-235°C	C11-C12	Iluminação combustível de aviões.
Gasóleo leve	235-305°C	C13-C17	Diesel e fornos.
Gasóleo pesado	305-400°C	C18-C25	Combustível, matéria-prima p/ lubrificantes
Lubrificantes	400-510°C	C26-C38	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510°C	C38+	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

FONTE: (TRIGGIA, 2001)

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastantes claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).

Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%
Metais	0,3%

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existentes no petróleo mostra que seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob forma de compostos orgânicos que contém outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos.

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos (SARA). Os principais constituintes do petróleo são os hidrocarbonetos que podem chegar a mais de 90% da sua composição.

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. De acordo com sua estrutura, são classificados em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados, também denominados de alcanos ou parafinas são aqueles cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituindo cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não. Os hidrocarbonetos insaturados, também denominados de oleofinas, apresentam pelo

menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono, enquanto que os hidrocarbonetos aromáticos apresentam pelo menos um anel de benzeno na sua estrutura.

Resinas e asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (6,9 a 7,3%). A estrutura básica é constituída de 3 a 10 ou mais anéis, geralmente aromáticos, em cada molécula.

As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes. Asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal. As resinas, ao contrário, são facilmente solúveis. Asfaltenos puros são sólidos escuros e não voláteis, e as resinas puras, além de serem líquidos pesados ou sólidos pastosos, são tão voláteis como um hidrocarboneto do mesmo tamanho. As resinas de alta massa molar são avermelhadas, enquanto que as mais leves são menos coloridas.

Estudos arqueológicos mostram que a utilização do petróleo iniciou-se 4000 anos a.C. sob diferentes denominações, tais como betume, asfalto, alcatrão, lama, resina, azeite, nafta, óleo de São Quirino, nafta da Pérsia, entre outras. Neste trabalho, o óleo cru será denominado petróleo, enquanto, os subprodutos receberão nomes comercialmente e industrialmente conhecidos de acordo com as suas especificações.

Apesar de possuírem diferentes características físicas como, por exemplo, óleos fluidos e claros com grandes proporções de destilados leves até óleos muito viscosos e escuros com grandes proporções de destilados pesados, a sua composição centesimal varia muito pouco. Isto é explicado pela composição química do petróleo, sendo composto majoritariamente por séries de hidrocarbonetos homólogos (FARAH, 2003).

A *American Society for Testing and Materials* (2002), ASTM, define petróleo como: “Uma mistura de ocorrências naturais, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido.”

O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo.

Todo petróleo em estado natural é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos. Não obstante essa mistura de compostos orgânicos de que se constitui, o petróleo conta, em proporções bem menores, com derivados oxigenados, nitrogenados e sulfurados. Esses átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre se combinam de forma infinitamente variável. Aos componentes mais viscosos e pesados correspondem moléculas contendo grande número de átomos de carbono, enquanto que os componentes mais leves e voláteis apresentam número menor de átomos de carbono, formando cadeias menos longas.

Além dos hidrocarbonetos que conferem as características desejadas nos derivados, o petróleo contém os chamados não hidrocarbonetos. Os não hidrocarbonetos englobam as substâncias contaminantes, orgânicas e inorgânicas, responsáveis por efeitos indesejáveis nos derivados do petróleo. Os contaminantes orgânicos são constituídos por hidrocarbonetos onde ocorre a substituição do hidrogênio por elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais ou a adição de algum destes elementos à molécula. A ocorrência dos contaminantes no petróleo é variável, podendo aparecer em toda a faixa de ebulição; de forma geral, eles tendem a apresentar maiores teores nas frações mais pesadas (Figura 2.1).

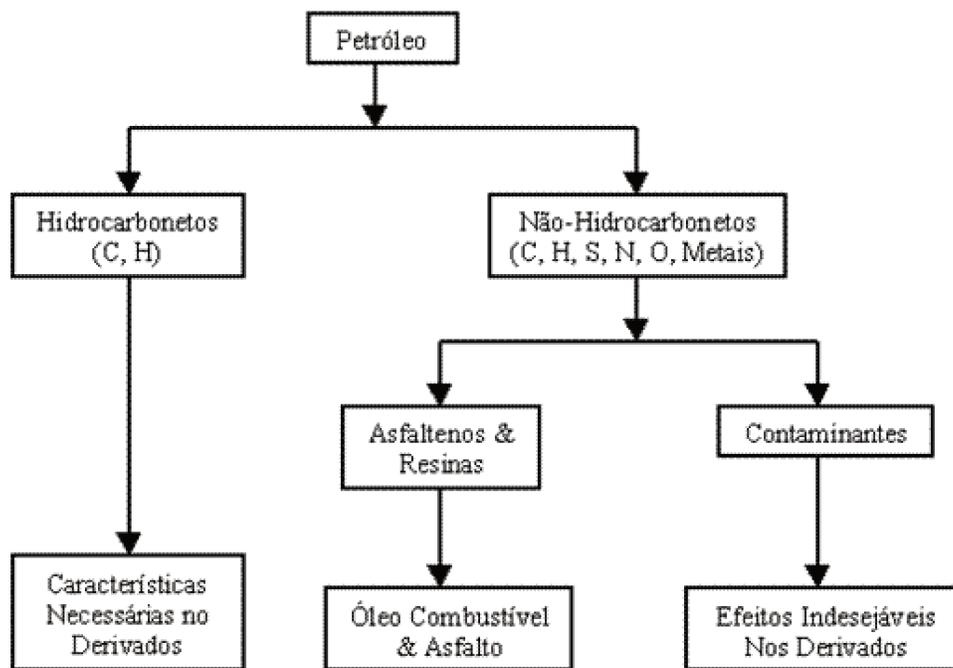


Figura 2.1 Constituição do petróleo: os contaminantes (Adaptada de FARAH, 2003).

O processo de refino constitui-se de uma série de beneficiamentos pelo qual o petróleo bruto passa para a obtenção de subprodutos determinados. Refinar petróleo é, portanto, separar os cortes desejados, processá-los e industrializá-los, transformando-as em produtos vendáveis. O objetivo inicial das operações na refinaria consiste em conhecer a composição do petróleo a destilar, pois são variáveis a constituição e o aspecto do petróleo bruto, segundo a formação geológica do reservatório de onde é extraído. O petróleo não é uma substância homogênea e suas características variam muito de acordo com o campo produtor. Isto se deve à grande variedade de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos que podem ocorrer em sua composição e que apresentam propriedades físicas bastante distintas entre si. Assim, as propriedades físicas dos petróleos podem variar, principalmente, de acordo com o tipo predominante de hidrocarbonetos presentes. A diversidade de tipos e características de hidrocarbonetos que ocorrem no petróleo vai se refletir nos derivados obtidos pela sua separação por processos físicos. A diversidade de produtos será, ainda, aumentada pelos processos químicos de transformação existentes nas refinarias.

O processamento de petróleo inicia-se com as Destilações Atmosféricas e de Vácuo, de onde se obtém o que se chama de frações básicas de refino, nas quais podem ser obtidos diretamente um produto de petróleo ou servir de carga para outros processos. A destilação de petróleo é um processo físico que separa os constituintes de acordo com seus pontos de ebulição, obtendo-se as possíveis destinações como mostradas anteriormente na Tabela 2.1. As informações da Tabela 2.1 podem variar de acordo com a composição do petróleo cru.

Após o fracionamento do petróleo, obtêm-se correntes com composições ricas em C1-C4 (GLP), C5-C10 (gasolina), dentre outros produtos. A distribuição dos tipos de hidrocarbonetos no petróleo bruto é o que determina a sua qualidade, ou seja, petróleos ricos em componentes mais leves são mais caros, apresentam elevado grau de recuperação, com poucas perdas representadas pelas frações pesadas (estas de menor valor comercial), além de serem mais facilmente processados, reduzindo-se, assim, esforços com equipamentos e consumo de energia.

Ao longo do tempo o petróleo foi se impondo como fonte de energia. Hoje, com o advento da petroquímica, além da grande utilização dos seus derivados, centenas de novos compostos são produzidos, muitos deles diariamente utilizados, como plásticos, borrachas

sintéticas tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Com isso, o petróleo, além de produzir combustível, passou a ser imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna.

Diante de tantos produtos derivados do petróleo descritos acima, esse trabalho visa uma recuperação de resíduos da destilação para um fim mais nobre do que o asfalto. Por meio da destilação molecular estuda-se a possibilidade de aumentar o valor agregado desse resíduo.

No presente trabalho serão estudados óleos lubrificantes e resíduos de petróleo. Estes resíduos de petróleo foram fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS e não se trata de um resíduo de petróleo bruto, e sim, de resíduos de petróleos provenientes da base da coluna de destilação atmosférica da unidade de destilação do Laboratório de Processos do CENPES/PETROBRAS.

2.2 Lubrificantes

Os óleos lubrificantes são substâncias utilizadas para reduzir o atrito, lubrificando e aumentando a vida útil das máquinas. Podem ser de origem animal ou vegetal (óleos graxos), derivados de petróleo (óleos minerais) ou produzidos em laboratório (óleos sintéticos), podendo, ainda, ser constituídos pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos).

Consistem, predominantemente, de hidrocarbonetos, mas também contêm alguns compostos de enxofre e nitrogênio com traços de metais. Os hidrocarbonetos são complexos e o óleo contém misturas variáveis de naftenos (cicloparafinas) e aromáticos tendo números de carbono entre 15 e 50. Componentes desse óleo, produzido a partir de destilados a vácuo, possuem ponto de ebulição ao redor de 300-600 °C, enquanto que os produzidos a partir de resíduos de vácuo podem conter componentes com ponto de ebulição tão elevado quanto 800 °C (SANTOS, 2005).

As principais características dos óleos lubrificantes são a viscosidade, o índice de viscosidade (IV) e a densidade. A viscosidade mede a dificuldade com que o óleo escoar; quanto mais viscoso for um lubrificante, mais difícil de escoar, portanto, será maior a sua

capacidade de manter-se entre duas peças móveis fazendo a lubrificação das mesmas. A viscosidade dos lubrificantes não é constante, ela varia com a temperatura. Quando esta aumenta, a viscosidade diminui e o óleo escoar com mais facilidade. O Índice de Viscosidade mede a variação da viscosidade com a temperatura. Já a densidade indica o peso de certa quantidade de óleo a certa temperatura e é importante para indicar se houve contaminação ou deterioração de um lubrificante (ROCHA, 2009).

Para conferir-lhes certas propriedades especiais ou melhorar alguma já existente, especialmente quando o lubrificante é submetido a condições severas de trabalho, são adicionados produtos químicos aos óleos lubrificantes, que são chamados aditivos. Os principais tipos de aditivos são: anti-oxidantes, anti-corrosivos, anti-ferrugem, anti-espumantes, detergente-dispersante, melhoradores do Índice de Viscosidade, agentes de extrema pressão, etc. Os lubrificantes são, geralmente, aplicados nos setores automotivos, industriais, marítimos e ferroviários.

2.3 A curva PEV

A destilação é uma operação unitária (processo físico de separação), que utiliza o princípio das diferenças dos pontos de ebulição das substâncias presentes em uma mistura para separá-las. A destilação tem, basicamente, dois pontos de utilização:

- Obtenção da curva PEV de petróleo;
- Obtenção de cortes.

A temperatura de ebulição além de construir uma propriedade básica usada como indicativo da volatilidade é usada também, tal como a densidade, para caracterização de frações de petróleo e para correlacionar inúmeras propriedades.

A determinação da temperatura de ebulição utiliza diferentes procedimentos em laboratório. Na indústria do petróleo, de acordo com a finalidade, são usuais os seguintes procedimentos:

- Destilação diferencial fracionada, com refluxo e com diversos estágios de equilíbrio (PEV), operação em batelada utilizada em laboratório para

avaliação de petróleo e seus produtos, procedimento que segue a norma ASTM D 2892;

- Destilação diferencial, sem refluxo e com apenas um estágio de equilíbrio, operação em batelada utilizada em laboratório em controle de qualidade de produtos, procedimento que seguem as normas ASTM D 86 e/ou D 1160;
- Destilação simulada, por procedimento cromatográfico em fase gasosa, que utiliza recheio apolar para eluir, em uma coluna cromatográfica, os hidrocarbonetos em ordem crescente de pontos de ebulição. Esse procedimento é utilizado em avaliações de petróleo e frações, segundo a norma ASTM D 7169.

Todos esses ensaios são precisos, porém o mais exato é o procedimento PEV, seguido pela destilação simulada. No entanto, em todos ocorre o efeito das interações intermoleculares, que impede uma separação perfeita dos componentes. Um dos fatos relevantes a ser considerado na utilização da temperatura de ebulição na caracterização de misturas é o de que não existe uma temperatura média em que todos os componentes se vaporizem. O ponto de ebulição não é uma grandeza aditiva. A vaporização ocorre em uma faixa de valores, o que faz com que o número de parâmetros a ser considerado seja grande, para viabilizar a utilização direta desta propriedade como uma grandeza característica da fração.

Pelo procedimento de destilação diferencial com refluxo e vários estágios de equilíbrio obtém-se um ótimo grau de fracionamento utilizado em laboratórios, os quais são realizados em batelada, com aquecimento controlado e progressivo. Nas chamadas colunas PEV, dependendo do número de componentes, pode-se chegar a um grau de fracionamento quase que perfeito, o que no limite significaria separar os componentes em temperaturas correspondentes aos seus pontos de ebulição verdadeiros. Isto é possível porque se trabalha em condições estáveis de operação, utilizando-se elevada razão de refluxo de topo e elevado número de estágios de equilíbrio, obtendo-se as condições adequadas para se efetuar a transferência de massa e calor necessária a esse fracionamento. O vapor formado pelo aquecimento do líquido existente no balão ao subir para o topo da coluna entra em contato com o refluxo de líquido que retorna do condensador de topo. Estes sucessivos contatos diretos entre as fases em diferentes temperaturas provocam a formação de

gradientes de temperatura ao longo da coluna, com conseqüente condensação de parte do vapor que sobe e vaporização de parte do líquido que desce ao longo da coluna. Desta forma, obtém-se um ótimo fracionamento pelo procedimento de destilação diferencial fracionada (PEV).

Com os dados destas destilações (a avaliação da temperatura e rendimento das amostras obtidas) é obtida a curva de destilação de Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV). A partir deste processo, se conhecem os rendimentos de cada derivado no petróleo. As amostras que são analisadas para se conhecer a qualidade dos derivados também são obtidas a partir deste processo.

O petróleo é avaliado em termos da curva PEV, o que pode possibilitar investigação de campos de produção, estabelecer estratégias operacionais e otimização de processos (MACIEL FILHO *et al.*, 2006).

A representação da curva PEV é feita por diagramas denominados gráficos de distribuição. Neles, podem-se definir o rendimento do petróleo como as porcentagens de destilado *versus* a temperatura. Esta propriedade permite, então, estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado.

A determinação da curva PEV está bem estabelecida para frações destiladas que alcançam valores de temperatura de ebulição de até 565 °C. Dois métodos convencionais especificados pela ASTM são necessários para a determinação da distribuição de ponto de ebulição de óleos crus. O primeiro método, ASTM D 2892, é satisfatório para a destilação abaixo de 400 °C. O segundo método, ASTM D 5236, realizado a pressões reduzidas (50-0,1 mmHg) pode ser usado para evitar o craqueamento térmico, permitindo a destilação de componentes crus que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400 °C. O máximo de temperatura atmosférica equivalente possivelmente atingida com o método ASTM D 5236 é 565 °C.

No entanto, para valores de temperaturas maiores que 565 °C não existe, ainda, uma metodologia padrão estabelecida para a determinação da curva PEV. A extensão da curva PEV do petróleo é muito importante, pois, para alguns petróleos, o rendimento mássico acima de 565 °C pode ser superior a 30%. Isso implica num melhor aproveitamento do petróleo aumentando assim a quantidade de destilado.

No CENPES/PETROBRAS, realiza-se a destilação do petróleo seguindo o método ASTM D 2892, para ensaio à pressão atmosférica, e ASTM D 5236 para destilação em condições a vácuo. Essa operação a vácuo é necessária para evitar o craqueamento térmico da amostra (quebra de hidrocarbonetos), que ocorre em temperaturas acima de 340 °C.

Dentre algumas propostas correntes para a determinação da curva PEV acima de 565 °C está à destilação simulada por cromatografia gasosa (DS-CG) que não apresenta bons resultados quando frações com PEV acima de 565 °C são analisadas, por apresentarem grande quantidade de componentes com elevada massa molar. A destilação simulada a altas temperaturas por cromatografia gasosa (MADHUSUDAN, 1998) é um método que também não é padronizado e apresenta problemas de decomposição térmica, devido à sua elevada temperatura operacional, gerando resultados com certo grau de incerteza.

Outros métodos, como destilação simulada por cromatografia líquida (PADLO & KUGLER, 1996) e a destilação simulada por fluido supercrítico (SATO *et al.*, 2000), também não estão padronizados, pois são técnicas recentes e não estão plenamente estabelecidas.

Atualmente, tem-se o método utilizando o processo de destilação molecular o qual se apresenta como técnica potencial para obtenção de porcentagem mássica em relação à temperatura para as frações de destilado. Em BATISTELLA (1999), pode ser verificada a robustez do processo de destilação molecular, uma vez que apresenta tempos de operação extremamente curtos e condições de temperatura suaves, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevada massa molar e termicamente sensíveis (BATISTELLA & MACIEL, 1998). No caso do petróleo, evita o craqueamento térmico, permitindo, assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da curva PEV real. A técnica da destilação molecular tem sido reportada (BODUSZYNSKI & ALTGELT, 1994). No caso do petróleo, deve-se estabelecer uma relação entre as condições operacionais da destilação molecular e a curva PEV.

Em BATISTELLA *et al.* (2005), uma correlação foi apresentada seguindo esta metodologia. Os dados de temperatura do destilador molecular e porcentagem em massa de destilado, determinados experimentalmente, foram utilizados para extensão da curva PEV (Equação 2.1).

$$PEV = 456,4 + 0,1677 \times T_{DM} + 1,64 \cdot 10^{-4} \times T_{DM}^2 + 4,13 \cdot 10^{-6} \times T_{DM}^3 \quad (2.1)$$

na qual:

PEV = Ponto de Ebulição Verdadeiro (°C);

T_{DM} = Temperatura de operação do destilador molecular (°C).

Esta correlação, denominada Correlação DESTMOL, permite que os dados de temperatura do destilador molecular sejam convertidos em temperaturas atmosféricas equivalentes, que são as que se utilizam nas curvas PEV convencionais.

Segundo SANTOS (2005), a extensão da curva PEV a partir da correlação DESTMOL atingiu valores próximos a 700 °C, com muito boa continuidade e substancial coincidência com a curva obtida a partir dos pontos determinados pelas ASTM. No entanto, avaliando-se as curvas projetadas para valores de corte tendendo a 100% (Figura 2.2), verificou-se a tendência da curva para uma assintótica, enquanto que a extrapolação da curva PEV obtida via ASTM tende a se estabilizar, ou seja, comportamento não comum, até porque a extensão não é prevista no ajuste da correlação com os dados da ASTM.

Em SBAITE *et al.* (2006) foi estendida a curva PEV por meio do processo de destilação molecular, utilizando a correlação DESTMOL. Esta apresentou ótimos resultados e uma boa precisão, contribuindo para a valorização do petróleo pesado.

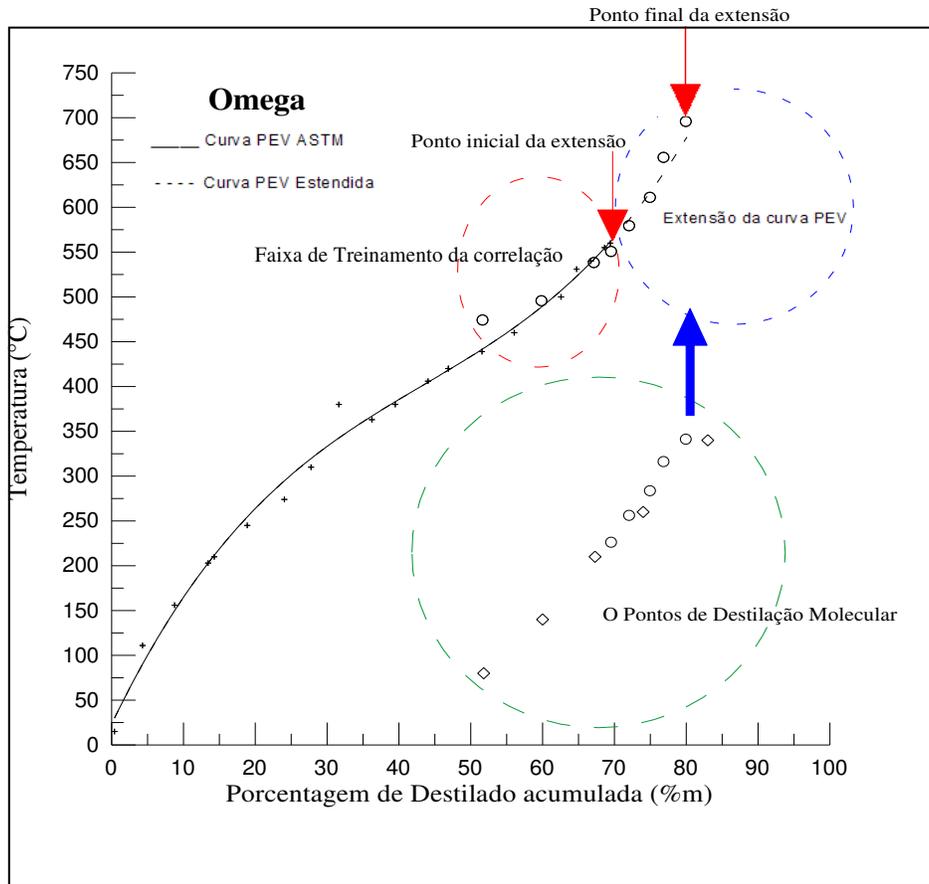


Figura 2.2 Curvas PEV ASTM e determinada por SANTOS (2005), e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Omega.

Ainda, segundo SANTOS (2005), a extensão da curva PEV a partir dos dados obtidos com a destilação molecular, proporcionou bons ajustes incluindo os valores de PEV acima de 700 °C. A expressão desenvolvida foi feita para apenas 04 petróleos. Com um universo maior de dados, a correlação DESTMOL poderá ser ajustada para uma maior precisão, incluindo a extensão para valores de PEV acima de 700 °C. Portanto, a partir do processo de destilação molecular pode-se fazer a extensão da curva PEV trabalhando com os resíduos de petróleos provenientes da destilação atmosférica, fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS. A curva PEV para esses petróleos está bem definida para temperaturas até 560 °C, nesta tese fez-se a extensão dessa curva a partir da porcentagem de destilado acumulado na destilação atmosférica.

2.4 O processo de destilação molecular

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. (BATISTELLA, 1996). Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (HICKMAN, 1943).

Segundo FREGOLENTE *et al.* (2006), a destilação molecular é um robusto processo de separação, purificação e/ou concentração de produtos naturais. Geralmente, os materiais processados são complexos e termicamente sensíveis, tais como vitaminas e ácidos graxos insaturados.

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído normalmente por dois ou mais estágios (SANTOS, 2005).

A destilação molecular opera eficientemente a pressões de 0,001 mmHg, onde a taxa de destilação é máxima, sem ocorrer retorno das moléculas evaporadas devido a quase ausência de colisões de moléculas na fase vapor (BATISTELLA, 1999).

Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, baixa temperaturas, encontrando, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alta massa molar bem como para aqueles termicamente sensíveis (ERCIYES *et al.*, 1987).

A destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isso é feito de três maneiras:

1) Pela agitação vigorosa do líquido, o que exige destilador com agitação. Tem-se como exemplo deste processo, o destilador molecular com raspadores deslizantes. Os raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos;

2) Pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O equipamento de filme descendente é formado por dois tubos concêntricos. O tubo externo é o evaporador e o tubo interno é o condensador;

3) Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga; esta é a forma preferida de evaporador (PERRY & CHILTON, 1980).

O poder de separação dos destiladores moleculares é definido como a razão entre a separação na destilação e o grau máximo de separação. O grau máximo de separação numa única passagem por um destilador molecular é definido, por sua vez, como um “prato teórico molecular”. Apesar de pesquisas terem sido feitas para definição deste conceito, ficou aparente que o grau máximo de separação é variável, dependendo das condições de operação e também do tipo de equipamento, sendo maior nas destilações a pequenas taxas e melhor aproximada quando a agitação superficial é grande (BATISTELLA, 1999).

2.5 Caracterizações dos grupos de petróleo

Caracterizar físico-quimicamente uma substância significa definir seu comportamento físico-químico em processos ou equipamentos industriais sob diferentes condições operacionais, avaliando sua reatividade, afinidade, incompatibilidade, estabilidade, solubilidade, facilidade para vaporizar, para cristalizar, para escoar entre outros parâmetros.

A avaliação, ou caracterização de petróleos, é a atividade que, por meio de análises qualitativas e quantitativas dos componentes dos petróleos, visa dar subsídios para os

diversos segmentos da indústria do petróleo no tocante às características dos petróleos e seus derivados, além de identificar a potencialidade de produção de produtos especiais.

Por serem misturas complexas, o petróleo e seus derivados devem ser caracterizados por métodos próprios que permitam conhecer o seu comportamento físico e químico, quando submetidos a diferentes condições de operação. A caracterização de uma substância pode ser obtida por determinações experimentais de sua composição e de suas propriedades químicas e físico-químicas ou por métodos de cálculo que permitam estimar a composição e as propriedades da substância (FARAH, 2003)

Desde o início da indústria de petróleo, detectou-se a necessidade de se dispor de métodos de estimativa da caracterização físico-química das frações do petróleo, devido à dificuldade de se dispor de métodos analíticos que forneçam estes dados a um custo baixo.

Em 1951, VAN NES & VAN WESTEN disseram que a separação das frações pesadas em componentes individuais era uma empreitada sem esperança. Mesmo a preparação e identificação de frações uniformes – contendo exclusivamente moléculas de mesmo tipo e tamanho – é extremamente difícil e demanda muito tempo. Tal pensamento foi reafirmado por BODUSZYNSKI & ALTGELT (1994).

Esta afirmação, apesar de ser feita há mais de 50 anos, ainda permanece atual, tornando-se cada vez mais presente na medida em que crescem a necessidade de conhecimento físico-químico do petróleo e suas frações, especialmente as pesadas. Quanto maior o ponto de ebulição da fração de petróleo, maior a sua complexidade química e tanto mais difícil e cara é a sua caracterização por técnicas analíticas de laboratório.

O emprego da cromatografia gasosa permite, de forma usual, a determinação da composição molecular de naftas leves, de ponto de ebulição menor que 130 °C. Para naftas pesadas, de ponto de ebulição entre 130 °C e 220 °C, a aplicação da cromatografia gasosa é mais problemática. Neste caso, opta-se pela sua separação em grupos de compostos, conhecida como cromatografia gasosa PIONA que fornece a composição química por grupos de compostos do tipo parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos de mesmo número de átomos de 15 carbonos. Para as frações médias e pesadas de destilação destinadas à produção de querosene de aviação, entre 180 °C e 240 °C, de diesel, entre 240 °C e 360 °C, e gasóleo, entre 360 °C e 550 °C aplica-se a espectrometria de massa combinada com a cromatografia gasosa e/ou líquida, para se conhecer sua composição em

termos de famílias de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e poliaromáticos (FARAH, 2006).

Novos procedimentos de separação estão em desenvolvimento, destacando-se a chamada destilação molecular, “*short path*”. Por este processo, consegue-se separar uma fração com ponto de ebulição entre 550 °C e 700 °C, sobre a qual pode ser conduzida a técnica de cromatografia líquida associada à espectrometria de massas, obtendo-se informações semelhantes às obtidas para as frações de gasóleo de vácuo. Porém, as técnicas disponíveis são muito trabalhosas, de alto custo, e os resultados são freqüentemente, discordantes entre si. Para fins de pesquisas foi utilizada uma enorme máquina de espectroscopia de massa, desenvolvida originalmente para identificar partículas nucleares e compostos individuais de massa molar até 1000 kg/kmol, para análise de um óleo brasileiro e de outros de outras origens (RODGERS *et al.*, 2002). A composição das frações residuais ainda permanece bastante desconhecida, apesar dos grandes esforços de pesquisa realizados. Em termos de composição química, pode-se obter a porcentagem de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio por análise elementar e as porcentagens de carbono aromático e de carbono saturado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

As primeiras tentativas de pré-fracionar produtos de petróleo e de outros combustíveis fósseis foram baseadas em extração. De um modo geral, estes métodos apresentam muitos inconvenientes, pois são intensivos em mão de obra, demorados e estão sujeitos a problemas como a formação de emulsões ou de precipitados. Devido aos inconvenientes citados, os métodos de extração foram progressivamente substituídos por métodos baseados em Cromatografia Clássica.

JEWELL *et al.*, (1972) desenvolveram um método para separação de destilados pesados de petróleos. Este método tornou-se popular como método SARA e separa a amostra em grupos de ácidos, bases, compostos nitrogenados neutros, saturados e aromáticos. As técnicas analíticas usadas incluem cromatografia de troca iônica, cromatografia de coordenação e cromatografia de adsorção.

JONES *et al.*, (1977) desenvolveram um método de fracionamento de petróleos utilizando a cromatografia líquida. O método é bastante interessante por utilizar um único gel (Sephadex LH-20) em três diferentes mecanismos de retenção. Este método é designado

a produtos de grandes quantidades de frações para testes biológicos com alterações mínimas na composição das amostras.

VOGH & THOMSON (1981) desenvolveram um método para fracionamento de petróleos e óleos crus utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) preparativa, em colunas de alumina e sílica gel.

Atualmente o grupo de pesquisa LDPS/LOPCA/UNICAMP vem estudando a caracterização de vários tipos de resíduos de petróleos, em LIÑAN *et al.*,(2010) caracterizou-se três tipos de petróleos por meio de análises de densidade, viscosidade e SARA.

SAVIOLI LOPES (2010) desenvolveu técnicas para análises de caracterizações de combustíveis desatando os estudos em reômetro, viscosímetro DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e karl ficher.

2.6 Destilação simulada (DS)

Destilação simulada (SimDis) é uma técnica de cromatografia gasosa que separa componentes (hidrocarbonetos) em ordem dos seus pontos de ebulição. É usado para diminuir o tempo que um laboratório de processo de destilação (físico) leva para construção da PEV. A separação é realizada com uma coluna cromatográfica apolar utilizando um cromatógrafo a gás equipado com: um injetor que pode ter temperatura programada e um detector de ionização de chama (FID), que é utilizado para detecção e medição dos hidrocarbonetos.

O resultado da análise SimDis prevê um rendimento quantitativo em função do ponto de ebulição do hidrocarbonetos presente na amostra. A tecnologia utilizada nesse processo é baseada na cromatografia gasosa, inicialmente proposta com a utilização de colunas recheadas. Com o advento da DS, baseada em métodos cromatográficos, os métodos de destilação convencionais passaram a ser denominados métodos de destilação física, como uma forma de diferenciação entre os diferentes processos.

SimDis e destilação física são procedimentos usados rotineiramente para a determinação de pontos de ebulição de óleos brutos e produtos refinados. O ponto de

ebulição com o perfil de rendimento desses materiais é utilizado em decisões operacionais e auxiliam os engenheiros da refinaria a melhorar o rendimento e qualidade do produto. Dados do SimDis são valiosos para modelagem de processos de refino e para melhorias em *design* e processo de otimização.

Por meio de correlações precisas entre HTSD e ensaios de destilação de petróleo bruto (métodos ASTM D 2892 e D 5236) o processo de destilação física pode ser substituído com sucesso pela DS. Isso deu à refinaria a capacidade de avaliar rapidamente óleos brutos de petróleo para a seleção daqueles com vantagens econômicas mais favoráveis e os parâmetros de refinação.

Métodos SimDis estão se tornando mais amplamente utilizado em aplicações ambientais. A DS de alta temperatura é útil para a caracterização de hidrocarbonetos que podem estar presentes no solo e na água na forma de contaminantes; por exemplo, para mapear e acompanhar a remoção de hidrocarbonetos no processo.

Os primeiros procedimentos de destilação, padronizados pela "American Society for Testing and Materials" (ASTM), datam de 1926 (FERREIRA, 2005). Entretanto, na década de sessenta, foi introduzido o conceito de destilação simulada (DS ou SimDis), que passou a fornecer informações bastante confiáveis para a indústria do petróleo em um intervalo de tempo menor.

SimDis foi relatado no início da década de 1960 por EGGERTSEN *et al.* (1960) e GREEN & WORMAN (1965), como um método capaz de simular o processo de uma destilação (física) laboratorial usando cromatografia gasosa.

A técnica SimDis baseia-se no pressuposto fundamental que o componentes apolares dos hidrocarbonetos de uma amostra elui em ordem crescente de seus pontos de ebulição na coluna cromatográfica/fase estacionária. A eluição, ou retenção, é o tempo dependente da pressão de vapor do componente e sua afinidade com a fase estacionária.

A destilação é o processo de separação mais utilizado no refino de petróleo. Embora a unidade de refino tenha alguns contratempos que não são visto no laboratório de destilação de escala, a destilação de laboratório é valiosa na simulação do processo de instalação real. Processos de melhoria e otimização podem ser feitas com a ajuda do laboratório.

A análise cromatográfica por destilação simulada deve ser capaz de fornecer, como resultado final, uma curva de destilação semelhante à curva gerada pelo método convencional PEV.

Comparando-se as duas técnicas citadas acima, é possível elaborar uma relação de vantagens no uso da destilação simulada em relação ao método convencional PEV, sendo que dentre as vantagens desse método, podem ser citadas:

- Precisão do método;
- A amostra pode ser obtida em um intervalo de tempo menor;
- Os valores de PFE (Ponto Final de Ebulição) alcançados são bem maiores;
- Pequena quantidade de amostra é necessária para realização dos ensaios;
- Custos menores quando comparados a destilação física do laboratório;
- Alto nível de automação envolvido no processo;
- Maior reprodutibilidade dos dados devido a pouca intervenção do operador.
- Valiosa ferramenta de trabalho para avaliar novos produtos brutos podendo confirmar a qualidade do petróleo antes da compra.
- Garante a integridade do produto bruto durante o transporte e entrega.

Como desvantagem pode-se apontar o fato de que não é possível obter amostras de destilado para análises.

A cromatografia gasosa de alta temperatura é uma técnica de separação onde a fase móvel é constituída por um gás de arraste inerte, enquanto que a fase estacionária pode ser composta de um líquido ou um sólido. Por este método, gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados de acordo com a distribuição diferencial de seus componentes entre as fases.

Os gases mais utilizados são: nitrogênio, hidrogênio, hélio e argônio. A separação da amostra ocorre, preferencialmente, por eluição, da seguinte forma: por meio de um sistema de injeção, a amostra é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária, por meio de uma corrente contínua de gás, a amostra é arrastada após a vaporização. Essa

vaporização acontece sob ação de temperaturas convenientes no local de injeção das amostras, bem como na coluna. Desta forma, de acordo com as propriedades dos diferentes componentes da amostra em relação às da fase estacionária, tais substâncias vão sendo retidas por tempos determinados, chegando à saída da coluna em tempos diferentes. Estas passam, então, por um detector adequado, que envia um sinal para um registrador. Isto possibilita a detecção e quantificação dos diversos componentes da amostra.

2.7 Viscosidade

A viscosidade absoluta ou dinâmica é uma propriedade da matéria que caracteriza a fluidez de um fluido. É representada pelo símbolo grego μ , com unidades no sistema internacional em Pa.s. A razão entre a viscosidade absoluta e a massa específica constitui a viscosidade cinemática, representada como: $\nu = \mu/\rho$, em m^2/s . A viscosidade depende de diferentes parâmetros tais como o esforço mecânico, o tempo, assim como da temperatura e outras condições ambientais (LIÑAN, 2009).

Pela reologia podemos diferenciar os materiais como Newtonianos e não-Newtonianos. Os materiais de tipo Newtoniano se caracterizam por ter uma viscosidade que depende da temperatura, mas é independente da taxa de cisalhamento, já a viscosidade dos materiais de tipo não-Newtonianos depende da taxa de cisalhamento (LOPES, 2010). Para muitos materiais não-Newtonianos, a viscosidade diminui com o incremento da taxa de cisalhamento, o qual confere ao material a característica de pseudo-plástico (THERMO SCIENTIFIC, 2007).

Geralmente, os valores de viscosidade cinemática são reportados nas temperaturas padrões de 38 °C e 99°C em unidades centistoks (cst), no entanto, são usadas também as condições de temperatura de 40 °C, 50 °C, e 60°C para registrar o valor desta propriedade para frações de petróleo (RIAZI, 2004).

2.7.1 Comportamento Reológico

O termo reologia vem de *rheo-deformação* e *logya-ciência*, ou seja, reologia é definida como ciência que estuda o modo pelo qual a matéria se deforma ou escoar, quando

submetidas a forças externas (MACHADO, 1996 apud JÚNIOR, 2007). Conforme TOLEDO (1991) apud JÚNIOR (2007) é a ciência que estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação. A variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas caracteriza um escoamento (MACHADO, 1996 apud JÚNIOR, 2007).

As características de deformação e escoamento de um dado material, isto é, suas propriedades reológicas, irão depender da massa molar, da possibilidade de formação de ligações inter-moleculares, da forma com que a molécula adota em solução, de sua concentração, da temperatura em que são efetuadas as medidas e da intensidade da força aplicada sobre o material (WILLIAMS (1971); NAÉ (1993); (BURGALASSI *et al.* (2000)).

Segundo SCHAMM (2006), a reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. Corpos neste contexto podem ser sólidos, líquidos ou gases. Os sólidos ideais deformam-se elasticamente. A energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida. Fluidos ideais, tais como líquidos e gases deformam-se irreversivelmente, eles fluem. A energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão.

A propriedade do fluido que tem a maior influência nas características de escoamento é a viscosidade, a qual descreve a magnitude da resistência ao escoamento devido a forças de cisalhamento dentro de um fluido (SINGH & HELDMAN, 1993).

A tensão de cisalhamento (Equação 2.2) pode ser definida como uma força F aplicada tangencialmente em uma área A , sendo a interface entre a placa superior e o líquido abaixo, gerando um fluxo na camada líquida. A velocidade do fluxo que pode ser mantida com uma força constante é controlada pela resistência interna do líquido, ou seja, por sua viscosidade (SCRHAMM, 2006).

$$\tau = \frac{F(\text{força})}{A(\text{área})} = \frac{N(\text{Newton})}{m^2} = Pa \text{ [Pascal]} \quad (2.2)$$

A viscosidade, portanto, pode ser expressa matematicamente ao dividir a tensão pela taxa de cisalhamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento, partículas rígidas se orientam em direção ao fluxo. Alinhamentos de moléculas ou partículas permitem que elas escorreguem umas pelas outras mais facilmente.

Líquidos simples (como a água), soluções de baixa massa molar, dispersões diluídas e soluções poliméricas diluídas apresentam um comportamento newtoniano. (SHARMA *et al.*, 2000). Como exemplos de fluidos newtonianos, podem-se citar os óleos e soluções de polímeros. Os gases e a maioria dos líquidos compostos por moléculas relativamente simples de baixa massa molar apresentam comportamento newtoniano.

2.8 Massa molar

Para a determinação da massa molar foram estudados dois métodos: Osmometria de Pressão de Vapor (VPO) e cromatografia por permeação em gel (GPC). Embora o primeiro método seja utilizado pela Petrobras e recomendado pela literatura não foram alcançados bons resultados nesta tese. Os valores eram inconsistentes e não obedeciam a uma lógica seqüencial, levando assim a busca por uma técnica alternativa, sendo escolhida a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC).

A técnica de GPC promove uma seletiva e dinâmica distribuição das moléculas do soluto entre duas fases líquidas separadas, dependentes de uma estrutura estacionária contendo poros de tamanho controlado. Entre outros usos, quando aplicada a uma série homóloga de polímeros como proteínas, tendo densidade e formas semelhantes, pode fornecer um método rápido e útil de determinar a massa molar e a forma dessas macromoléculas (COLLINS *et al.*, 2006).

GPC tornou-se a técnica mais utilizada para analisar as amostras do polímero, a fim de determinar suas massas molares e a distribuição de massa molar. A GPC é predominantemente usada para análises de compostos de alta massa molar, incluindo polímeros orgânicos (poliolefinas, poliestireno, poliamidas), silicone e biopolímeros (proteínas, ácidos nucleicos, oligossacarídeos, peptídeos, açúcares e glicóis). A GPC vem sendo utilizada desde os anos 60 (GUIMARAES & COLLINS, 1995).

A GPC tem sua resolução baseada no tamanho efetivo das moléculas dos componentes da amostra em solução, sendo a única cromatografia com retenção mecânica e cuja coluna é recheada com matéria inerte com poros de tamanho controlado. Por outro lado, na cromatografia convencional as separações são possíveis devido à partição entre os componentes da amostra na fase em movimento (fase móvel) e a fase estacionária (KAMATH & WILD, 1990).

Cromatografia de permeação em gel (GPC) é comumente usada para a caracterização do peso molecular de polímeros. Para determinar com precisão o peso molecular, é necessária uma solução adequada, no qual o polímero é completamente solúvel, e necessário também um detector correto, que capta a distribuição do raio de giro das moléculas do polímero, quando essas são fracionadas por meio da coluna da GPC (YANG, 2007).

Segundo CHAKRABORTY *et al.* (2006) a técnica de GPC também pode ser usada para caracterizar material de baixa massa molar como a resina. Neste estudo a massa molar da resina formaldeído 4 - alquil-fenol foi determinada por permeação em gel cromatografia (GPC). Em DOH *et al.* (2008), a GPC foi utilizada para caracterizar materiais derivados de petróleo pesados, misturas de asfalto, a fim de descobrir uma mistura ainda mais resistente.

Existem limites que determinam o intervalo de tamanho dos poros. O limite inferior de permeação, chamado de limite de permeação, é aquele abaixo do qual as moléculas de menor tamanho são difundidas dentro dos poros do material, o limite superior, limite de exclusão, é aquele acima do qual as moléculas não permeam os poros. Moléculas de tamanho intermediário entre ambos os limites são separadas total ou parcialmente de acordo com a seletividade característica de cada material. Então, são eluídas da coluna, sem resolução, moléculas menores que o limite de permeação e maiores do que o limite de exclusão, separando somente as que se encontram dentro destes limites (BILLMEYER & ALTGEL, 1971). As colunas operam em um intervalo correspondente a massas molares entre 10^2 a 10^7 Dalton, e dependendo do polímero elas influenciam os resultados de massa molar e a sua distribuição (FREEMAN, 1990).

GPC separa com base no tamanho ou o volume hidrodinâmico das moléculas. Isso é diferente de outras técnicas de separação, que dependem das interações físicas ou

químicas. A separação ocorre através do uso de gel poroso embalado em uma coluna. As moléculas menores podem entrar nos poros mais facilmente e, portanto, gastam mais tempo nesses poros, aumentando seu tempo de retenção. Por outro lado, as moléculas maiores gastam pouco ou nenhum tempo nos poros e são eluídas mais rapidamente (SKOOG, 2006).

Os géis utilizados como fase estacionária para GPC devem ter o tamanho dos poros cuidadosamente controlado, a fim de ser capaz de separar compostos. O eluente (fase móvel) mais comum é o tetrahidrofurano (THF).

A GPC oferece vantagens como: simplicidade na técnica, insensibilidade a solventes e temperatura, condições amenas e versatilidade, pois é possível separar substâncias com massas molares abaixo de 1000 ou de vários milhões, variando a matriz gel (COLLINS *et al.*, 2006). Com uma calibração, os dados dos materiais são convertidos para uma curva de distribuição de massa molar e as médias dos seus respectivos podem ser calculadas. (RODRIGUES, 1997).

Para investigar as propriedades de polímeros, em particular, a GPC pode ser muito vantajosa. Na verdade a maioria das amostras podem ser analisadas cuidadosamente em uma hora ou menos. Portanto, GPC tem permitido de forma relativamente fácil e rápida, a avaliação da massa molar e distribuição de amostras do polímero.

No entanto, a técnica GPC oferece algumas desvantagens: há um número limitado de picos que podem ser resolvidos dentro da escala de tempo da execução do GPC. Além disso, a técnica de GPC requer em torno de pelo menos 10% de diferença da massa molar para uma resolução razoável entre picos (SKOOG, 2006).

Outra desvantagem da GPC para polímeros é que filtrações devem ser realizadas antes de utilizar o instrumento para evitar poeira e outras partículas de arruinar as colunas e interferir nos detectores. Embora útil para proteger o instrumento, a pré-filtração da amostra tem a possibilidade de retirar maior peso molecular da amostra antes que possa ser carregada na coluna.

2.9 Planejamento de experimental

A necessidade da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de diferentes áreas a buscarem técnicas sistemáticas de planejamentos (RODRIGUES & LEMMA, 2005).

A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (BOX *et. al.*, 1978 apud RODRIGUES & LEMMA, 2005). Para que esta metodologia atinja os objetivos desejados, é necessária a integração do processo, da estatística e do bom senso.

Em geral, a estatística é usada quando a quantidade de informações é numerosa, porém a atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento dos experimentos em que estes dados devem ser obtidos, e quando isso é feito de forma apropriada, muitas conclusões podem ser tiradas (BARROS NETO *et al.*, 1996).

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que estamos procurando. Nos experimentos realizados nesta tese, diferentes informações estavam sendo buscadas, para isso diferentes modalidades de planejamentos foram utilizados. Dentre elas estão o planejamento fatorial completo e o planejamento fatorial estrela completo.

Os planejamentos fatoriais consistem, basicamente, em selecionar um número fixo de níveis nos quais cada variável investigada varia em todas as combinações possíveis umas com as outras. Os resultados obtidos por meio dos planejamentos fatoriais nos fornecem os efeitos de cada variável frente à variável de resposta, determinando as variáveis mais importantes no processo.

No processo de destilação molecular tem-se, basicamente, 05 variáveis de operação, sendo elas: temperatura da alimentação, vazão da alimentação, temperatura do evaporador, temperatura do resíduo e temperatura do condensador. Em MACIEL (2006),

foi realizado um planejamento fatorial para estudar as variáveis mais significativas para o processo. Foi possível determinar que a temperatura do evaporador é a variável mais significativa no processo de destilação molecular.

Nessa Tese o software *Statística 7.0* (Statsoft Inc (2004)) foi usado como ferramenta na análise estatística. No Capítulo 4, são mostrados com mais detalhes os planejamentos dos experimentos executados no destilador molecular, usando como matéria-prima óleos lubrificantes e os resíduos de petróleo.

CAPÍTULO 3- METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos com detalhes os equipamentos e as metodologias utilizadas para a execução deste trabalho.

3.1 Destilador Molecular de Filme Descendente

Trabalhos desenvolvidos por SANTOS (2005), WINTER (2007), LOPES (2008) ROCHA (2008), utilizaram o equipamento de destilação molecular importado fabricado pela UIC-GmbH, modelo KDL 5 (Figura 3.1), disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp. Porém, com o avanço dos estudos em diferentes petróleos fez-se necessária um aprimoramento da tecnologia para se trabalhar especificamente com resíduos de petróleo. Para esse fim, foi desenvolvido pelo grupo um protótipo nacional de destilação molecular, que se adequasse melhor a esse tipo de processamento, que será descrito a seguir.



Figura 3.1 Foto do destilador molecular de filme descendente importado pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.

Como mencionado à necessidade de utilizar um equipamento especificamente adequado para ensaios com frações pesadas de petróleo, com facilidade operacional, permitindo elevadas temperaturas operacionais, com facilidades anti-solidificação das linhas, controle preciso e total das variáveis de processo além de rápida operação, foi proposto pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP, o desenvolvimento e construção de um protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente (Figura 3.2), o qual foi utilizado nesta etapa do trabalho.

As principais facilidades implementadas no destilador nacional para garantir flexibilidade operacional, precisão e reprodutibilidade dos resultados são:

- vazão de alimentação rigorosamente constante e controlada;
- aquecimento das linhas com elevado controle térmico;
- sistema de aquecimento homogêneo do evaporador, dividido por setor, dotado de um robusto sistema de medida e controle;
- sistema de resfriamento do condensador com temperatura controlada;
- rotação do gerador de filme ajustável de acordo com o processo;
- sistema de alto vácuo dimensionado para condições mais extremas de processo;
- controle automático das massas de saída e elaboração automática da extensão das curvas de ponto de ebulição verdadeiro;
- monitoramento e controle do balanço mássico do processo (etapa em implementação).

Uma característica especial de destilação molecular é o fato de que o processo pode ser realizado a pressões abaixo de 10^{-3} mmHg absoluto. Isto significa que a evaporação pode ser feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que com qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura de filme reduzida (entre 0,05 e 2 mm dependendo da viscosidade do material em estudo) torna possível um tempo de residência muito curto na superfície de evaporador aquecido, isto é, menos de um

minuto. Isto produz uma destilação muito branda, de forma que frações podem ser destiladas sem chegar à faixa de temperatura de decomposição.



Figura 3.2 Foto do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP.

Por fim, na Figura 3.3 está ilustrado um esquema do destilador molecular de filme descendente, indicando os principais componentes do equipamento, como: o vaso de alimentação, o corpo do destilador, o rotor, o sistema de *trap*, as bombas responsáveis pelo vácuo, o recipiente coletor da fração destilado e de resíduo.

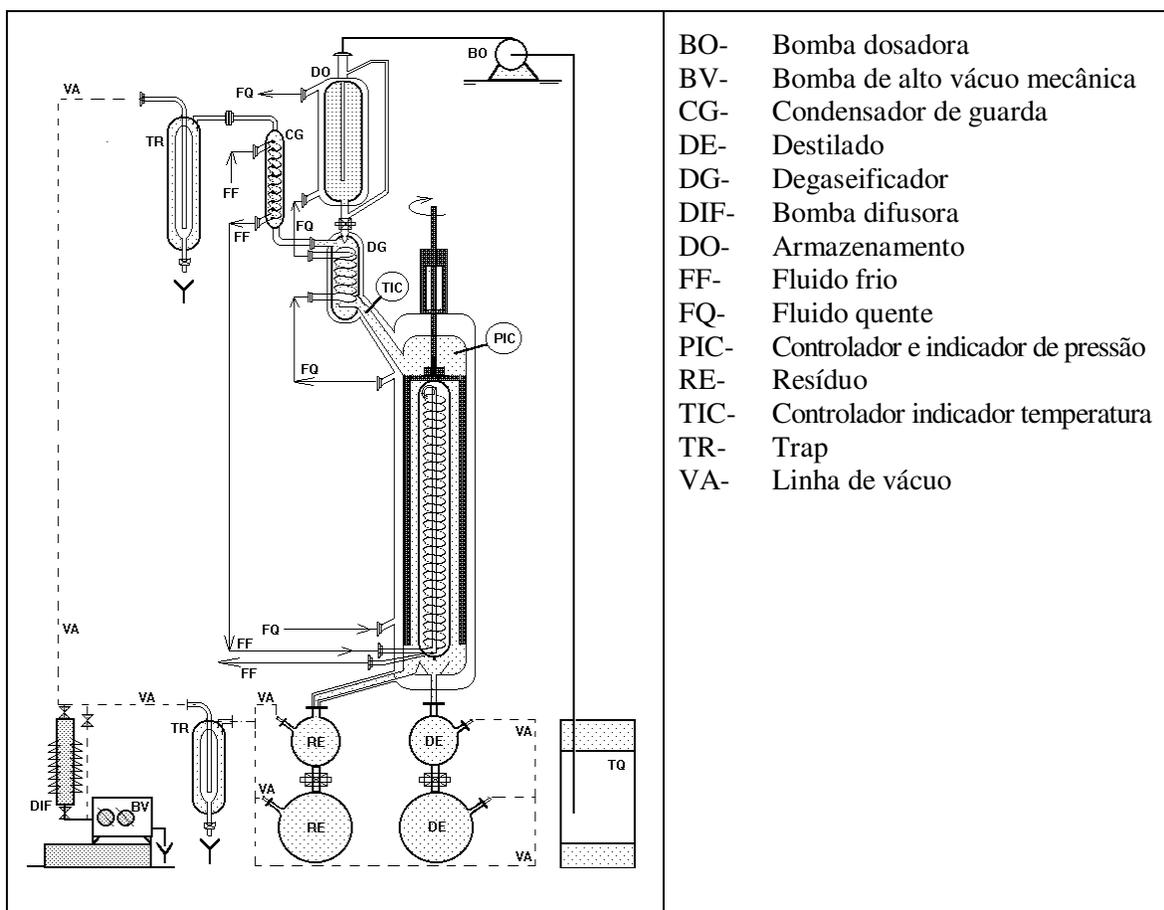


Figura 3.3 Esquema do Destilador Molecular de Filme Descendente
(BATISTELLA *et al.*, 2005).

O princípio de operação do protótipo (Figura 3.3) é como segue: uma bomba de engrenagem, com uma vazão pré-estabelecida alimenta a amostra proveniente de um recipiente com aquecimento a uma temperatura de alimentação, também pré-estabelecida sobre um prato de distribuição giratório. A força centrífuga distribui o material sobre a superfície interna do evaporador que também se encontra a uma temperatura pré-estabelecida; a gravidade faz isto fluir para baixo; o sistema de agitação redistribui a amostra uniformemente e constantemente ao redor do evaporador até a extremidade inferior na forma de um filme muito fino na parede de evaporador, onde é parcialmente vaporizado. Esta condição é fundamental para que a relação área de evaporação por volume destilante seja a máxima possível (SANTOS, 2005).

Por ser um equipamento nacional, a introdução, quando necessária, de novos recursos visando à melhoria do mesmo é mais rápida, fácil e econômica comparada com o destilador importado.

O modelo do destilador molecular de filme descendente é o de filme agitado, que apresenta excelente espalhamento da amostra sobre o evaporador. Todo o projeto do equipamento é constituído em aço inoxidável, com sistemas de vedação para altas temperaturas. Possui, também, elevado nível de automação, incluindo-se supervisórios, com sistemas térmicos prevendo as dificuldades operacionais nos estudos com petróleos pesados.

Sua capacidade operacional de aproximadamente 5 L/h possibilita seu uso em desenvolvimento e otimização de estudos envolvendo a caracterização de frações pesadas de petróleo.

O sistema de alimentação contém um reservatório de 4L que comporta normalmente um galão de petróleo (3,6 L) e o sistema de aquecimento é independente por resistência elétrica. Seu posicionamento foi determinado buscando uma máxima aproximação do ponto de alimentação em relação ao evaporador no equipamento, para evitar que frações de petróleo se solidifiquem ao entrar no evaporador (Figura 3.4).



Figura 3.4 Sistema de alimentação.

O evaporador do destilador molecular possui área de $0,11\text{m}^2$, diâmetro de 100 mm e altura de 35 cm. É composto por um sistema de espalhamento homogêneo de líquido em

toda a superfície de evaporação. A espessura desta camada homogênea é menor do que 1 mm e a renovação deste filme é feita por meio de roletes em carbono especial (grafitado) de alta resistência térmica e química (permitindo-se temperaturas próximas a 500 °C) suportado num dispositivo de agitação concêntrico ao evaporador, na forma de uma gaiola. É composto por 4 hastes de espalhamento de 40 cm de comprimento. A rotação deste dispositivo é feita por de um motor elétrico acoplado a um redutor mecânico de velocidade e também por um sistema elétrico de controle de rotação, chamado inversor de frequência. Com esta configuração, são permitidas rotações da ordem de 300 rpm.

O evaporador (Figura 3.5) é aquecido por um sistema elétrico multipartido, com controle independente de temperatura em três pontos, o que possibilita elevadas taxas de troca térmica, maior controle da temperatura e maiores temperaturas operacionais. Níveis de temperatura mais altos são requeridos para efeito de estudo das frações de petróleos ultrapesados, os quais têm frações pesadas da ordem de 30% ou mais. No sistema convencional de destilação molecular a temperatura máxima atingida é de 350 °C. O destilador nacional está em constante adaptação para que possa alcançar temperaturas em torno de 450 °C. No atual estágio o equipamento já consegue trabalhar com temperaturas em torno de 350 °C, como o convencional.



Figura 3.5 Sistema de evaporação.

O condensador possui área de 0,10 m² e seu sistema permite operação sob temperaturas altas e controladas de até 95°C. Devido à área de troca térmica do

condensador e a mínima distância entre o evaporador e o condensador, os níveis de pressão compatíveis com a destilação molecular, da ordem de 10^{-3} mmHg, são rapidamente atingidos. O condensador contém tubos dispostos longitudinalmente, próximos um dos outros e estrategicamente orientados na saída da linha de vácuo, o que implica em alta eficiência de condensação e máxima recuperação dos vapores no sistema. Logo, minimizam-se os efeitos de arraste e migração de voláteis ao sistema de geração de vácuo o que faz com que o sistema de vácuo opere sob condições otimizadas.

O sistema de retirada de produtos (Figura 3.6) do destilador contempla as correntes de destilado e de resíduo. Tanto na corrente de destilado quanto na corrente de resíduo, as tubulações de interligação entre o destilador e as bombas estão numa distância mínima e também de fácil desmontagem para proceder com a manutenção e limpeza destas tubulações. A corrente de resíduo, por ser de alto ponto de solidificação, apresenta facilidade de entupimento. Desta forma, ela apresenta aquecimento em toda a sua extensão e controle individual de temperatura. Os mesmo recursos estão disponíveis para a corrente de destilado. Em ambos os sistemas de bombas, a entrada de ar no equipamento durante a operação é impedida por meio de válvulas de fluxo unidirecional de alta precisão. Mesmo em estado de estabilização da pressão, estas válvulas impedem a entrada de ar no sistema, pois sem isso não seria possível a obtenção de níveis de alto vácuo.



Figura 3.6 Sistema de coleta de resíduo e destilado.

Todos os sistemas descritos anteriormente estão interligados e, portanto, estão sob alto vácuo. O sistema de geração de vácuo (Figura 3.7) é composto por duas bombas de

vácuo, a saber: num primeiro estágio, é utilizada uma bomba mecânica de dois estágios, que permite pressões da ordem de 10^{-1} mmHg. O segundo estágio é composto por uma bomba difusora, esta que proporciona o vácuo final do sistema, da ordem de 10^{-3} mmHg. O *trap* de proteção é do tipo Liebig, com fluxo de fluido frio (monoetilenoglicol) internamente as serpentinas, permitindo que vapores de processo, que possivelmente migrariam para as bombas de vácuo, sejam retidos.

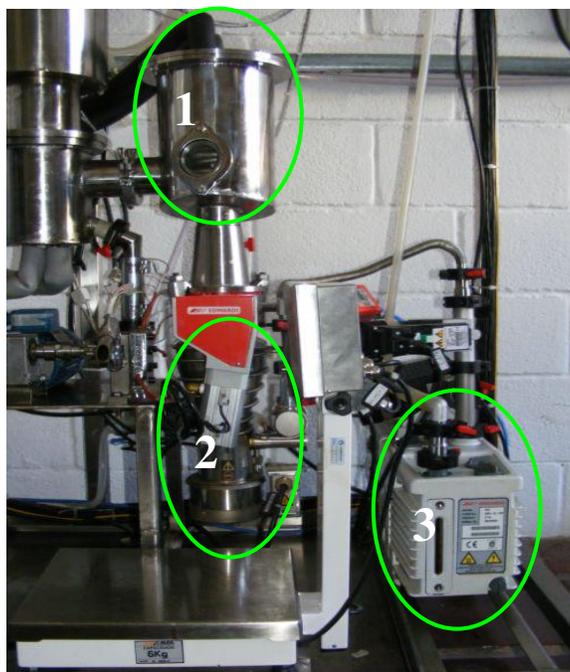


Figura 3.7 Sistema de geração de vácuo:

1 – Trap; 2 – Bomba Difusora; 3 – Bomba Mecânica.

O equipamento é totalmente programável e automatizado, o que permite ao pesquisador operá-lo por meio de um software instalado no computador. Na Figura 3.8 é mostrado o sistema de controle e supervisão do destilador molecular utilizado neste trabalho.

O programa de controle foi elaborado por um CLP (controlador lógico de programação). Este software controla o acionamento dos equipamentos da planta, tais como: inversores de frequência e motores, válvulas solenóides, controladores de potências entre outros. Também é responsável pelos controles de temperaturas, além de receber e enviar dados para o sistema de supervisão.

O sistema de supervisão é a interface entre o usuário e a planta de destilação molecular. Este programa foi instalado em um computador e se comunica com o CLP de controle, por meio de comunicação serial padrão. Deste modo, o sistema de supervisão recebe ou envia informações no controle da planta. As funções deste programa são:

- programação dos parâmetros de controle;
- programação as receitas de operação da planta;
- supervisão e atuação da planta, tanto em manual, quanto em automático;
- geração de gráficos de históricos e das variáveis de processo da planta;
- geração de relatórios dos alarmes ocorridos na planta.

Pelo sistema de supervisão, programam-se receitas de operação salvando-as no computador e no CLP de controle, sendo possível programar os parâmetros de controle e *setup*, individualmente. Além disso, o sistema de supervisão permite administrar e atuar diretamente na planta permite a visualização dos valores instantâneos e de gráficos das variáveis de temperatura e pressão que possibilitam ao operador uma observação completa do andamento do sistema. A planta pode operar de dois modos pelo sistema de supervisão:

Modo Manual – no qual o usuário pode ligar/desligar, individualmente, todos os equipamentos (motores, válvulas) e habilitar/desabilitar, individualmente, todos os controles de temperatura;

Modo Automático – no qual o usuário pode, por meio das receitas pré-programadas, operar a planta automaticamente.

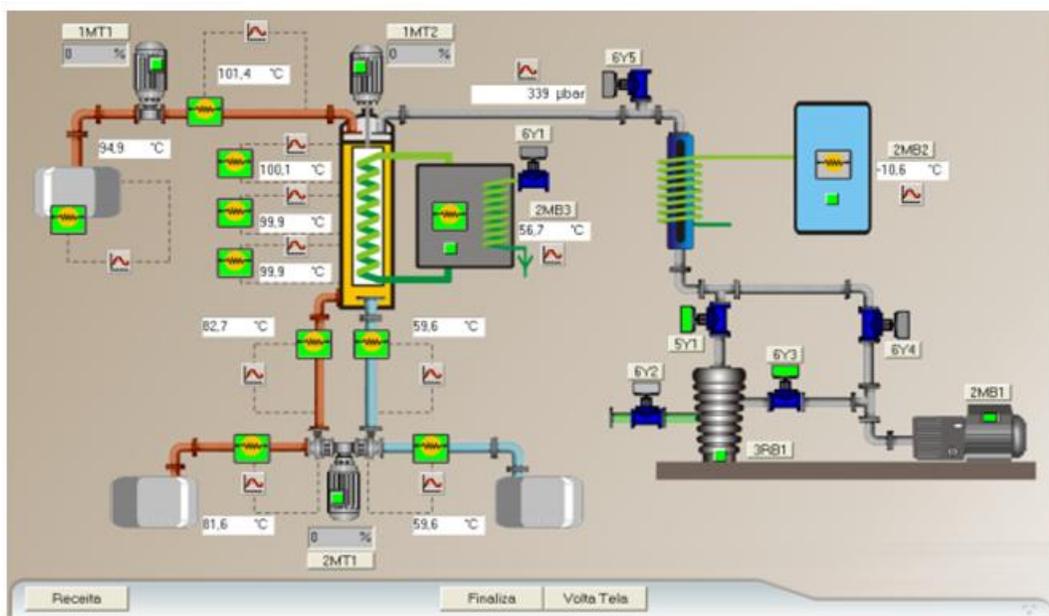


Figura 3.8 Figura esquemática do sistema de controle e supervisão do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente.

O diagrama esquemático do módulo do destilador de filme descendente, nível laboratório, é mostrado na Figura 3.9. De acordo com a figura, o material a ser destilado, proveniente do tanque de armazenamento TQ-01, é succionado pela bomba dosadora BO-01. O fluxo é medido e controlado com o valor pré-estabelecido (TIC-01). A seguir, o material a ser destilado é aquecido pelo sistema térmico AQ-01 para chegar ao evaporador. O líquido dentro do destilador é espalhado sobre o evaporador em uma camada fina e homogênea por um sistema de agitação por rotação. O evaporador tem aquecimento direto-elétrico, com três segmentos de aquecimento (UA-01). O aquecimento é homogêneo por todo o evaporador, medido e controlado com elevada precisão (TIC-02). A velocidade do rotor do sistema de agitação também é medida e controlada pelo sistema SIC a um valor pré-estabelecido. A pressão dentro do evaporador é medida pelo indicador PI. O sistema de resfriamento do condensador UR-01 proporciona um controle sobre o “fluido frio”, controlando e indicando sua temperatura (TIC-03). O condensador é resfriado por um líquido refrigerante, neste caso, a água.

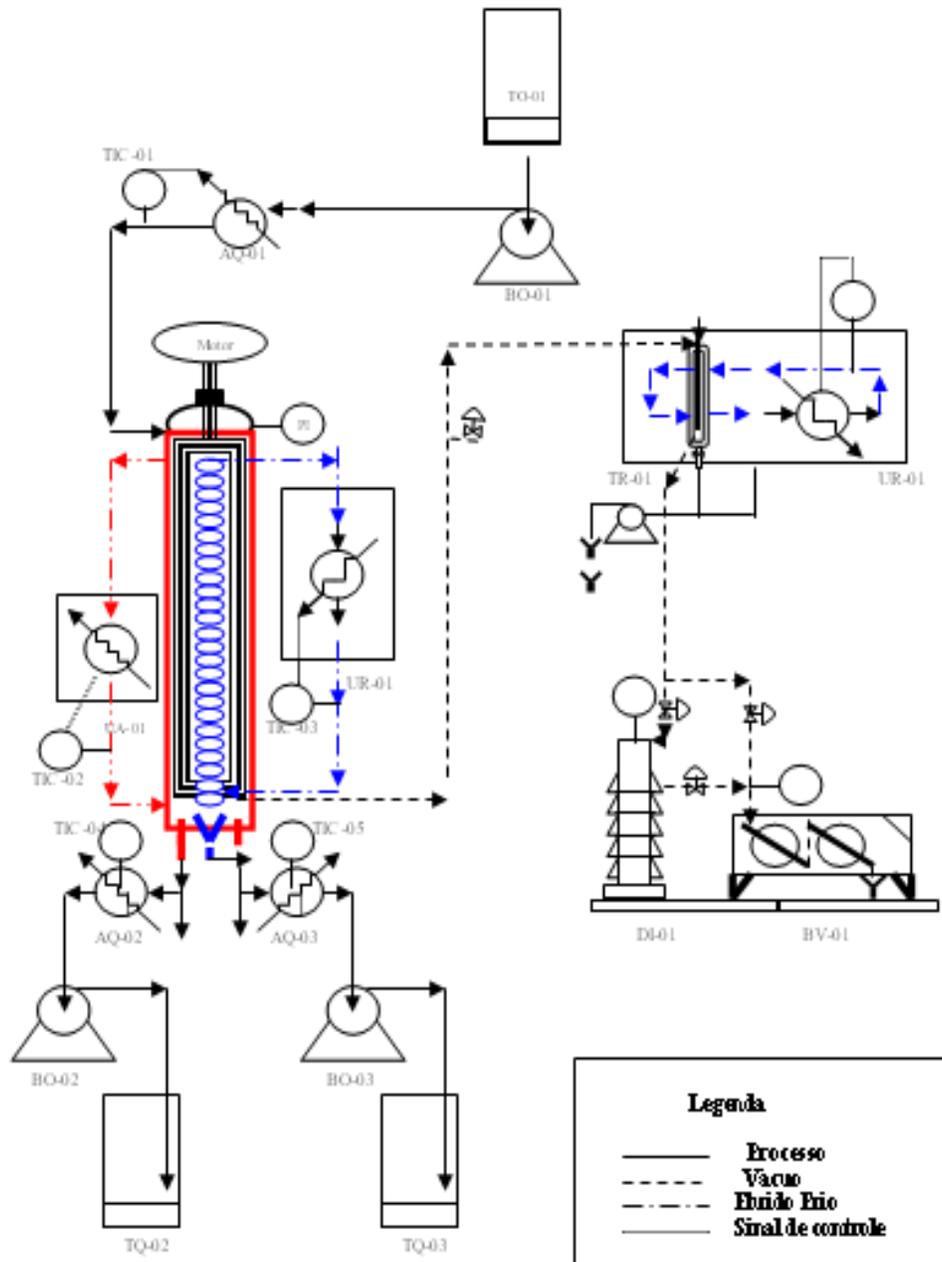


Figura 3.9 Diagrama esquemático do módulo de destilação molecular de filme descendente em escala Piloto.

O sistema de vácuo, como dito anteriormente, é composto por *trap* (TR-01), um sistema de refrigeração (UR-01), para gerar fluido frio ao *trap*, uma bomba difusora (DI-01) e bomba mecânica (BV-01). As válvulas da linha de vácuo possibilitam a partida, ou interrupção, do processo de destilação molecular, sem prejuízos ao sistema de vácuo. Ainda, há válvulas quebra-vácuo para o destilador.

As correntes de destilado e de resíduo efluentes do destilador molecular podem ser aquecidas, se necessário, pelos sistemas auxiliares AQ-02 (concentrado) e AQ-03 (destilado) e medidas e controladas (TIC-01 e TIC-05) independentemente. A bomba BO-03 succiona a corrente concentrada e a conduz ao reservatório TQ-02, esta a pressão ambiente. A bomba BO succiona a corrente destilada e a conduz ao reservatório TQ-03, também à pressão ambiente, para que possa ser manipulada e armazenada. Estas bombas de sucção permitem grande versatilidade ao equipamento, pois podem operar em regime contínuo e também permitem coletar amostra separadamente sem interromper (quebrar o vácuo) a destilação. Estas bombas apresentam vazões ligeiramente superiores à bomba dosadora, evitando o acúmulo de material dentro do sistema de destilação molecular.

As correntes de destilado e resíduo são coletadas em recipientes geralmente de vidro e são automaticamente pesadas pelas balanças interligadas no sistema. O rendimento da destilação é mostrado na tela de controle do destilador e, quando se trabalha com petróleo, a extensão da PEV é também mostrada a cada condição de trabalho escolhida.

Para familiarizar-se com o novo módulo e com as funções de cada sistema que o compõe, bem como a localização no painel de todos os indicadores e controladores de cada sistema, além das chaves de acionamento das válvulas da linha de vácuo, do *trap* e do sistema de resfriamento, foram inicialmente destilados os óleos lubrificantes A e B. Foram realizados planejamentos fatoriais para avaliar as variáveis do processo, que serão descritos no próximo capítulo. Após os experimentos com óleos lubrificantes, foram processados os resíduos de petróleo, como previsto no cronograma de atividades de execução da tese.

3.2 Planejamento experimental

O planejamento de experimentos é uma forma eficiente de eliminar várias fontes de variabilidade e identificá-las, assegurando que o experimento forneça informações precisas sobre as respostas de interesse. Em um planejamento experimental, a primeira etapa é determinar quais são os fatores e respostas de interesse para o sistema em estudo. Os fatores de entrada e os parâmetros de controle podem ter origem qualitativa (como por exemplo, diferentes tipos de eixo ou materiais) ou quantitativa (como por exemplo, temperatura do óleo e força atuante no sistema) e, obviamente, pode haver mais de uma resposta de interesse.

A princípio foi estudado o comportamento do destilador molecular, avaliando as variáveis de maior significância para o processo de destilação molecular, visando a obtenção de destilado. O grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP tem mostrado em alguns trabalhos (SANTOS, 2005; WINTER, 2007; LOPES, 2008; ROCHA, 2008), o comportamento das variáveis do processo da destilação molecular em relação à variável de resposta (porcentagem mássica de destilado) utilizando o destilador molecular de filme descendente importado.

WINTER (2007) executou um planejamento completo considerando apenas as variáveis significativas para investigar o processo de destilação molecular, estudando ainda um óleo lubrificante. O gráfico Normal comprovou que a temperatura do evaporador é a variável que mais afeta a porcentagem de destilado e que se desconsidera a temperatura do condensador.

A vazão de alimentação 10% corresponde a aproximadamente 550 mL/h e agitação do evaporador 50% equivale a 150 rpm. Para realização deste planejamento neste trabalho as variáveis mantidas constantes foram:

- Pressão: 10^{-3} mmHg;
- Temperatura de saída do resíduo e destilado: 40 °C;
- Agitação das saídas de destilado e resíduo: 50% (40 rpm).

A agitação na linha de saída de destilado e resíduo é um mecanismo para facilitar o escoamento e retirada das amostras. As variáveis restantes variaram de acordo com o óleo estudado e estão apresentadas no capítulo seguinte.

Os dados experimentais foram inseridos no programa *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)). No planejamento experimental geralmente busca-se um modelo estatístico, que se trata de uma equação matemática que discrimina a variável de resposta em função das suas variáveis independentes, para a execução de um tipo de experimento. A partir da aproximação matemática obtida, torna-se perceptível verificar a influência de uma ou mais variáveis em outra de interesse no experimento.

As variáveis independentes estudadas foram a temperatura do evaporador do destilador molecular (T_{DM}) e a vazão (Q), pois são as que mais influenciam na porcentagem mássica de destilado (variável dependente). O planejamento fatorial completo consiste em 07 experimentos sendo 03 pontos centrais.

3.3 Correlação DESTMOL

A destilação molecular aplicada para resíduos de petróleo se torna interessante pelo fato de possibilitar a extensão da curva PEV. Como o equipamento opera em alto vácuo tem-se a necessidade de corrigir essa temperatura trabalhada no evaporador para a Temperatura Atmosférica Equivalente (TAE) para assim dar continuidade a curva gerada pelo CENPES.

A correlação DESTMOL foi desenvolvida pelo grupo em 2005 com amostras de 5 diferentes resíduos de petróleos, descritos por SANTOS (2005). Esses resíduos foram separados em cortes (fração destilada) e resíduos (fração resíduo). Sendo que se mantiveram constante todas as variáveis do processo de destilação molecular, variando somente a temperatura do evaporador. Cada resíduo de petróleo foi destilado em cinco temperaturas diferentes.

Todas essas amostras geradas foram submetidas a análise de destilação simulada, no qual se obteve o ponto de ebulição inicial e final da amostra.

Combinando os dados de temperatura trabalhados no destilador molecular com os dados de temperatura de ebulição gerados no SimDis elaborou-se a correlação DESTMOL, na qual se pode determinar a temperatura real no qual o petróleo seria destilado em métodos convencionais (TAE).

Um dos objetivos dessa tese de doutorado é ampliar o universo de petróleos contidos na correlação, visto que muitos trabalhos, com diferentes resíduos de petróleo, foram realizados desde o início dos experimentos em 2005, tornando-a mais abrangente e ainda mais robusta, desenvolvendo assim uma nova correlação, chamada NOVA DESTMOL.

3.4 Destilação simulada

As amostras (resíduo atmosférico e seus cortes e resíduos da destilação molecular) foram diluídas com dissulfeto de carbono (CS_2) em aproximadamente 2% m/m. O solvente CS_2 de elevada pureza foi selecionado devido à solubilização dos resíduos, baixo ponto de ebulição e por ter um fator baixo de resposta no detector do CG.

A amostra de calibração que contém as n-parafinas de C5 até C110 foi preparada diluindo uma mistura líquida de n-parafinas leves (C5-C24), 7 μL e polywax 1000 (C26-C110), 0,02 g em CS_2 . Um gasóleo de referência padrão comercial de elevado ponto de ebulição foi utilizado para testar a calibração do HT-SimDis GC e foi preparado da mesma maneira como as amostras.

A destilação simulada HT- SimDis GC foi desenvolvida usando um cromatógrafo gasoso da série 7890A da Agilent Technologies® com injetor on-column (COC) e detector de ionização de chama (FID), configurado pela Wasson-ECE Instrumentation® seguindo a norma ASTM D 7169 que corresponde a destilação simulada com PFE de 720 °C (Figura 6.1). As amostras foram injetadas com um volume de 1,0 μL com um injetor automático. A programação de temperatura no injetor foi de 50°C até 430 °C à 15°C/min com um fluxo de coluna de 22,5 mL/min e no forno foi de 40 °C até 430 °C à 10 °C/min por 5 minutos, o tempo final do método foi de 44 min. Uma coluna capilar de sílica fundida de alta temperatura (fase estacionária de Polidimetilsiloxano, 6m de comprimento, 0,53 mm de

diâmetro interno, 0,15 da espesura de filme e fornecida pela Wasson) foi utilizada para a análise por HT-SimDis-GC.

O sistema computacional de aquisição de dados foi Chemstation. O software Ascent Simdis for HPChem A06.01 foi utilizado para processar os dados adquiridos a partir das análises cromatográficas.

3.5 Viscosidade via viscosímetro

O método ASTM D-7042 (2004) foi usado para a determinação das viscosidades dos cortes de destilado obtidos na destilação molecular. Os ensaios foram realizados no viscosímetro Stabinger SVM 3000 da marca Anton Paar, mostrado na Figura 3.10. O equipamento é constituído de dois sistemas de medição, como se observa na Figura 3.11: o primeiro, formado por um par de cilindros concêntricos rotacionais coaxiais, que medem a viscosidade dinâmica da amostra, e o segundo, formado por um sistema de oscilação na forma de um tubo em "U", pelo qual é medida a massa específica da amostra. Pela divisão do valor da viscosidade dinâmica, pelo valor da massa específica é calculada a viscosidade cinemática da amostra (ADÃO *et al.*, 2005).

Avaliou-se a variação da viscosidade com a temperatura. A amostra foi introduzida na forma líquida variando a temperatura até os limites do equipamento, que são de 40 a 100 °C. O viscosímetro *Stabinger SVM 3000* fornece, com somente 2,5 mL de amostra, valores de medição para a viscosidade dinâmica e cinemática, bem como a densidade.



Figura 3.10 Viscosímetro Stabinger SVM 3000.

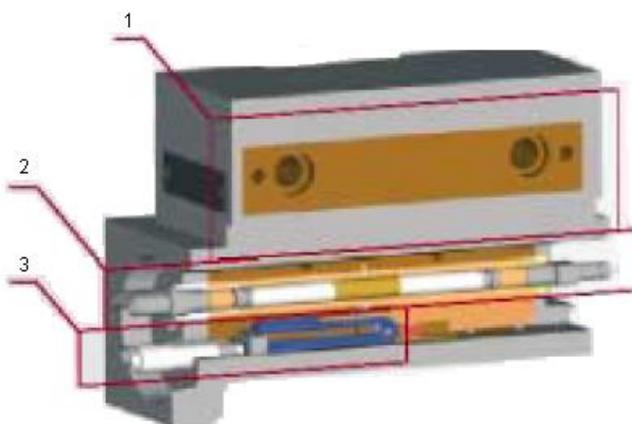


Figura 3.11 Células de medição completa (ADÃO *et al.*, 2005).

Os números indicados na figura representam: 1- Elemento Peltier, 2- Célula de Viscosidade, 3- Célula de massa específica.

Esse equipamento checa variações de temperatura na ordem de mais ou menos $0,005\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantém a amostra em equilíbrio térmico durante o tempo do ensaio. Normalmente, quando há desvios encontrados nos resultados, são devidos à contaminação no capilar provenientes da amostra anterior acarretado pela limpeza inadequada (ADÃO *et al.*, 2005).

A manipulação da amostra que envolve desde a preparação da amostra, preenchimento, limpeza e secagem da célula até a manutenção satisfatória do equipamento também é outra causa de desvios no resultado encontrado. O desvio padrão esperado por manipulação da amostra pode ser reduzido de acordo com os cuidados do operador, limpeza do sistema e ajuste correto e está na ordem de 3%.

A viscosidade dinâmica da amostra é determinada nesta célula, a partir do equilíbrio entre a velocidade rotacional no cilindro interno que, está sob a influência do esforço de cisalhamento da amostra, e de uma corrente *eddy* produzida pelo campo magnético de rotação.

Em seguida, a amostra passa pela outra célula, também termostatizada, onde é determinada a massa específica na temperatura do ensaio. Como já foi mencionada a divisão do valor da viscosidade dinâmica, pelo valor da massa específica é calculada a viscosidade cinemática da amostra (ADÃO *et al.*, 2005). Duas medições de viscosidade para cada temperatura do ensaio foram realizadas, com o objetivo de calcular o valor médio das medições para minimizar erros.

3.6 Viscosidade via reômetro

A determinação das propriedades reológicas de um fluido implica na determinação simultânea da tensão de cisalhamento e taxa de deformação, num mesmo ponto do aparelho de medição. Instrumentos comuns, capazes de medirem essas propriedades podem ser colocados em duas categorias gerais: tipo rotacional ou tipo tubo.

Os critérios para a escolha devem envolver, principalmente: a natureza do material; se é de baixa ou alta viscosidade; se é elástico ou não; a dependência da temperatura na viscosidade etc. Outra importante consideração é a precisão e exatidão requeridas e se as medidas são para controle de qualidade ou para pesquisa.

Para determinação das propriedades reológicas de um fluido são utilizados equipamentos que podem apresentar diferentes configurações, nas quais as mais comuns são: Sistemas Capilares e Sistemas Rotacionais.

Para analisar os resíduos da destilação molecular foi utilizado o reômetro HAAKE RheoStress 6000, da marca Thermo Scientific, pertencente aos Laboratórios LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP. A unidade de medição é como apresentada na Figura 3.12:



Figura 3.12 Reômetro HAAKE RheoStress 6000, para medições das viscosidades dos resíduos da destilação molecular. (THERMO SCIENTIFIC, 2007).

1 - Suporte de medição fixo constituído por: Motor para a rotação, Sistema de amortecimento de ar, Controlador de temperatura, Medidor da força normal; 2 -Sensor de placa (rotor); 3 -Placa mãe; 4 -Controlador de temperatura; 5 -Controlador elétrico.

O reômetro é constituído de um sensor placa-placa. O equipamento está projetado para fazer medições de deflexão da amostra quando uma força (torque) é aplicada. Opera num amplo intervalo de taxas de cisalhamento, e em especial, é adequado para medições a baixas taxas de cisalhamento e altas viscosidades, como as apresentadas nas frações e cortes pesados de petróleo.

Para os ensaios de resíduos de petróleo foi usado o sistema de sensor placa placa PP35, que está constituído do rotor, com especificação PP35H e a placa mãe, com especificação MP35. Entre as placas, se manteve uma distância de 1 mm, e foi usado um volume de amostra de 1 mL.

3.7 Massa molar via GPC

As análises de massa molar foram realizadas utilizando cromatografia de permeação em gel (GPC). O cromatógrafo GPC MAX modelo TDA 320 da marca Viscotek com uma pré-coluna “Guard Column” em série com as 2 colunas. As amostras foram diluídas em tetrahydrofurano (THF) grau HPLC até uma concentração de 0,1 mg/mL. Posteriormente, as amostras foram filtradas através de membranas de 0,45 µm (Millipore Corp.) para remover algum material insolúvel dentro das dissoluções. As dissoluções filtradas foram injetadas no sistema GPC com temperatura de forno 40°C, fase móvel de THF com fluxo de 0,7 mL/min, volume de injeção de 100 µL, comprimento de onda do UV de 340 nm e tempo de corrida de 65 minutos para cada amostra.

A curva de calibração das colunas analíticas do GPC para a determinação da distribuição da massa molar foi desenvolvida traçando dados de massa molar *vs.* volume de retenção utilizando um set de padrões de poliestireno (PS580, PS1300, PS2497, PS5460, PS8864, PS12347, PS16953 e PS28500) e padrões de hidrocarbonetos (naftaleno, tetralina, heptamolibdato amônio e carbazol) com massa molares de 580-28500 g/mol (TOVAR, 2011). A Figura 3.13 apresenta a curva de calibração de Log (MW) *vs.* volume de retenção (mL) dos padrões descritos anteriormente.

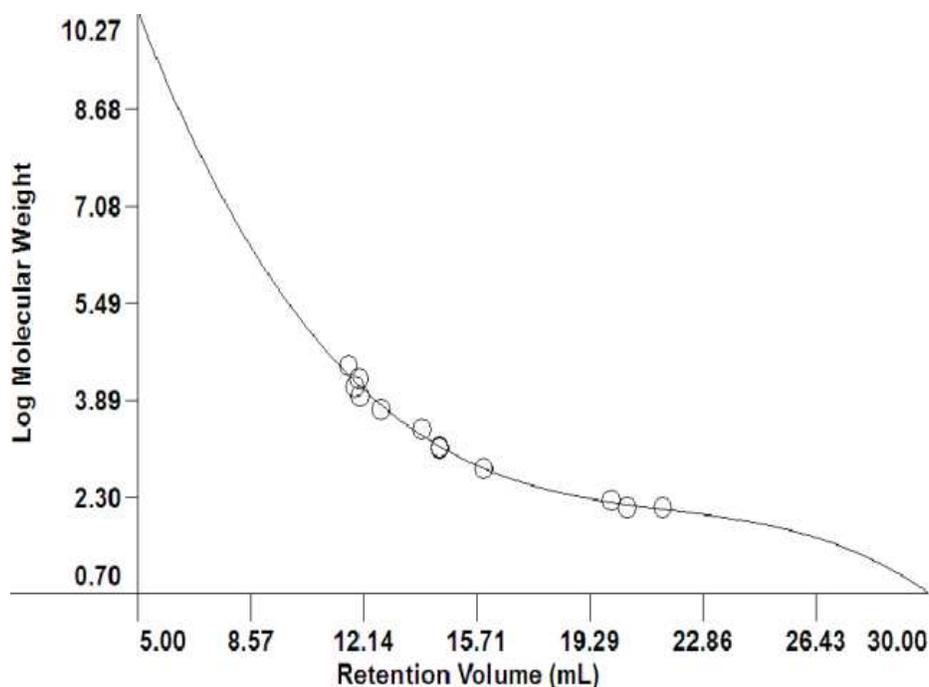


Figura 3.13 Curva de calibração para o sistema GPC na determinação da distribuição da massa molar.

3.8 Representação esquemática das etapas da tese

Na representação esquemática, Figura 3.14, pode-se visualizar as etapas que foram realizadas nessa tese de doutorado. As amostras de óleos lubrificantes e resíduos de petróleo foram enviadas pelo CENPES/PETROBRAS.

Essa representação em diagrama de blocos mostra todas as etapas da metodologia desse capítulo e resume o trabalho que foi executado no decorrer dessa Tese de Doutorado, visando alcançar todos os objetivos propostos.

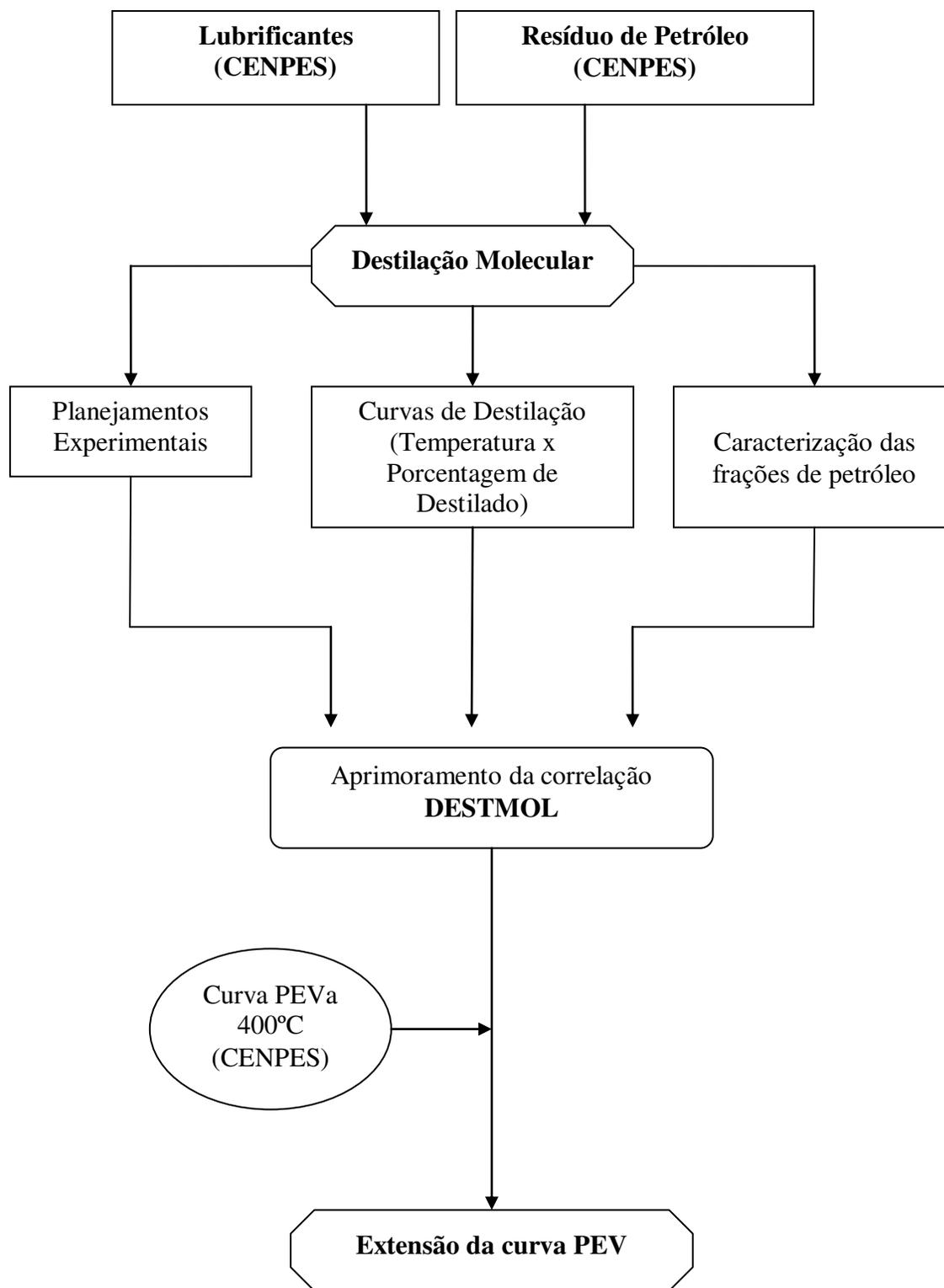


Figura 3.14 Representação esquemática das atividades desenvolvidas nesta tese de doutorado.

CAPÍTULO 4 – MAPEAMENTO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Neste capítulo será apresentado o planejamento fatorial para os óleos lubrificantes e resíduos de petróleo com o objetivo de mapear as condições operacionais do processo de destilação molecular de filme descendente. Os óleos lubrificantes foram chamados de A e B. Os resíduos de petróleo de Eta e Teta. Os nomes foram criados a pedido da Petrobras, para manter o sigilo de suas informações.

4.1 Experimentos com óleos lubrificantes

Foram feitos experimentos com óleos lubrificantes A e B (nomes fantasia) com o objetivo de familiarização com o equipamento de destilação molecular. As variáveis significativas do processo foram descritas por SANTOS (2005), onde foi determinado que somente a temperatura do evaporador era significativa para o processo. Realizaram-se os experimentos com essa matéria prima, por se tratar de uma matéria prima menos viscosa que os petróleos e de mais fácil manuseio. O primeiro óleo lubrificante estudado foi o lubrificante A, por ser menos viscoso que o lubrificante B.

Na Tabela 4.1 serão mostradas as temperaturas e as vazões trabalhadas no destilador molecular de filme descendente para o óleo lubrificante A de acordo com o planejamento fatorial completo. Para o segundo óleo lubrificante, B, a temperatura variou de 100 a 150 °C, e a vazão de 465 a 700 g/h conforme mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 Temperaturas do evaporados e vazões trabalhadas no DM para o lubrificante A.

Temperatura (°C)	Vazão (g/h)
90	465
90	700
115	680
115	680
115	680
140	465
140	700

Tabela 4.2 Temperaturas do evaporador e vazões trabalhadas no DM para o lubrificante B.

Temperatura (°C)	Vazão (g/h)
100	465
100	700
125	680
125	680
125	680
150	465
150	700

Os valores trabalhados foram escolhidos conforme a viscosidade do material, a primeira temperatura trabalhada retrata o início da destilação, e a última é escolhida conforme a porcentagem de destilado obtida. A vazão foi escolhida de acordo com as limitações do equipamento e os pontos intermediários são escolhidos conforme o planejamento fatorial completo solicita.

4.2 Planejamento fatorial completo de óleos lubrificantes

Os modelos estatísticos obtidos neste planejamento fatorial completo fornecem um modelo bastante representativo do processo de destilação molecular para as faixas estudadas neste trabalho e, por isso, foi escolhido.

Para os óleos lubrificantes foram realizados 07 experimentos, sendo 03 no ponto central. Os experimentos possibilitam avaliar o comportamento da porcentagem de destilado em função das variáveis temperatura e vazão do destilador molecular.

4.2.1 Planejamento Fatorial Completo do Lubrificante A

Na Tabela 4.3, são mostrados os níveis estudados no planejamento fatorial completo do óleo lubrificante A, e na Tabela 4.4 os dados obtidos por meio dos experimentos de destilação molecular usando o planejamento fatorial completo.

Tabela 4.3 Níveis Experimentais do Planejamento para o lubrificante A.

	-1	0	+1
Vazão (mL/h)	465	680	700
Tevaporador (°C)	90	115	140

Tabela 4.4 Dados obtidos nos ensaios do planejamento fatorial completo do Lubrificante A.

Temperatura (°C)	Vazão (g/h)	% Destilado	% Resíduo
90	465	12,5	87,5
90	700	19,4	80,6
115	680	60,2	39,8
115	680	59,3	40,7
115	680	60,2	39,8
140	700	98,2	1,8
140	465	91,0	9,0

Como pode ser observado, o aumento da porcentagem de destilado está diretamente relacionado com a temperatura do evaporador uma vez que com o aumento da temperatura tem-se um aumento da porcentagem de destilado. A vazão também influencia a variável de resposta, porcentagem de destilado (% D), com o planejamento fatorial pode-se quantificar a significância dessas duas variáveis.

Os dados da Tabela 4.4 foram inseridos no software *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)), e a tabela dos efeitos das variáveis em análise para o óleo lubrificante A foi gerada (Tabela 4.5). Nesta tabela, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo, vazão e temperatura do evaporador, na variável de resposta porcentagem de destilado, dentro da faixa de estudo mencionada na Tabela 4.3.

Tabela 4.5 Efeitos significativos do planejamento experimental do lubrificante A.

	Efeito	Erro Puro	Teste p
Média*	57,25	0,1963	0,000012
Vazão*	-7,05	0,5196	0,005388
Temperatura*	78,65	0,5196	0,000044

*Para um nível de confiança de 95%, $R^2 = 0,99407$

Na Tabela 4.5, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo (temperatura e vazão no caso estudo deste trabalho) na variável de resposta (porcentagem de destilado no presente caso), dentro da faixa de estudo pré-determinada (tabela de níveis). O erro puro é o erro associado aos experimentos e é calculado pelos 03 ensaios no ponto central. O **teste p** é a probabilidade de significância e, nesse caso, como o nível de confiança é de 95%, o **teste p** pode ter seu valor máximo de 0,05 (igual a 5%) para que o resultado seja significativo. Nas demais tabelas, é válido dizer que efeito, erro puro e **teste p** tem os mesmos significados mencionados aqui.

Ainda, pela Tabela 4.5, pode-se concluir que, quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 7,05 % na porcentagem de destilado em massa (%D), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 78,65 % na porcentagem de destilado em massa comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Outro fato importante observado na tabela de efeitos é que, analisando-se o teste p, fica claro que a vazão possui pouca significância estatística no processo de destilação molecular para o óleo lubrificante A para um nível de confiança de 95%. Com o software *Statística 7.0* (Statsoft Inc (2004)), a análise de variância (tabela ANOVA) também foi gerada (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 Análise de Variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do lubrificante A.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ
Regressão	6235,549	3	2078,51
Resíduos	37,21	3	12,40
Falta de Ajuste	36,67	1	36,67
Erro Puro	0,54	2	0,27
Total	6272,757	6	1045,46

Na qual:

SQ – Soma Quadrática

Gl – Graus de Liberdade

MQ – Média Quadrática

Estatisticamente, para o modelo ser significativo o F calculado para a regressão tem que ser pelo menos 10 vezes maior que o F da tabela (BARROS NETO *et al.*, 1986). No presente estudo, o valor de F calculado é 18 vezes maior que o F da tabela, como mostrado na equação 4.1. Logo o modelo produzido pelo planejamento fatorial completo do óleo A é significativo.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{2078,51}{12,40} = 167,57 \gg F_{3,3} = 9,28 \quad (4.1)$$

A equação do modelo considerando-se todos os efeitos é representada pela equação 4.2:

$$\%D = 57,26 + 39,32 \cdot T - 3,5 \cdot Q \quad (4.2)$$

Onde: %D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q= vazão de alimentação utilizada;

T = Temperatura do evaporador do destilador molecular;

Analisando o gráfico de Pareto na Figura 4.1, para uma confiança de 95%, têm-se como variáveis significativas a temperatura linear, a vazão linear e a temperatura com a vazão. Porém, quando se comparam essas 03 variáveis, observa-se que a influência da temperatura é muito maior, em relação às demais variáveis.

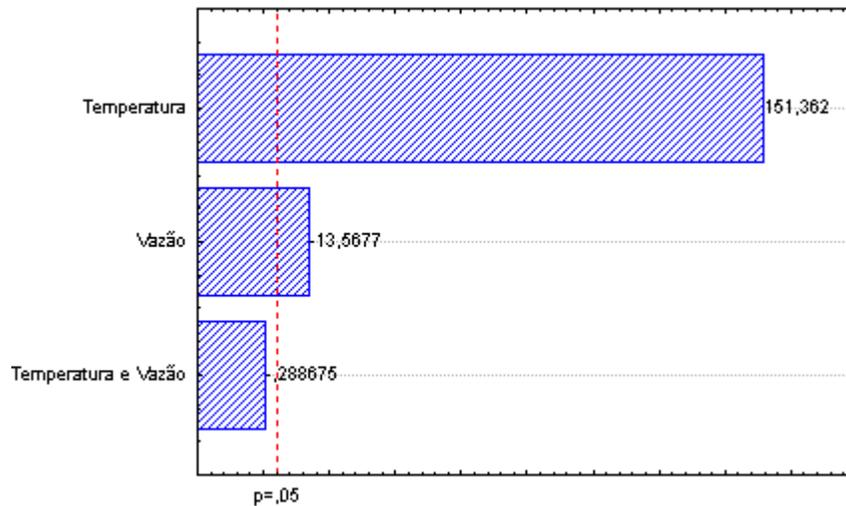


Figura 4.1 Gráfico Pareto para o lubrificante A.

Na Figura 4.2 é ilustrado o diagrama de contorno para o óleo lubrificante A, gerada pelo software *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)). Pode-se observar que a influência da temperatura é muito mais expressiva que a da vazão.

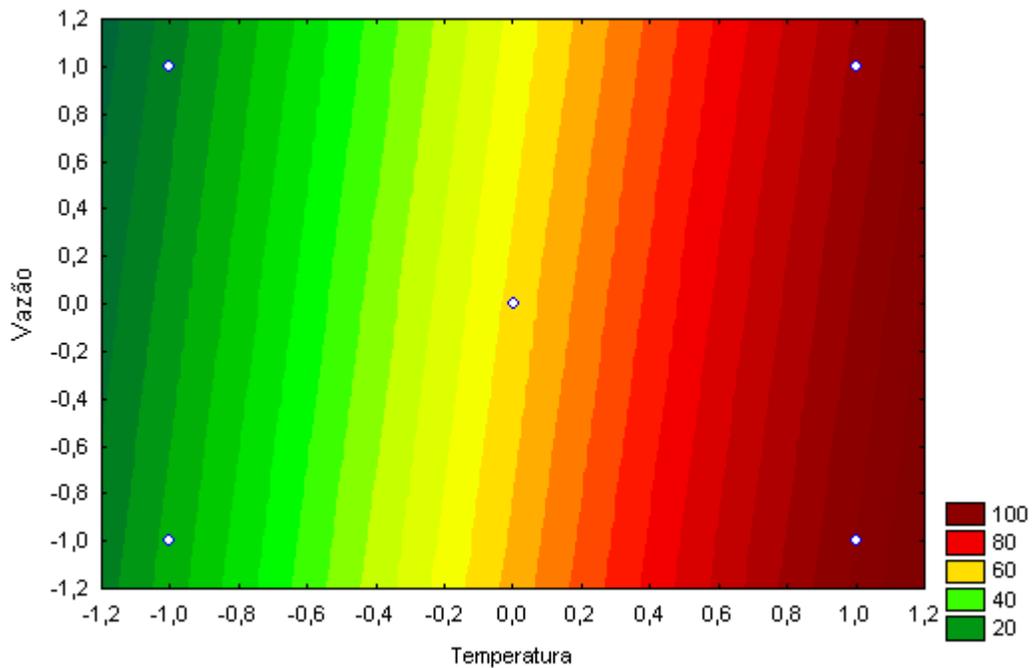


Figura 4.2 Diagrama de contorno gerado pelo Statistica 7.0 (Statsoft Inc (2004)) para o lubrificante A.

Analisando-se o diagrama de contorno (Figura 4.2) observa-se que quanto maior a temperatura, maior a porcentagem de destilado, independente do valor da vazão. Então, pode-se concluir que para o lubrificante A, a variável que mais influencia no processo de destilação molecular é a temperatura do evaporador.

4.2.2 Planejamento Fatorial Completo do Óleo Lubrificante B

Na Tabela 4.7, são mostrados os níveis estudados no planejamento fatorial completo do óleo lubrificante B. Na Tabela 4.8 os dados obtidos pelos experimentos de destilação molecular usando o planejamento fatorial completo.

Tabela 4.7 Níveis Experimentais do Planejamento para o lubrificante B

	-1	0	+1
Vazão (mL/h)	465	680	700
Tevaporador (°C)	100	125	150

Tabela 4.8 Dados do planejamento fatorial completo do lubrificante B.

Temperatura (°C)	Vazão (g/h)	% Destilado	% Resíduo
100	465	11,2	88,8
100	700	5,3	94,7
125	680	37,4	62,6
125	680	37,3	62,7
125	680	37,2	62,8
150	465	85,1	14,9
150	700	71,4	28,6

Os dados da Tabela 4.8 foram inseridos no software *Statística 7.0* (Statsoft Inc (2004)), e a tabela dos efeitos das variáveis em análise para o óleo B foi gerada (Tabela 4.9). Nesta tabela, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo, vazão e temperatura do evaporador, na variável de resposta porcentagem de destilado, dentro da faixa de estudo mencionada na Tabela 4.7.

Tabela 4.9 Efeitos significativos do planejamento experimental do lubrificante B.

	Efeito	Erro Puro	Teste p
Média*	40,7	0,038	0,000001
Vazão*	-9,80	0,100	0,000104
Temperatura*	70,0	0,100	0,000002

*Para um nível de confiança de 95%, $R^2 = 0,98803$

Os experimentos com o lubrificante B foram realizados nas mesmas condições do lubrificante A. Por meio da Tabela 4.9, pode-se concluir que, quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 9,8 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 70,0 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura tem maior influencia no processo do que a vazão. Analisando-se o teste p, fica claro que a vazão não possui significância estatística no processo de destilação molecular para o óleo B para um nível de confiança de 95%. A análise de variância (tabela ANOVA) também foi gerada pelo software *Statística 7.0* (Statsoft Inc (2004)), Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo do lubrificante B.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ
Regressão	5011,25	3	1670,42
Resíduos	60,71	3	20,24
Falta de Ajuste	60,69	1	60,69
Erro Puro	0,02	2	0,01
Total	5071.96	6	845,33

Na qual:

SQ – Soma Quadrática

GL – Graus de Liberdade

MQ – Média Quadrática

O modelo gerado para o lubrificante B não é significativo, pois o F calculado para a regressão é 9 vezes maior que o F da tabela, como mostrado na equação 4.3. Acreditasse que houve um acúmulo de material no interior do destilador, o que ocasionou uma separação não muito eficiente, quando comparada com o óleo A.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{1670,42}{20,24} = 82,54 \gg F_{3,3} = 9,28 \quad (4.3)$$

A equação do modelo considerando-se todos os efeitos é representada pela equação 4.4:

$$\%D = 40,70 + 35.T - 4,9.Q - 1,95.T.Q \quad (4.4)$$

Sendo: %D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q= vazão de alimentação utilizada;

T = Temperatura do destilador molecular;

Analisando o gráfico de Pareto na Figura 4.3, para uma confiança de 95%, têm-se como variáveis significativas a temperatura linear, a vazão linear e a temperatura com a vazão. Porém, quando se comparam essas 03 variáveis, observa-se que a influência da temperatura é muito maior, em relação às demais variáveis.

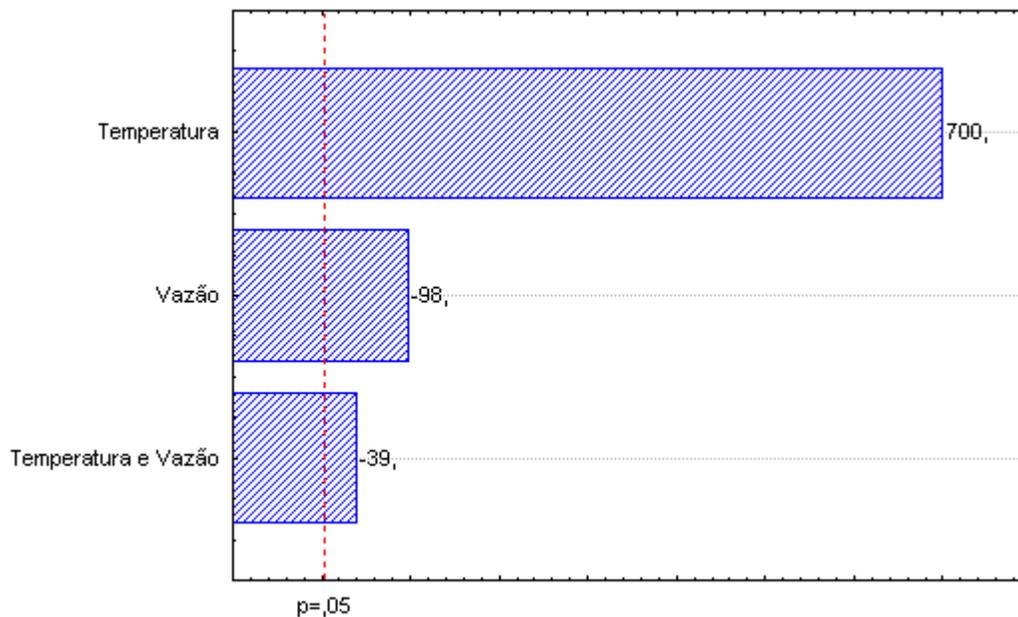


Figura 4.3 Gráfico Pareto para o lubrificante B.

A Figura 4.4 mostra o diagrama de contorno do óleo lubrificante B, gerada pelo *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)) Pode-se observar que a influência da temperatura é muito mais expressiva que a vazão, assim como para o lubrificante A.

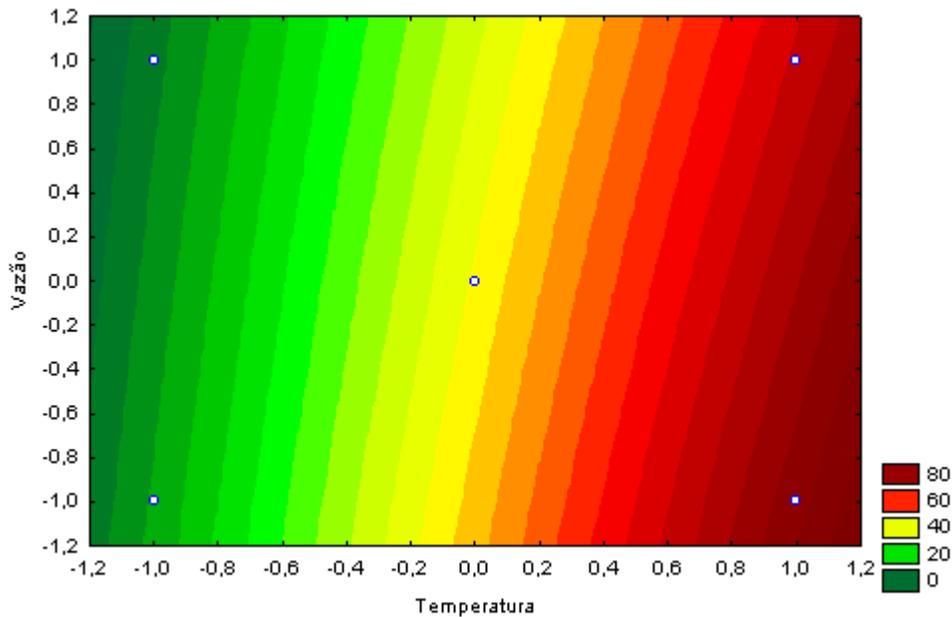


Figura 4.4 Diagrama de contorno gerado pelo software Statistica 7.0 para o lubrificante B.

Então, pode-se concluir que para o óleo lubrificante B, a variável que mais influencia no processo de destilação molecular é a temperatura do evaporador, assim como para o lubrificante A.

4.3 Planejamento fatorial estrela para resíduos de petróleos

Antes de apresentar os resultados obtidos por meio de planejamento fatorial em estrela para os resíduos de petróleo Eta e Teta 400 °C+, é importante ressaltar que os níveis do planejamento utilizados foram obtidos por meio de experimentos de destilação molecular sendo ajustados para cada tipo de resíduo de petróleo.

Foram realizados 11 experimentos, sendo três no ponto central para avaliar o comportamento da porcentagem de destilado (variável de resposta) em função das variáveis temperatura e vazão do destilador molecular (variáveis dependentes). Os experimentos realizados com os óleos lubrificantes mostram que quanto maior a temperatura de

destilação, maior a porcentagem de destilado e este comportamento também são esperados nos estudos a seguir, com as amostras de resíduo de petróleo.

4.3.1 Planejamento fatorial estrela do resíduo de petróleo Eta 400 °C

Na Tabela 4.11 são mostrados os níveis estudados no planejamento fatorial estrela do resíduo de petróleo Eta 400°C+, e na Tabela 4.12 os dados obtidos pelos experimentos de destilação molecular usando o planejamento fatorial estrela.

Tabela 4.11 Níveis Experimentais do Planejamento estrela do resíduo de petróleo Eta 400 °C+

	- 1,41	-1	0	+1	+1,41
Vazão (mL/h)	492	545	756	926	1017
T_{evaporador} (°C)	140	166	230	294	320

Tabela 4.12 Dados obtidos nos ensaios do planejamento fatorial estrela do resíduo de petróleo Eta 400 °C.

Vazão (mL/h)	T_{evaporador} (°C)	% de Destilado (%m)	% de Resíduo (%m)
756	140	13,2	86,88
926	166	24,9	75,1
545	166	28,2	71,8
1017	230	45,2	54,8
756	230	46,1	53,9
756	230	46,8	53,2
756	230	47,6	52,4
492	230	49,4	50,6
926	294	61,8	38,2
545	294	65,8	34,2
756	320	67,0	33,0

Os dados da Tabela 4.12 foram inseridos no software *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)), e a tabela dos efeitos das variáveis em análise para o resíduo de petróleo Eta 400°C+ foi gerada (Tabela 4.13). Nesta tabela, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo (vazão e temperatura do evaporador) na variável de resposta (porcentagem de destilado), dentro da faixa de estudo mencionada na Tabela 4.11.

Na Tabela 4.13, como já mencionado anteriormente, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo na variável de resposta, dentro da faixa de estudo pré-determinada (tabela de níveis). O erro puro é o erro associado aos experimentos e é calculado pelos três ensaios no ponto central. O teste p é a probabilidade de significância e, nesse caso, como o nível de confiança é de 95%, o teste p pode ter seu valor máximo de 0,05 (igual a 5%) para que o resultado seja significativo.

Tabela 4.13 Efeitos significativos do planejamento experimental do resíduo de petróleo Eta 400 °C+.

	Efeito	Erro Puro	Teste p
Média*	46,84	0,44	0,000087
Vazão*	-3,31	0,53	0,025085
Temperatura*	37,67	0,53	0,000201

*Para um nível de confiança de 95%, $R^2 = 0,99788$.

Pela Tabela 4.13, pode-se concluir que, quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 3,31 % na porcentagem de destilado em massa (%D), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 37,67 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Analisando-se o teste p, fica claro que a vazão não possui significância estatística no processo de destilação molecular para o resíduo de petróleo Eta 400°C+ para um nível de confiança de 95%. Com o *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)), a análise de variância (tabela ANOVA) também foi gerada (Tabela 4.14).

Tabela 4.14 Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo do petróleo Eta 400 °C+.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ
Regressão	2911,9	3	970,65
Resíduos	6,204	5	1,2408
Falta de Ajuste	5,06	3	1,68
Erro Puro	1,142	2	0,571
Total	2918,16	8	364,77

Onde: SQ – Soma Quadrática; gl – Graus de Liberdade; MQ – Média Quadrática.

Pode-se afirmar que o modelo é significativo, pois o F calculado para a regressão é mais que 144 vezes maior que o F tabelado, já que estatisticamente, para o modelo ser significativo, F calculado para a regressão tem que ser pelo menos 10 vezes maior que o F da tabela. Logo, o modelo produzido pelo planejamento experimental estrela do resíduo Eta 400 °C+ é significativo.

$$F = \frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{970,65}{1,2408} = 782,28 \gg \gg F_{3,5} = 5,41 \quad (4.5)$$

A equação do modelo considerando-se todos os efeitos é representada pela equação 4.6:

$$\%D = 46,83 - 18,84 \cdot T - 3,01 \cdot T^2 - 1,651 \cdot Q \quad (4.6)$$

Onde: %D = porcentagem de destilado em massa;

Q= vazão de alimentação utilizada;

T = Temperatura do destilador molecular.

Na Figura 4.5 tem-se a oportunidade de visualizar a influência das variáveis estudadas neste planejamento fatorial tipo estrela, pelo gráfico de Pareto.

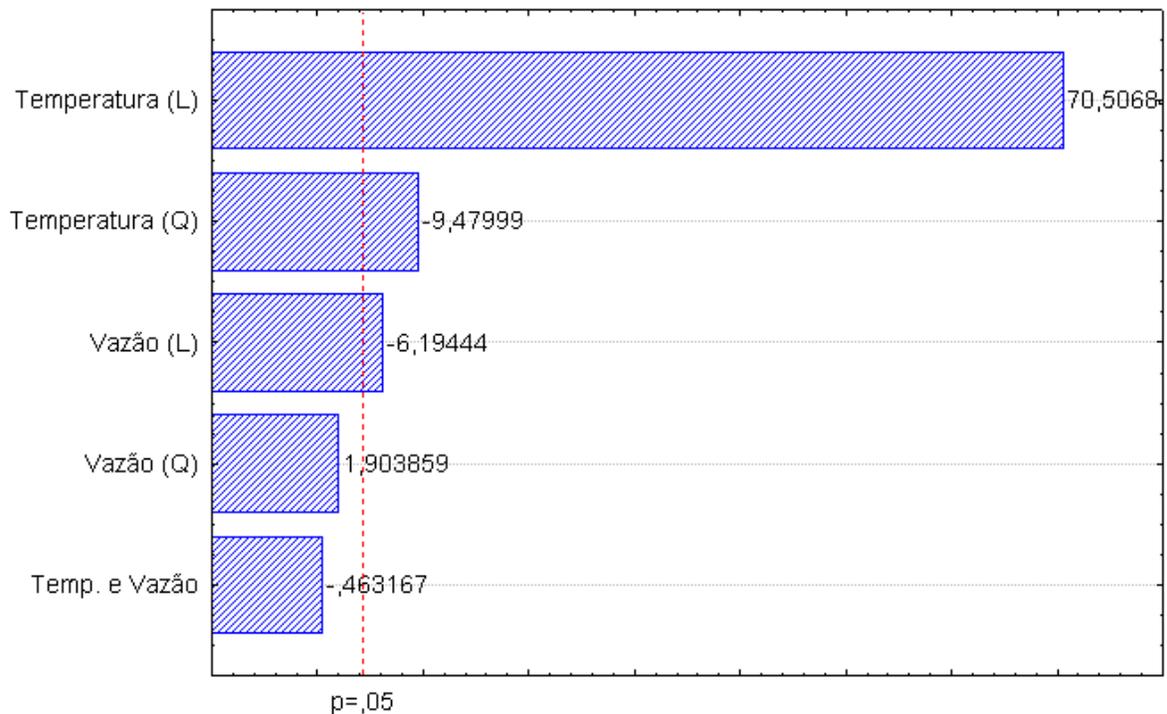


Figura 4.5 Gráfico Pareto para o resíduo de petróleo Eta 400 °C+.

A Figura 4.5 mostra que, para uma confiança de 95%, têm-se como variáveis significativas a temperatura linear, a temperatura quadrática e a vazão linear. Por meio do diagrama de contorno (Figura 4.6) do resíduo de petróleo Eta 400 °C+, gerada pelo *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)) pode-se observar que a influência da temperatura linear é muito mais expressiva que a da temperatura quadrática e da vazão .

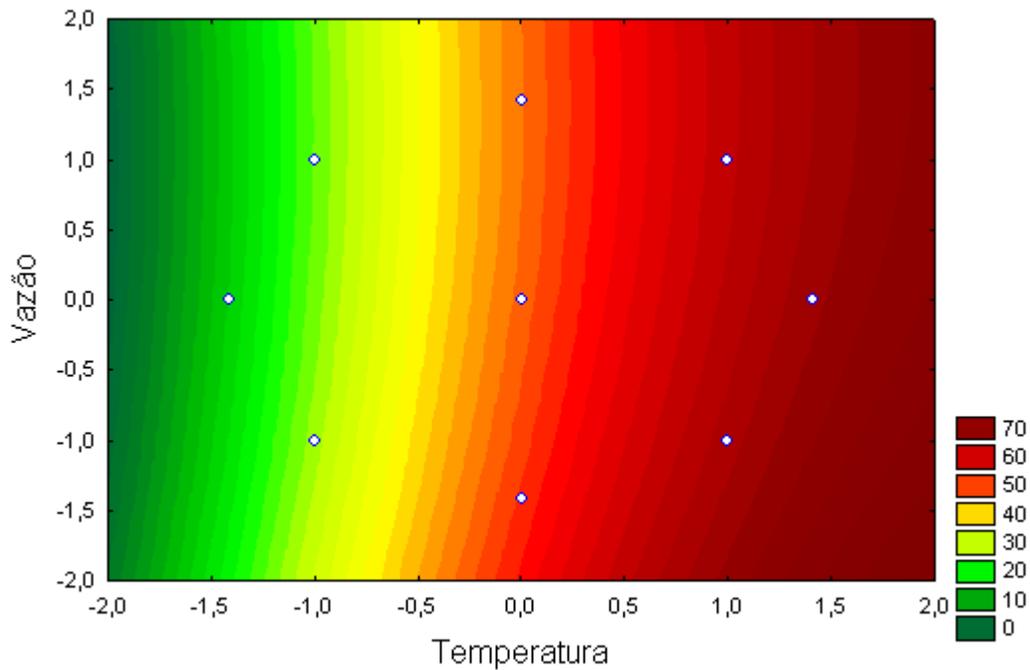


Figura 4.6 Diagrama de contorno gerado pelo Statistica 7.0 (Statsoft Inc (2004)) para o resíduo de petróleo Eta 400 °C+.

Então, pode-se concluir que para o resíduo de petróleo Eta 400 °C+, a variável que mais influencia no processo de destilação molecular é a temperatura do evaporador, como era esperado.

4.3.2 Planejamento Fatorial Estrela do Resíduo de Petróleo Teta 400 °C+

Na Tabela 4.15, são mostrados os níveis estudados no planejamento fatorial tipo estrela do resíduo de petróleo Teta 400 °C+, e na Tabela 4.16 os dados obtidos pelos dos experimentos de destilação molecular usando o planejamento fatorial estrela.

Tabela 4.15 Níveis Experimentais do Planejamento.

	- 1,41	-1	0	+1	+1,41
Vazão (mL/h)	492	554	741	937	981
Tevaporador (°C)	130	158	225	292	320

Tabela 4.16 Dados do planejamento fatorial estrela do resíduo de petróleo Teta 400 °C+.

Vazão (mL/h)	T _{evaporador} (°C)	% de Destilado (%m)	% de Resíduo (%m)
741	130	11,4	88,6
937	158	23,1	76,9
554	158	28,1	71,9
981	225	45,4	54,6
741	225	46,7	53,3
741	225	47,8	52,2
741	225	47,2	52,8
492	225	50,2	49,8
936	292	61,7	38,3
554	292	64,2	35,8
741	320	68,6	31,4

Os dados da Tabela 4.16 foram inseridos no software *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)), e a tabela dos efeitos das variáveis em análise para o resíduo de petróleo Teta 400 °C+ foi gerada (Tabela 4.17). Nesta tabela, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo (vazão e temperatura do evaporador), na variável de resposta, (porcentagem de destilado) dentro da faixa de estudo mencionada na Tabela 4.15.

Tabela 4.17 Efeitos significativos do planejamento experimental do resíduo de petróleo Teta 400 °C+.

	Efeito	Erro Puro	Teste p
Média*	47,22	0,31	0,000046
Vazão*	-3,548	0,39	0,01188
Temperatura*	38,88	0,39	0,000101

*Para um nível de confiança de 95%, $R^2 = 0,99817$.

Pela Tabela 4.9, pode-se concluir que, quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 3,55 % na porcentagem de

destilado em massa (%D), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 38,88 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Outro fato importante observado na tabela de efeitos é que, analisando-se o teste p, fica claro que a vazão não possui significância estatística no processo de destilação molecular para o petróleo Teta 400 °C+ para um nível de confiança de 95%. Com o *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)), a análise de variância (tabela ANOVA) também foi gerada (Tabela 4.18).

Tabela 4.18 Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo do petróleo Teta 400 °C+.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ
Regressão	3118,99	3	1039,66
Resíduos	5,753	5	1,151
Falta de Ajuste	5,12	3	1,70
Erro Puro	0,609	2	0,304
Total	3124,74	8	390,59

Onde: SQ – Soma Quadrática; GL – Graus de Liberdade; MQ – Média Quadrática.

Neste caso, o valor de F calculado é 166 vezes maior que o F da tabela, como mostrado na equação 4.7. Logo o modelo produzido pelo planejamento experimental estrela do resíduo Teta 400 °C+ é significativo.

$$F = \frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{1039,66}{1,151} = 903,27 \gg \gg F_{3,5} = 5,41 \quad (4.7)$$

A equação do modelo considerando-se todos os efeitos é representada pela equação 4.8:

$$\%D = 47,22 - 19,44 \cdot Q - 3,52 \cdot T - 1,77 \cdot T^2 \quad (4.8)$$

Sendo: %D = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = Temperatura do destilador molecular;

Na Figura 4.12 tem-se a oportunidade de visualizar a influência das variáveis estudadas neste planejamento fatorial tipo estrela, pelo do gráfico de Pareto.

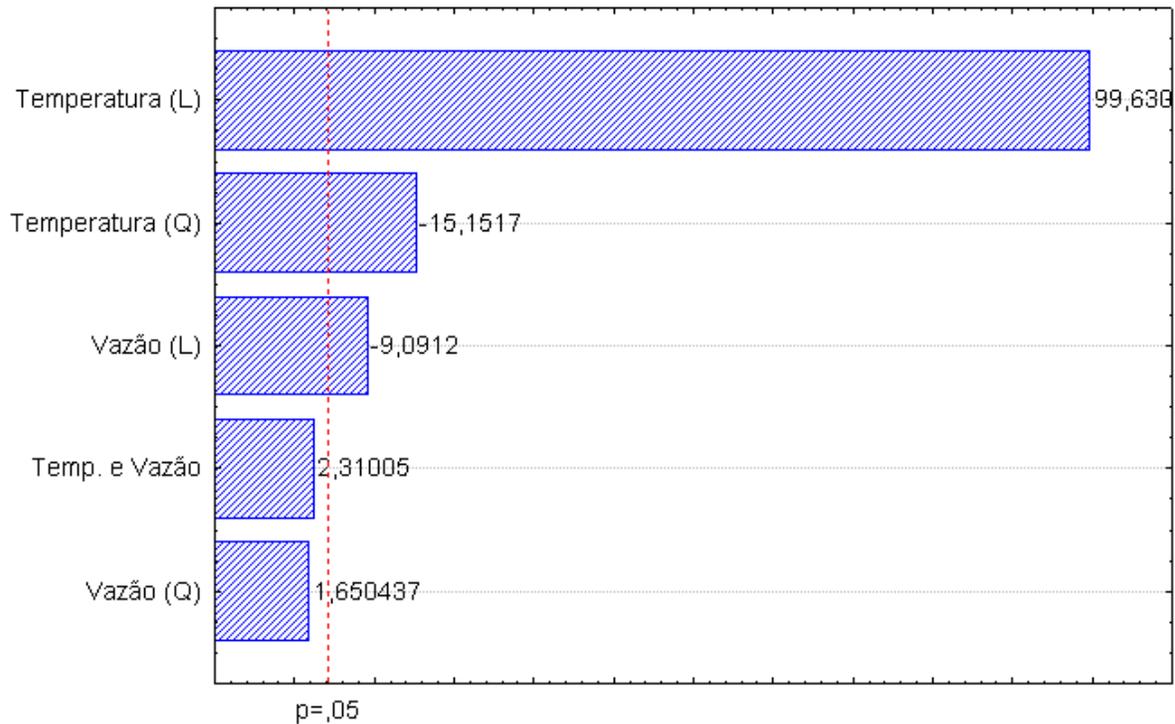


Figura 4.7 Gráfico Pareto para o resíduo de petróleo Teta 400 °C+.

A Figura 4.7 mostra que para uma confiança de 95% tem-se como variáveis significativas a temperatura linear, a temperatura quadrática a vazão linear, porém quando se compara essas 03 variáveis observa-se que a influência da temperatura linear é muito maior em relação às demais variáveis.

Na Figura 4.8 tem-se o diagrama de contorno para o resíduo de petróleo Teta 400°C+, gerada pelo *Statistica 7.0* (Statsoft Inc (2004)) Pode-se observar que a influência da temperatura é muito mais expressiva que a da vazão.

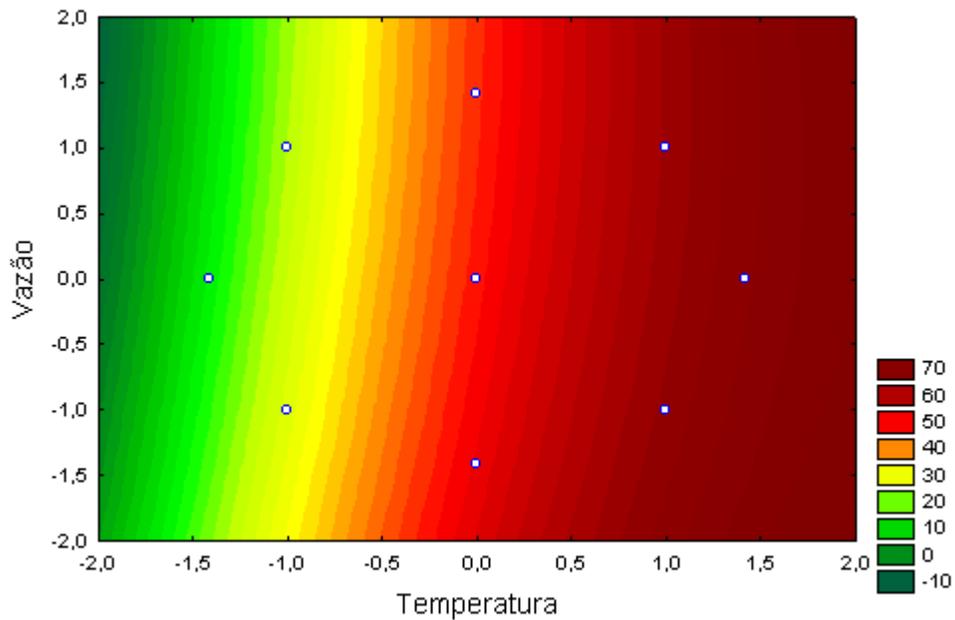


Figura 4.8 Diagrama de contorno gerado pelo software Statistica 7.0 (Statsoft Inc (2004)) para o petróleo Teta 400°C+.

Contudo, pode-se concluir que para o resíduo de petróleo Teta 400 °C+, a variável que mais influencia no processo de destilação molecular é a temperatura do evaporador, seguindo o mesmo comportamento do resíduo Eta.

4.4 Conclusão

Neste capítulo foram estudados dois óleos lubrificantes: A e B e dois resíduos de petróleo : Eta e Teta ambos resíduos atmosféricos. Por meio dos resultados gerados pelo software Statistica 7.0 (Statsoft Inc (2004)) conclui-se que a temperatura do evaporador é a variável que mais influencia o processo de destilação molecular

CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO DOS CORTES E RESÍDUOS OBTIDOS VIA DESTILAÇÃO MOLECULAR

A caracterização físico-química detalhada de cortes pesados de petróleo é sempre uma difícil tarefa, devido à grande complexidade dos cortes e às limitações das técnicas analíticas. Cortes, com temperaturas de ebulição altas estão constituídos de um número significativo de isômeros e compostos orgânicos que, incrementam drasticamente sua temperatura de ebulição. Estes cortes apresentam um amplo leque de polaridades, e podem conter moléculas parafínicas, naftênicas, aromáticas e heteroátomos. Moléculas que por sua alta polaridade tendem a ser imiscíveis o que dificulta sua análise, já que na maioria das técnicas analíticas, estes componentes devem ser dissolvidos em solventes orgânicos para serem identificados. Neste capítulo serão apresentadas análises de viscosidade, densidade, massa molar e de destilação simulada.

5.1 Viscosidade dos cortes da destilação molecular

Das amostras de petróleo estudadas, somente a fração destilada pode ser analisada via viscosímetro capilar. A elevada viscosidade do resíduo atmosférico e do resíduo da destilação molecular tornou impossível a introdução de amostra no capilar do equipamento. Foi determinada a viscosidade de três tipos de petróleo: Eta 400 °C, Teta 400 °C e Delta 400 °C. As medidas foram realizadas em duplicata, e a média de seus valores está apresentada na Tabela 5.1 para os corte do resíduo de petróleo Eta 400 °C. Na Tabela 5.2 encontram-se as viscosidades dos cortes do resíduo de petróleo Teta 400 °C e, por fim, na Tabela 5.3 têm-se as viscosidades dos cortes do resíduo de petróleo Delta 400 °C.

Tabela 5.1 Viscosidades dinâmicas e cinemáticas a 40, 60 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo de petróleo Eta 400°C.

Resíduo de petróleo	Temperatura (°C)	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	Massa específica (g/cm ³)
Corte 140°C	40	156,2	167,2	0,9340
	60	45,0	48,9	0,9211
	100	9,2	10,2	0,8960
Corte 166°C	40	238,55	255,2	0,9348
	60	63,0	68,3	0,9222
	100	11,4	12,7	0,8969
Corte 200°C	40	378,3	403,8	0,9369
	60	92,8	100,4	0,9241
	100	14,8	16,6	0,8986
Corte 230°C	40	464,9	495,6	0,9380
	60	91,2	98,4	0,9264
	100	15,4	17,1	0,8992
Corte 260°C	40	765,9	765,9	0,9401
	60	167,6	180,7	0,9277
	100	22,8	25,2	0,9025
Corte 294°C	40	1235,9	1308,9	0,9442
	60	245,5	265,50	0,9316
	100	29,9	33,0	0,9069
Corte 320°C	40	1533,8	1622,5	0,9453
	60	294,6	315,9	0,9328
	100	34,1	37,53	0,9080

Tabela 5.2 Viscosidades dinâmicas e cinemáticas a 40, 60 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo de petróleo Teta 400°C.

Resíduo de petróleo	Temperatura (°C)	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	Massa específica (g/cm ³)
Corte 130°C	40	96,4	104,6	0,9223
	60	31,9	35,1	0,9096
	100	7,6	8,6	0,8839
Corte 160°C	40	145,6	157,4	0,9247
	60	44,6	48,8	0,9129
	100	9,3	10,5	0,8868
Corte 190°C	40	232,7	250,8	0,9278
	60	64,5	70,5	0,9153
	100	12,2	13,7	0,8903
Corte 225°C	40	371,3	399,0	0,9306
	60	94,5	102,9	0,9181
	100	15,8	17,7	0,8932
Corte 260°C	40	575,8	616,8	0,9345
	60	135,3	146,8	0,9220
	100	20,3	22,6	0,8972
Corte 290°C	40	905,0	964,9	0,9380
	60	187,9	203,1	0,9252
	100	25,5	28,3	0,9006
Corte 320°C	40	977,3	1042,8	0,9374
	60	191,1	206,7	0,9245
	100	26,6	29,6	0,8997

Tabela 5.3 Viscosidades dinâmicas e cinemáticas a 40, 60 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo de petróleo Delta 400°C.

Resíduo de petróleo	Temperatura (°C)	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	Massa específica (g/cm ³)
Corte 160°C	40	135,7	146,8	0,9249
	60	42,1	46,1	0,9134
	100	9,1	10,3	0,8870
Corte 190°C	40	195,9	211,3	0,9271
	60	56,2	61,5	0,9140
	100	11,3	12,7	0,8896
Corte 220°C	40	292,8	315,0	0,9297
	60	78,7	85,8	0,9168
	100	13,9	15,6	0,8920
Corte 250°C	40	415,2	451,7	0,9193
	60	105,5	114,7	0,9196
	100	16,5	18,4	0,8939
Corte 280°C	40	636,6	681,0	0,9348
	60	138,7	150,3	0,9227
	100	21,9	24,4	0,8979
Corte 320°C	40	1077,3	1151,2	0,9357
	60	186,1	201,2	0,0954
	100	26,1	28,9	0,9008

Ao comparar as viscosidades dos cortes dos petróleos estudados pode-se concluir que os valores mais altos são apresentados para os cortes do resíduo de petróleo Eta 400 °C. Ao lembrar que a viscosidade aumenta com a diminuição do grau API da fração (RIAZI, 2004), pode-se concluir que o petróleo mais pesado é o Teta e o petróleo mais leve é o petróleo Eta.

A Figura 5.1 mostra a viscosidade do resíduo de petróleo Eta 400 °C e pode-se concluir que o Corte 140 °C apresenta menor viscosidade quando comparado ao corte seguinte de 166 °C. Essa análise é válida para os cortes subsequentes sendo essa a ordem de viscosidade crescente: Corte 140 °C- Corte 166 °C- Corte 200 °C – Corte 230 °C – Corte 260 °C – Corte 294 °C – Corte 320 °C, evidenciando assim que a DM separou de forma eficiente os cortes de petróleo. Quanto maior a temperatura do corte operado na DM mais viscosa é a amostra.

As Figuras 5.2 e 5.3 ilustram o comportamento da viscosidade dos cortes para os petróleos Teta e Delta, respectivamente.

Na Figura 5.4 tem-se de maneira semelhante à análise da massa específica para os diferentes cortes do resíduo de petróleo Eta 400 °C. Quanto maior é a temperatura do corte operado no DM maior é o valor da massa específica. Da mesma maneira tem-se a Figura 5.5 ilustrando o comportamento da massa específica do resíduo de petróleo Teta e a Figura 5.6 ilustrando o comportamento da massa específica do resíduo de petróleo Delta.

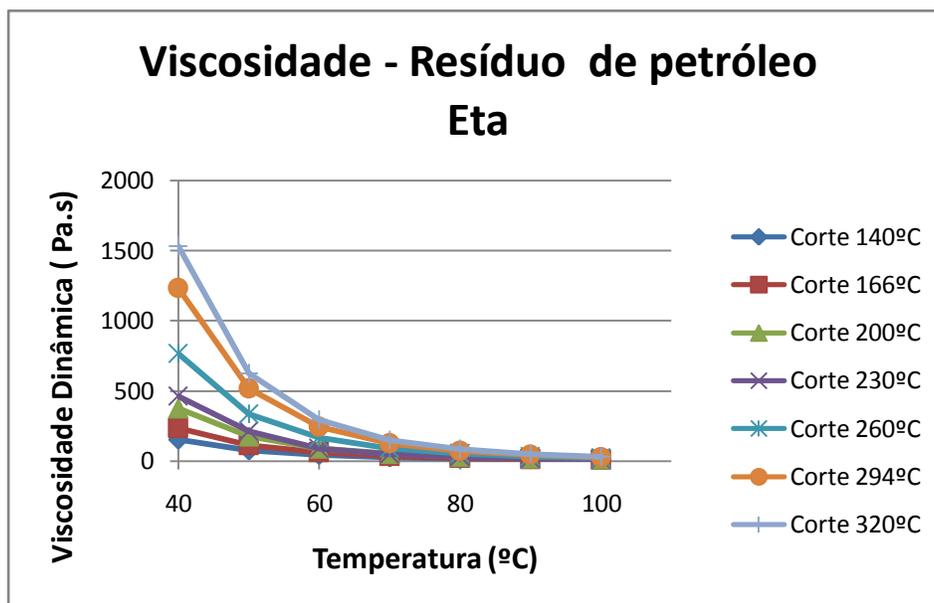


Figura 5.1 Viscosidade do resíduo de petróleo Eta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.

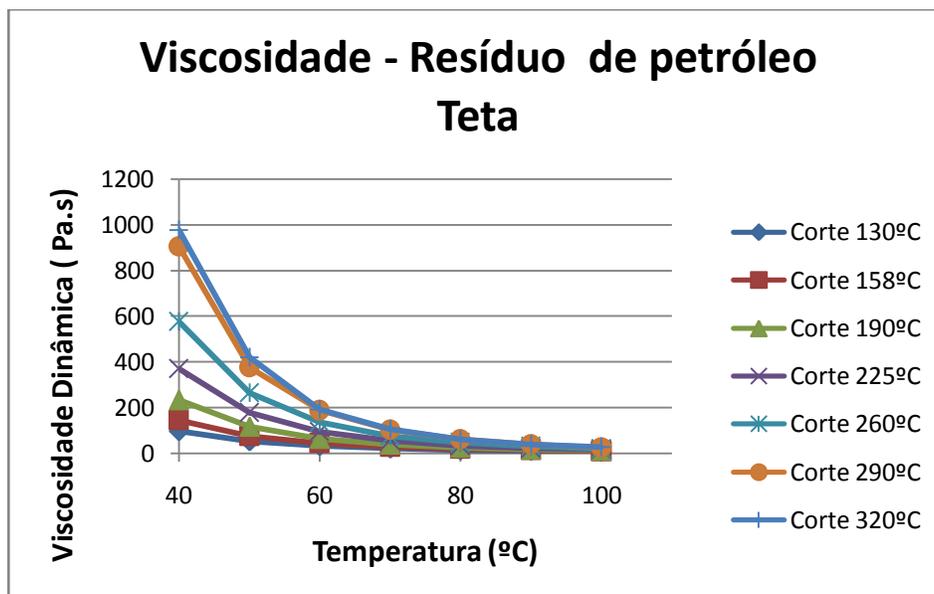


Figura 5.2 Viscosidade do resíduo de petróleo Teta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.

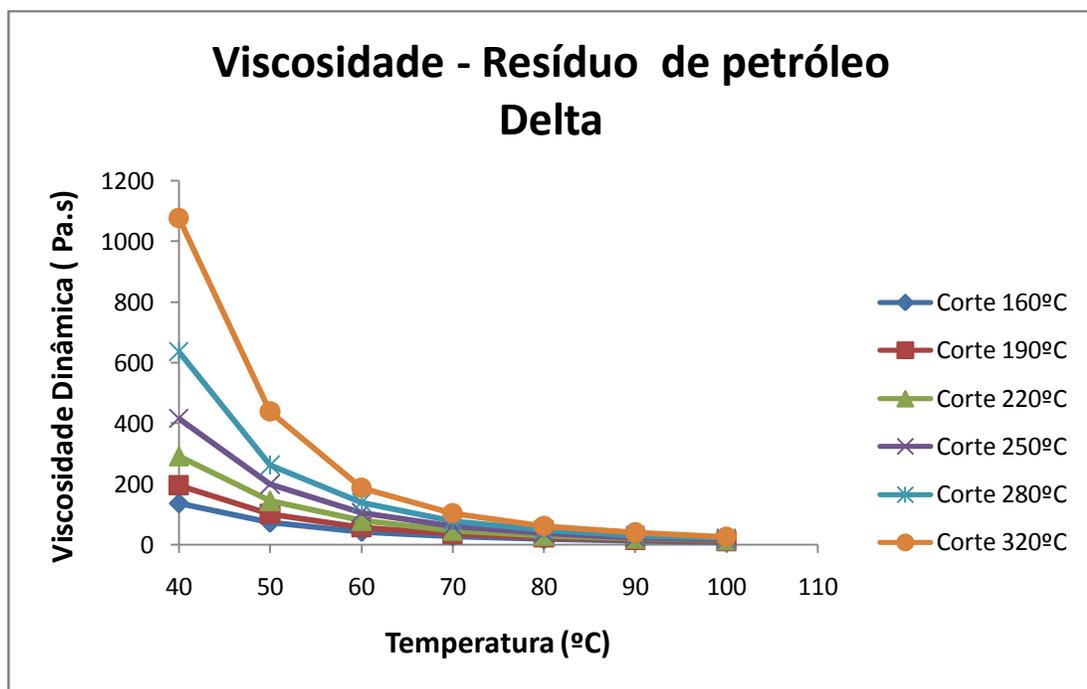


Figura 5.3 Viscosidade do resíduo de petróleo Delta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.

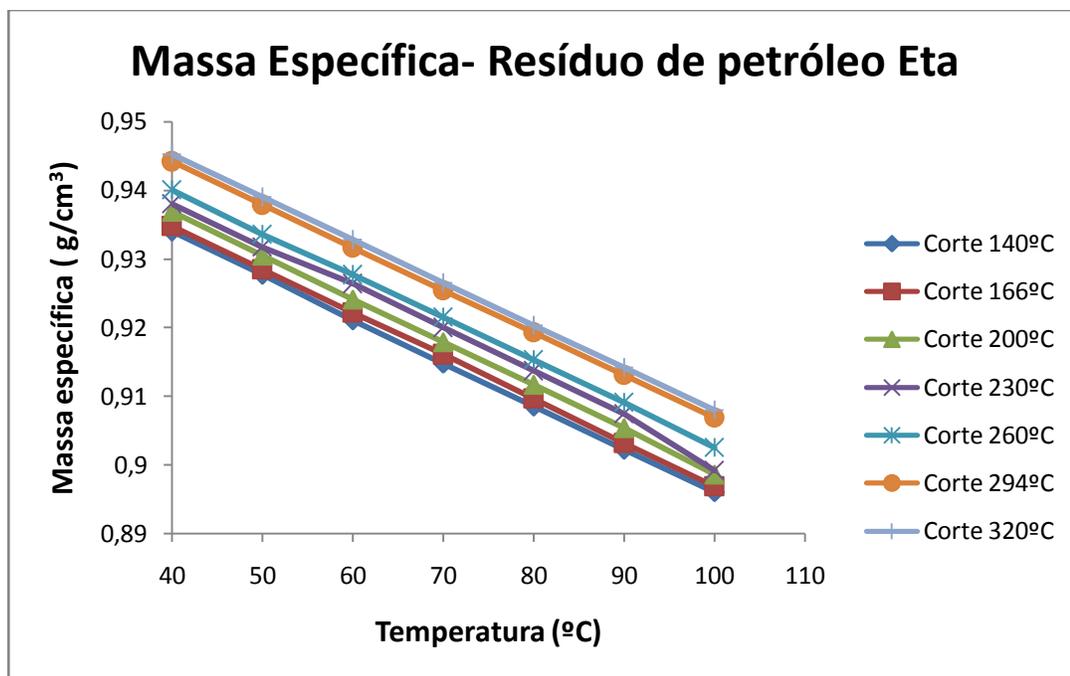


Figura 5.4 Massa Específica do resíduo de petróleo Eta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.

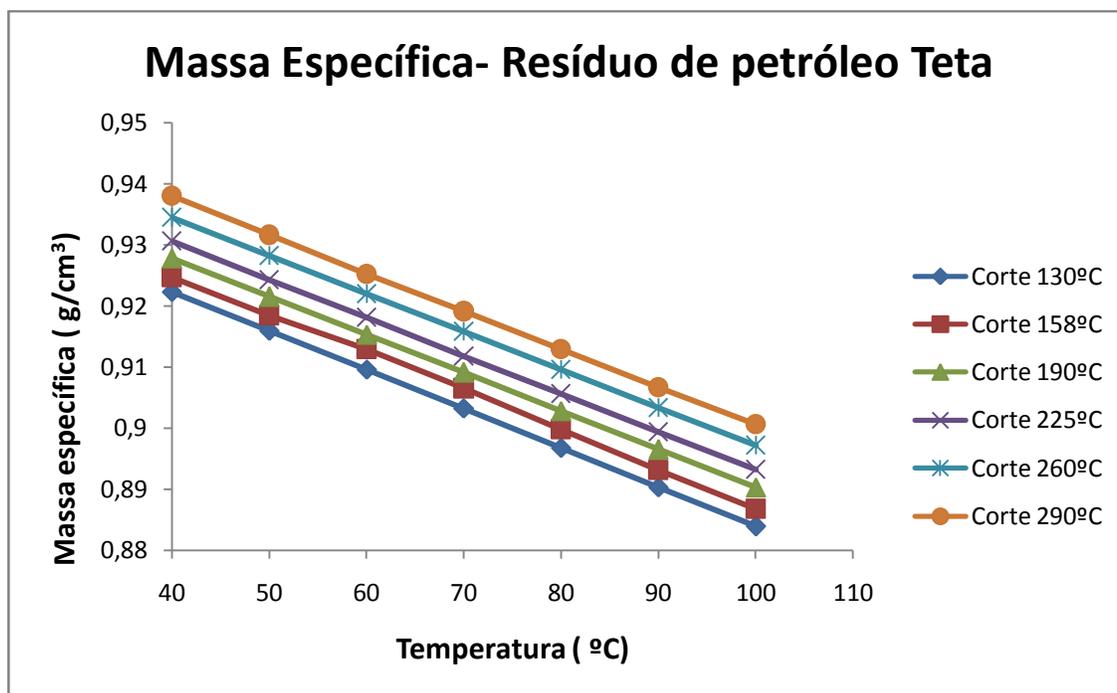


Figura 5.5 Massa Específica do resíduo de petróleo Teta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.

A alta viscosidade e a polaridade dos cortes pesados de petróleo estão relacionadas com a presença de macroestruturas características das resinas e dos asfaltenos (MERDRIGNAC & ESPINAT, 2007). Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 pode-se observar que a viscosidade dos cortes de destilados aumenta com o aumento da temperatura da destilação molecular, indicando desta forma, que durante o fracionamento do resíduo, por este processo, é conseguida uma diminuição da quantidade de resinas e de asfaltenos nos cortes de menor temperatura da destilação. Portanto, é pertinente pensar, que a maior concentração destes componentes seja apresentada nos resíduos da destilação molecular, graças ao poder de separação desta técnica.

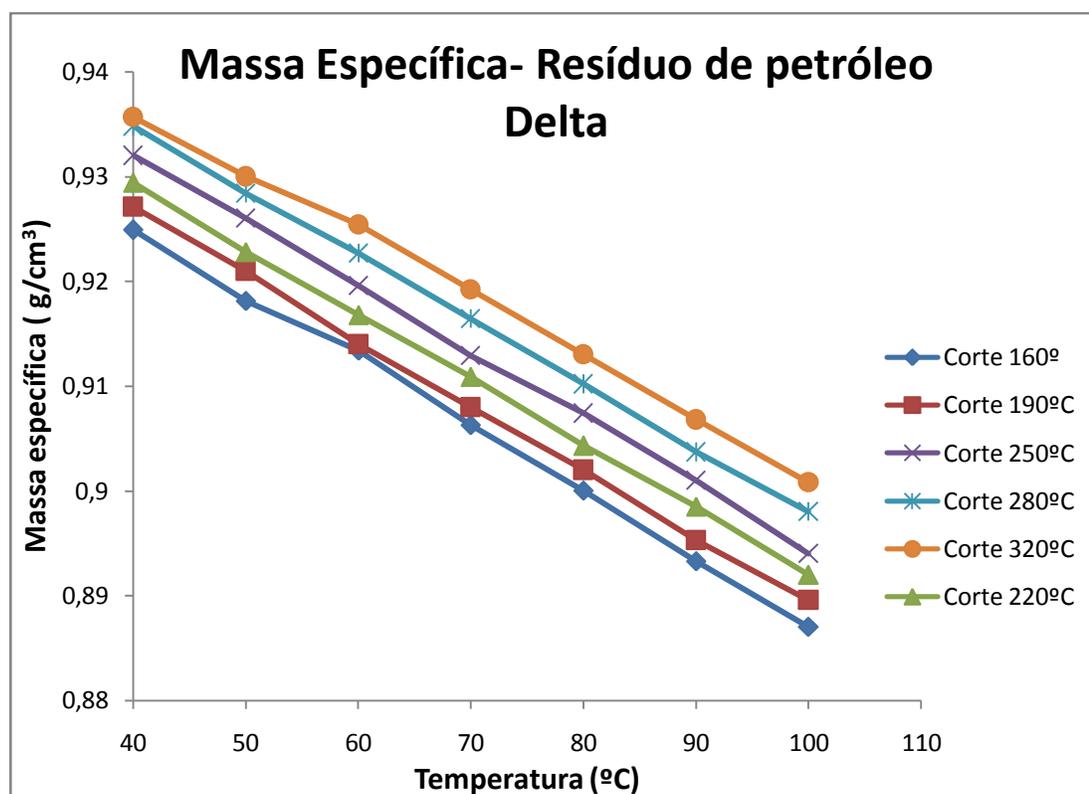


Figura 5.6 Massa Específica de petróleo Delta 400 °C referente a todos os cortes obtidos via DM a temperaturas de 40 a 100 °C.

5.2 Viscosidade dos resíduos da destilação molecular

As análises foram realizadas na faixa de temperatura entre 140°C e 155°C e taxa de cisalhamento no intervalo de 0,00 s⁻¹ até 80,00 s⁻¹. Este intervalo de taxa de cisalhamento foi escolhido após uma análise prévia do comportamento reológico de cada resíduo. Pôde-se observar que, para taxas superiores aos 80,00 s⁻¹, a maioria dos resíduos apresentou variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (especificamente comportamento Pseudo-plástico) enquanto para taxas inferiores a 150,00 s⁻¹, a viscosidade se manteve constante (comportamento Newtoniano). Em geral, para materiais altamente viscosos, é recomendado realizar determinações a baixos valores de taxa de cisalhamento, para garantir resultados mais confiáveis (REOTERM, 2009). Com fins de determinação da viscosidade destas amostras, na região de viscosidade linear, decidiu-se fazer as análises na faixa acima indicada.

Nas Tabelas 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 são apresentados, respectivamente, os valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleo: Eta 400 °C, Teta 400 °C, Delta 400 °C, Gamma 400 °C e Gamma 544 °C.

Como se observa na tabela, os resultados de viscosidade indicam que esta propriedade aumenta com o aumento da temperatura da destilação molecular, para ambos os resíduos. Também, os resultados mostram que os resíduos da destilação molecular do petróleo Delta são os mais viscosos, e que os resíduos do petróleo Eta são os menos viscosos.

Tabela 5.4 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Eta 400 °C.

Resíduos Eta	Intervalo de taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura do ensaio (°C)	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Coefficiente de determinação R
260 °C+	0,00-80,00	140 °C	1,117	0,9999
290 °C+	0,00-80,00	140 °C	2,863	1,0000
320 °C+	0,00-80,00	140 °C	5,147	0,9998

Tabela 5.5 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Teta 400 °C.

Resíduos Teta	Intervalo de taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura do ensaio (°C)	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Coefficiente de determinação R
260 °C+	0,00-80,00	155 °C	1,692	0,9916
290 °C+	0,00-80,00	155 °C	5,341	0,9999
320 °C+	0,00-80,00	155 °C	10,240	0,9999

Tabela 5.6 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Delta 400 °C.

Resíduos Delta	Intervalo de taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura do ensaio (°C)	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Coefficiente de determinação R
250 °C+	0,00-80,00	140 °C	1,034	1,0000
280 °C+	0,00-80,00	140 °C	2,939	1,0000
320 °C+	0,00-80,00	140 °C	12,76	0,9999

Tabela 5.7 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Gamma 400 °C.

Resíduos Delta	Intervalo de taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura do ensaio (°C)	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Coefficiente de determinação R
240 °C+	0,00-60,00	140 °C	1,164	0,9997
270 °C+	0,00-60,00	140 °C	2,645	0,9998
300 °C+	0,00-60,00	140 °C	6,056	0,9998

Tabela 5.8 Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos de petróleos Gamma 544 °C.

Resíduos Delta	Intervalo de taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura do ensaio (°C)	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Coefficiente de determinação R
300 °C+	0,00-80,00	140 °C	4,863	1,0000
310 °C+	0,00-80,00	140 °C	6,080	0,9999
325 °C+	0,00-80,00	140 °C	9,924	0,9999

5.3 Massa molar dos cortes e resíduos obtidos via destilação molecular

Os cromatogramas apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8 correspondem às amostras do Corte 260 °C do petróleo Teta e o resíduo 270 °C do petróleo Gamma 400 °C. As Figuras 5.7 e 5.8 ilustram o comportamento dos Cortes e Resíduos obtidos para os cinco diferentes tipos de resíduos estudados. Na Figura 5.8, o cromatograma possui dois picos, sendo que o primeiro pico, com baixo volume de retenção indica a presença de asfaltenos, uma vez que o GPC exclui primeiramente da coluna cromatográfica componentes de maior massa molar (GORDILLO *et. al.*, 2010). A intensidade deste pico dentro da distribuição de massa molar das amostras fica pronunciada nos resíduos da DM, comportamento relacionado ao aumento na concentração de compostos de elevada massa molar dentro dessas frações, pois os resíduos ficam mais concentrados à medida que a temperatura do destilador molecular aumenta, ou seja, com maior complexidade.

A massa molar média dos cortes dos petróleos estudados variou entre 213 a 520 g/mol, já a massa molar média dos resíduos variou entre 2.327 a 3.934 g/mol (Tabela 5.9). Os resultados obtidos por GPC reportam valores maiores de massa molar para os resíduos e cortes da DM quando operado em altas temperaturas.

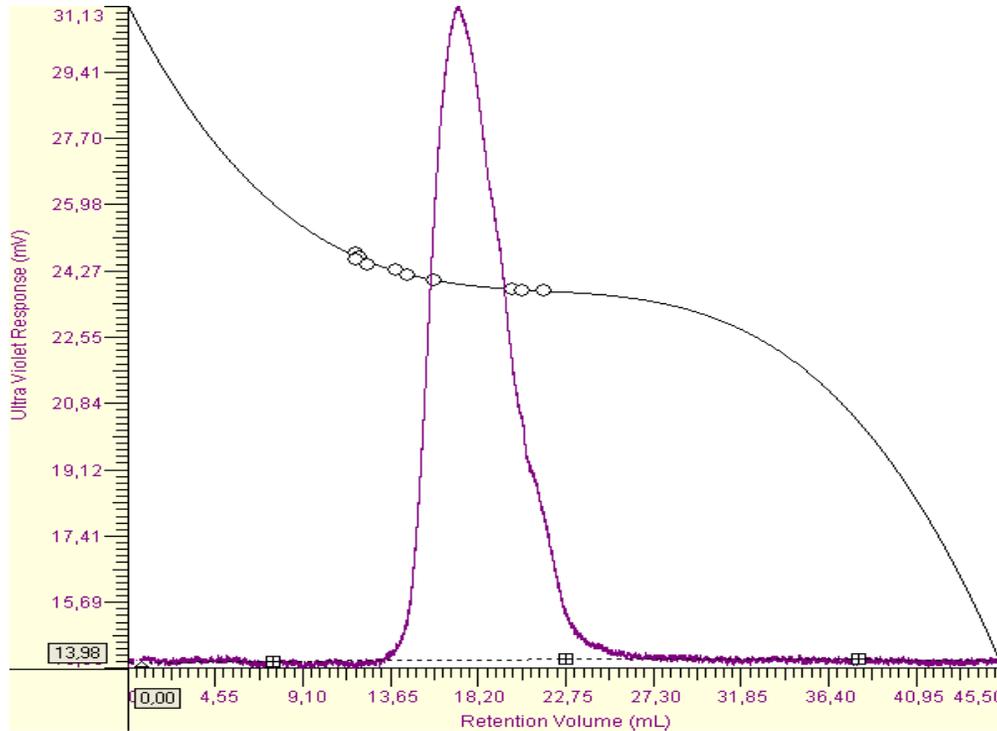


Figura 5.7 Cromatograma do Corte 260 °C do petróleo Teta 400 °C.

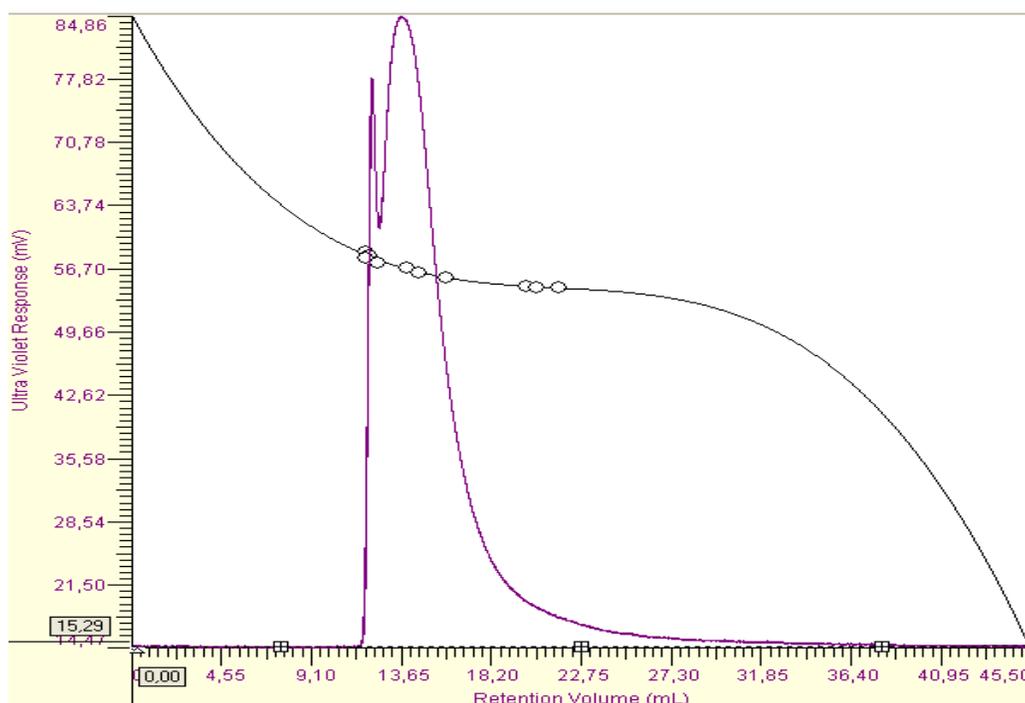


Figura 5.8 Cromatograma do resíduo 270 °C do petróleo Gamma 400 °C.

Ao se fazer a integração do primeiro pico pelo uso do software OmniSEC 4.5 para a análise dos dados obtidos do GPC foi possível determinar a porcentagem de asfaltenos contido nas amostras. Na Tabela 5.10 pode-se observar a variação da porcentagem de asfaltenos contido nas amostras. Como esperado, observou-se uma tendência de aumento da presença de asfaltenos à medida que os resíduos ficam mais pesados. Por meio dessa análise pode-se observar a que o aumento da massa molar esta diretamente ligada ao aumento da porcentagem de asfaltenos na amostra.

A técnica GPC para a determinação da distribuição da massa molar de frações pesadas de petróleo apresentou ser um método eficiente, confiável e prático. Valores de massa molar para as frações utilizadas neste projeto fazem parte fundamental na caracterização dos produtos a serem obtidos, por isso este método será utilizado na continuação e finalização do projeto em andamento.

Tabela 5.9 Massa Molar média de Cortes e Resíduos da DM para os petróleos Eta, Teta, Delta e Gamma.

Resíduo de Petróleo	Temperatura do DM (°C)	Massa Molar do Corte da DM (g/mol)	Massa Molar do Resíduo da DM (g/mol)
Eta 400°C	200	213	2.446
	230	236	2.591
	260	318	2.656
	293	359	2.953
	320	401	2.998
Teta 400°C	190	245	2.731
	225	288	3.058
	260	340	3.381
	238	390	3.340
	320	442	3.595
Delta 400°C	190	233	2.327
	220	270	2.585
	250	310	2.719
	280	345	2.917
	320	412	3.236
Gamma 400°C	240	285	3.240
	270	329	3.484
	300	371	3.717
	310	397	3.772
	320	410	3.934
Gamma 540°C	300	501	3.415
	305	485	3.358
	310	538	3.414
	320	514	3.499
	325	520	3.533

Tabela 5.10 Porcentagem de asfaltenos presentes nos resíduos da DM para os petróleos Eta, Teta, Delta e Gamma.

Resíduo de Petróleo	Temperatura Operacional do DM (°C)	Porcentagem de Asfaltenos no resíduo da DM (%)
Eta 400°C	200	6,7
	230	7,4
	260	7,5
	293	8,7
	320	8,7
Teta 400°C	190	8,5
	225	10,0
	260	12,3
	238	11,5
	320	12,0
Delta 400°C	190	6,25
	220	7,6
	250	8,5
	280	9,1
	320	11,0
Gamma 400°C	240	11,5
	270	12,4
	300	13,9
	310	13,9
	320	15,1
Gamma 540°C	300	10,9
	305	14,3
	310	11,0
	320	11,4
	325	12,0

5.4 Destilação Simulada

Foram realizados experimentos no SimDis (DS) com amostras obtidas pelo destilador de filme descendente – Protótipo Nacional. Com os dados da destilação simulada foi possível aprimorar a correlação DESTMOL, a qual torna possível a extensão da curva PEV até 700 °C.

Após serem obtidos os cortes e resíduos da destilação molecular para diferentes temperaturas estudadas, foi feita a destilação simulada (DS) para cada uma destas amostras. O princípio do método é: isola-se a fração, e com os dados da DS pode-se construir outra

curva, porém essa pequena curva deve coincidir com a curva PEV na faixa de temperatura em que se obteve o corte.

A curva DS simula uma PEV convencional, por isso é chamada de destilação simulada. Por esta análise podem-se estimar as temperaturas de destilação para cada porcentagem de destilado requerida.

Nestes experimentos foram utilizados quatro resíduos atmosférico (Eta, Teta e Delta e Gamma) e um resíduo de vácuo (Gamma) .

A Figura 5.9 ilustra a curva PEV do petróleo Eta em conjunto com a DS dos cortes 140, 166, 200, 230 °C. As curvas de DS devem ser coincidentes com a PEV na faixa de cada corte. Por exemplo, a curva da DS do corte 140 °C deve coincidir com a PEV de 400 a 475 °C, isso significa que o corte tem componentes que se destilam de 400 até 475 °C. A esse limite inferior se deve ao resíduo ser atmosférico, onde as destilações cessam em 400 °C e o limite superior se devem a destilação realizada no destilador molecular, que foi operado a 140 °C a alto vácuo, o que corresponde a 475 °C de uma destilação convencional.

A DS, para o petróleo Eta, foi feita para sete cortes da destilação molecular realizados as temperaturas de: 140, 166, 200, 230, 260, 293, 320 °C. Também foi feita a DS para seis resíduos da destilação molecular nas temperaturas: 140, 166, 200, 230, 260, 320 °C. Na Figura 5.9 pode-se observar o comportamento dos cortes e resíduos do petróleo Eta estudados no SimDis. Conforme a temperatura de operação do DM aumenta, aumenta-se também a faixa de temperatura obtida no SimDis. A Figura 5.10 mostra que em cortes de temperaturas menores há maior número de frações leves. Por exemplo, consegue-se atingir 70% de destilado a temperatura de 420 °C com a amostra – Corte 140 °C. Já para a amostra – Resíduo 320 °C é necessário uma temperatura de 730 °C para se atingir os mesmos 70%.

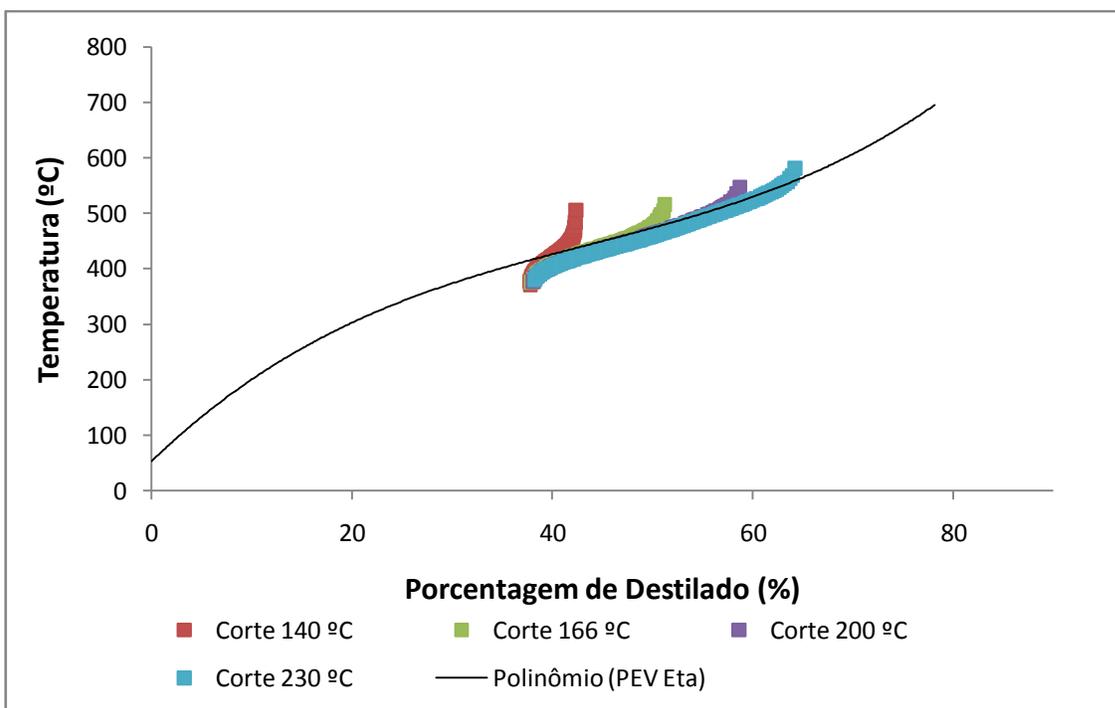


Figura 5.9 Curva PEV do resíduo de petróleo Eta com DS.

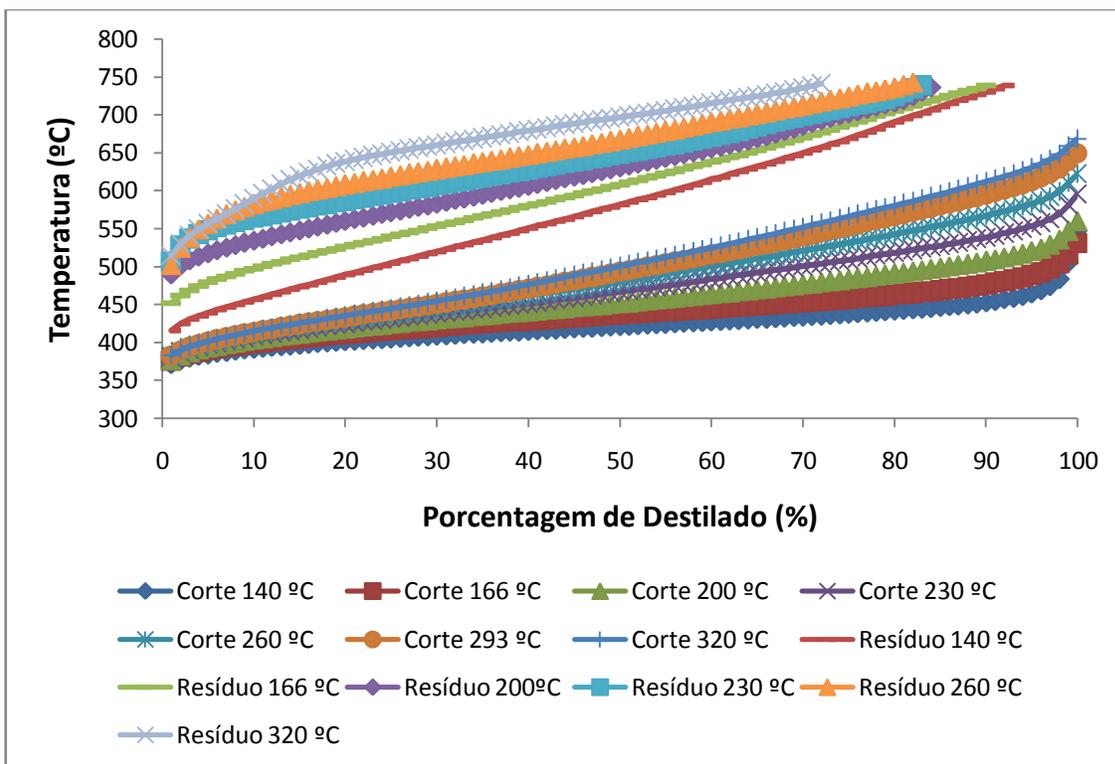


Figura 5.10 Curvas de Destilação Simulada de cortes e resíduos do petróleo Eta obtidos via Destilador Molecular.

A Figura 5.11 ilustra a curva PEV do petróleo Teta em conjunto com a DS dos cortes 225, 260, 292 e 320 °C. As curvas devem ser coincidentes com a PEV na faixa de cada corte estudado. Isso significa que o corte 225 °C tem componentes que se destilam de 400 até 590 °C e assim segue o raciocínio para os demais cortes.

Na Figura 5.12 tem-se a DS para o petróleo Teta. Os ensaios feitos para cinco cortes da destilação molecular realizado as temperaturas de: 158, 225, 260, 292, 320 °C. Também foi feita a DS para resíduos da destilação molecular nas temperaturas de: 158, 190, 225, 260, 320 °C. Os pontos iniciais de ebulição para as frações de petróleo aumentam segundo a ordem: Corte 158 °C - Corte 225 °C - Corte 260°C - Corte 292°C - Corte 320°C - Resíduo 158 °C - Resíduo 190 °C Resíduo 225 °C - Resíduo 260 °C e Resíduo 320 °C.

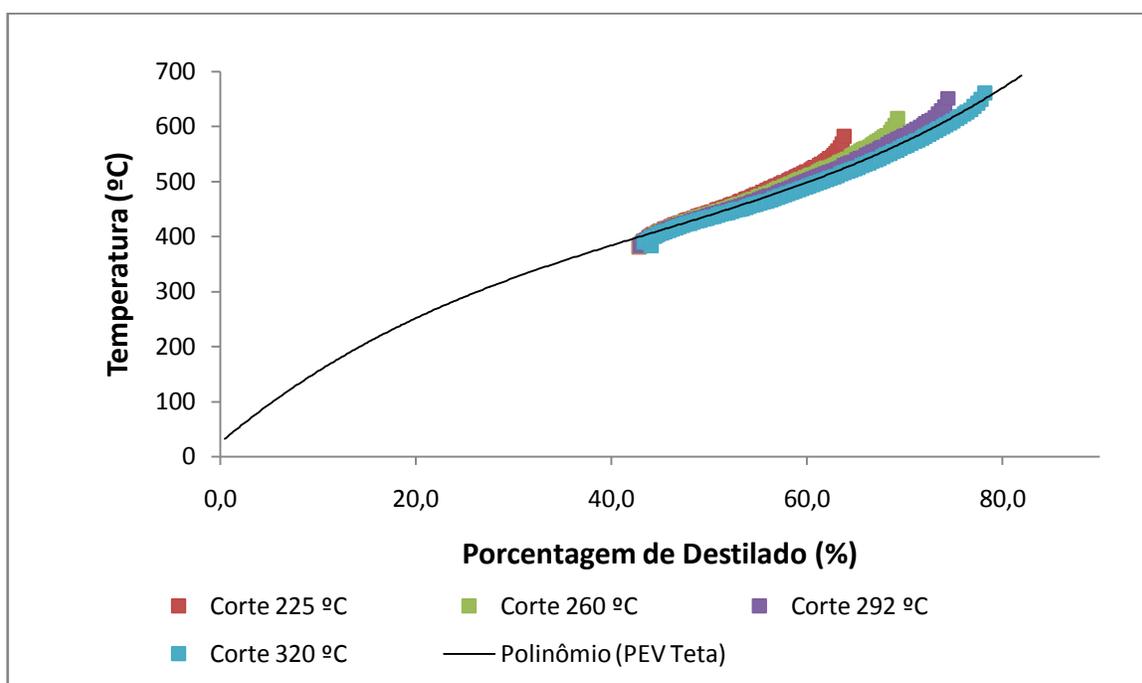


Figura 5.11 Curva PEV do resíduo de petróleo Teta com DS.

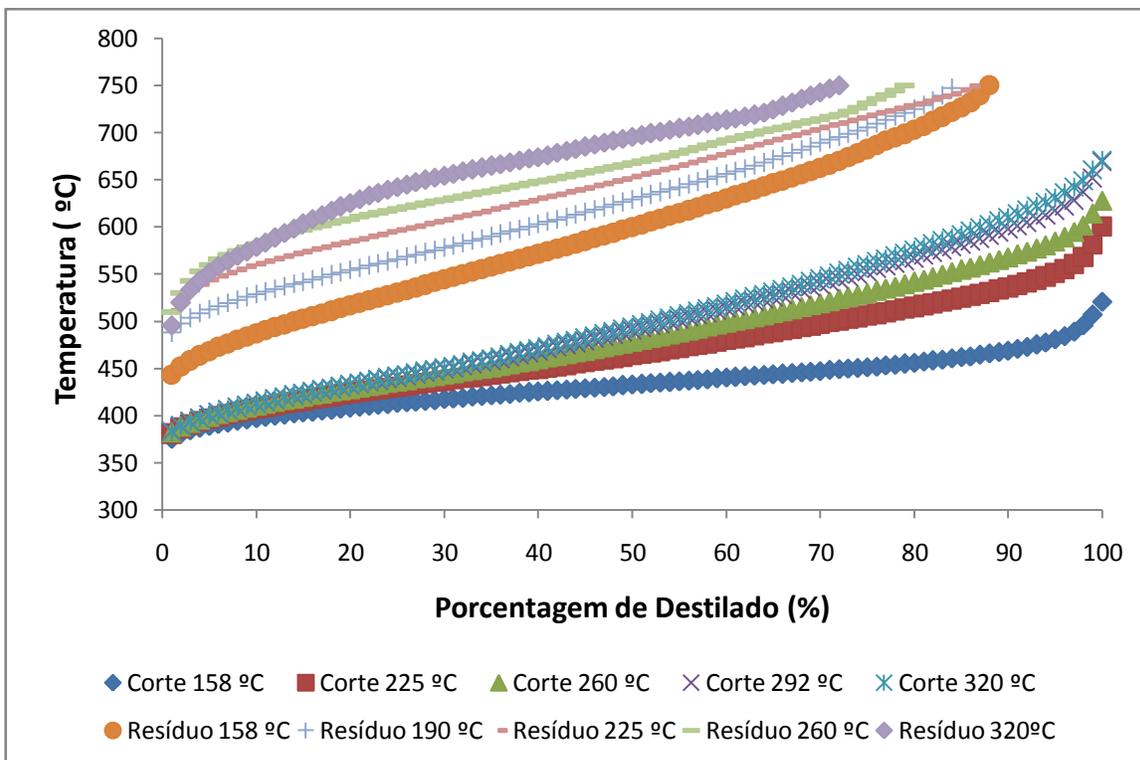


Figura 5.12 Curvas de Destilação Simulada de cortes e resíduos do petróleo Teta obtidos via Destilador Molecular.

A Figura 5.13 ilustra a curva PEV do petróleo Delta em conjunto com a DS dos cortes 220, 250, 280 e 320 °C. Os pontos iniciais de ebulição para as frações de petróleo aumentam segundo a ordem: Corte 160 °C - Corte 190 °C - Corte 220 °C - Corte 250°C - Corte 280°C Corte 320 °C - Resíduo 160 °C - Resíduo 190 °C (Figura 5.14).

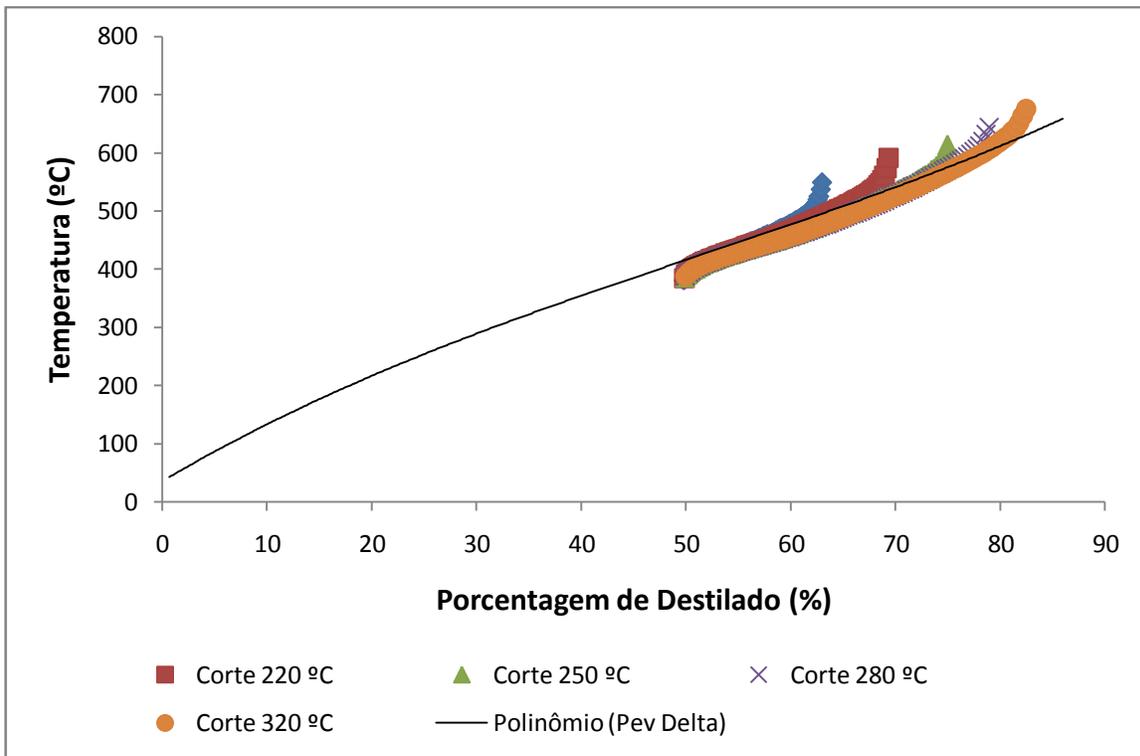


Figura 5.13 Curva PEV do resíduo de petróleo Delta com DS.

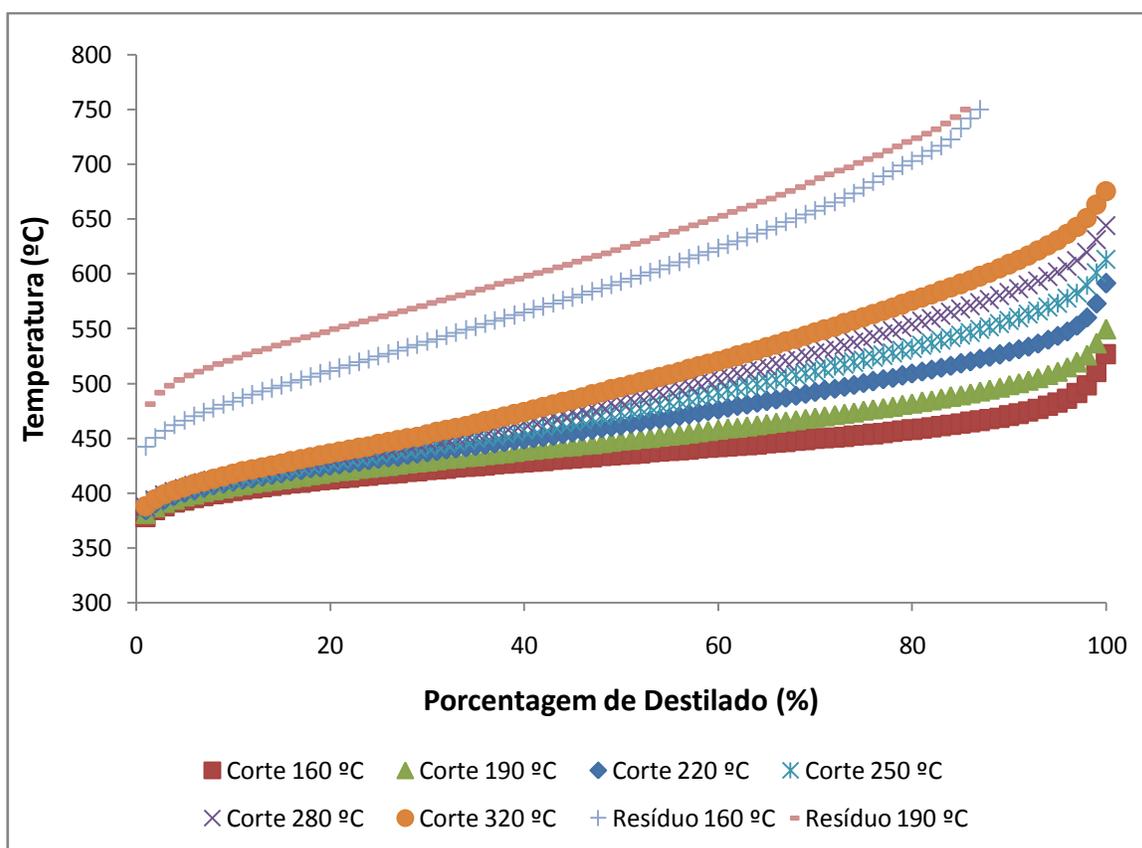


Figura 5.14 Curvas de Destilação Simulada de cortes e resíduos do petróleo Delta obtidos via Destilador Molecular.

A Figura 5.15 ilustra o cromatograma do resíduo de petróleo Eta 400 °C+, englobando a amostra original, o Corte 320°C e o Resíduo 320°C. A partir dessa ilustração pode-se concluir que a separação feita no DM foi realizada com sucesso, ilustrando que o Corte 320°C possui frações mais leves que a amostra original, e conseqüentemente esta possui mais leves que o Resíduo 320 °C.

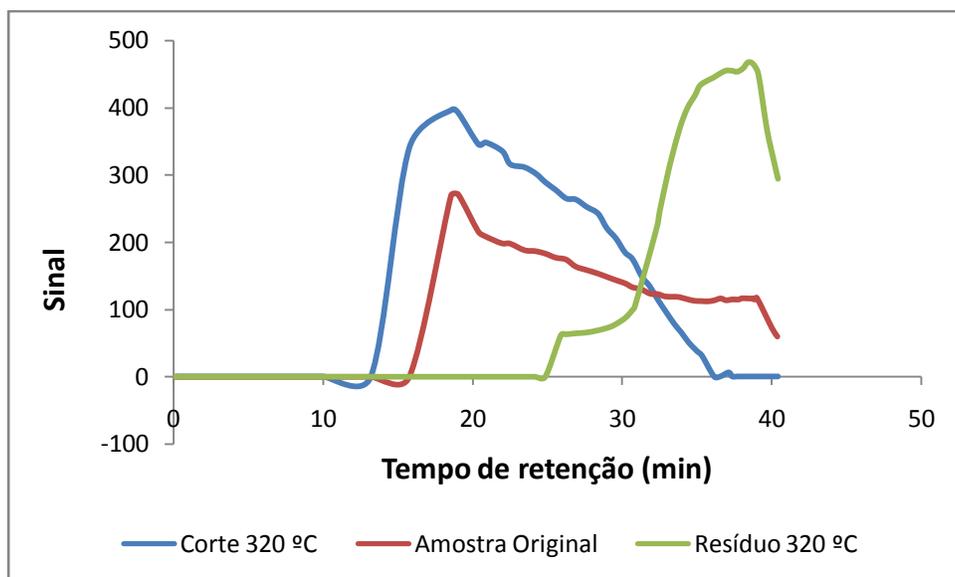


Figura 5.15 Cromatograma do Corte 320 °C, da Amostra Original e do resíduo 320 °C do petróleo Eta.

No mesmo raciocínio foram ilustrados os cromatogramas dos resíduos de petróleo: Teta 400 °C (Figura 5.16), Delta 400 °C (Figura 5.17). Em todos os cromatogramas fica claro observar que a amostra original fica entre o corte (que possui maior número de frações leves) e o resíduo (possui maior número de frações pesadas).

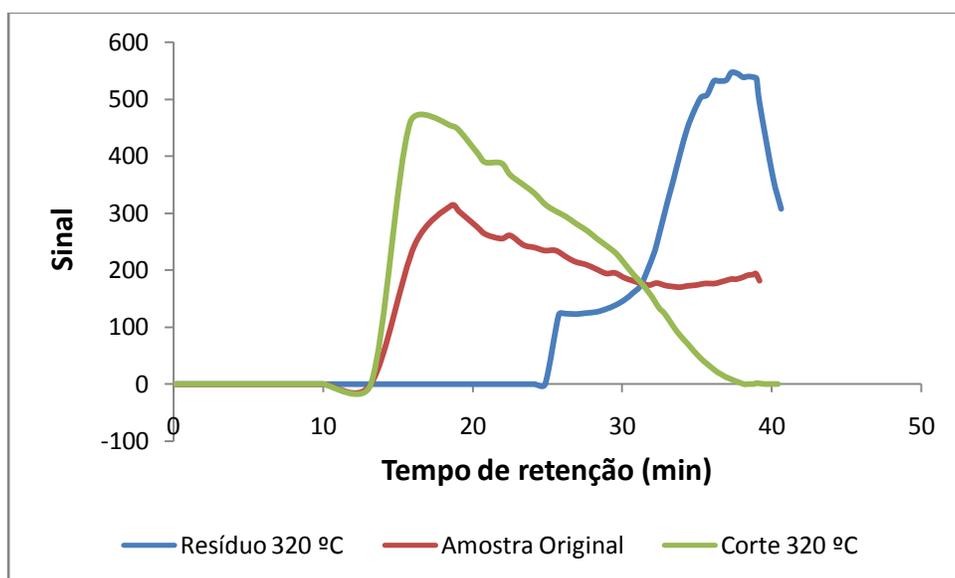


Figura 5.16 Cromatograma do Corte 320 °C, da Amostra Original e do resíduo 320 °C do petróleo Teta 400 °C.

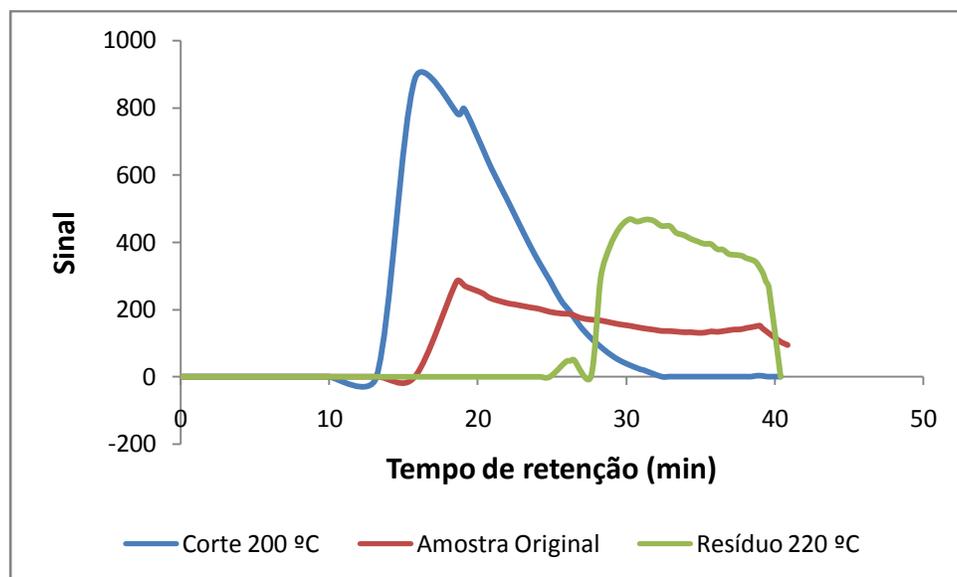


Figura 5.17 Cromatograma do Corte 200 °C, da Amostra Original e do resíduo 200 °C do petróleo Delta 400 °C.

Para os resíduos de petróleos estudados, observa-se que a curva da destilação simulada coincide com a curva PEV de cada petróleo. A curva DS é muito importante porque ela avalia a qualidade da extensão da curva PEV estendida que foi realizada no trabalho.

O resultado da análise SimDis fornece uma porcentagem quantitativa em função do ponto de ebulição dos hidrocarbonetos componentes da amostra que está sendo analisada. As caracterizações de resíduo de petróleo aqui apresentadas são de grande importância, pois elas evidenciam que a destilação molecular é um excelente método de separação para petróleos.

5.5 Conclusão

A caracterização foi aplicada para os cortes e resíduos da DM. Estudou-se o comportamento da viscosidade, massa específica, massa molar e realizou-se a DS desses produtos da DM. As caracterizações evidenciam a eficiência do processo de DM. A DS confere a separação efetuada pelo destilador quando as curvas de DS se sobrepõem a curva PEV do petróleo estudado.

CAPÍTULO 6 – CORRELAÇÃO NOVA DESTMOL E CORRELAÇÃO PARA MASSA MOLAR

A curva PEV importante para a indústria de petróleo e na Petrobras é utilizada para conhecer o comportamento do petróleo diante de uma destilação. Pois quando o petróleo é submetido a uma torre de destilação em escala industrial já se sabe quanto será a porcentagem de destilado obtida trabalhando a uma temperatura específica. Esse conhecimento é devido a destilações realizadas em escala laboratorial (realizadas no CENPES), a partir desses experimentos em laboratório é possível construir a curva PEV.

Na indústria de refino de petróleo as destilações seguem como: Destilação Atmosférica (destilações até 400 °C – ASTM D 2892) e destilações a vácuo (destilações até 565 °C – ASTM D 5236). Nesta tese de doutorado estuda-se a possibilidade de estender a faixa de temperatura de destilação de petróleos.

Por meio da destilação molecular é possível realizar destilações de resíduos de petróleos (estes já foram previamente destilados pelo CENPES). Porém, para se processar esse material (resíduo de petróleo) é necessário se trabalhar em alto vácuo, devido à alta viscosidade da matéria prima e sua possível degradação a altas temperaturas.

Em alto vácuo tem-se a vantagem de trabalhar com temperaturas mais brandas na destilação molecular, evitando assim, uma possível degradação térmica da matéria-prima a uma temperatura de 600 a 700 °C de uma destilação convencional. A faixa de temperaturas trabalhadas no destilador molecular variam de 80 a 320 °C. Estas temperaturas são inferiores ao limite de temperatura de destilações na Petrobras. Porém, as destilações realizadas no CENPES não são realizadas em alto vácuo, de forma que para estes dados serem utilizados há a necessidade de se converter essas temperaturas trabalhadas no destilador molecular para dar continuidade e coerência na curva PEV desenvolvida até 565 °C.

6.1 Correlação DESTMOL

Nos primeiros estudos de extensão da curva PEV se utilizava à correlação de MAXWELL (MAXWELL *et al.*, 1957) apresentadas nas Equações 6.1 e 6.2. Segundo SANTOS (2005), a correlação de MAXWELL é válida para sistemas onde ocorre equilíbrio de fases. Entretanto, no processo de destilação molecular não há essencialmente equilíbrio de fases (processo de não-equilíbrio), além de operar a pressões mil vezes menores que a destilação convencional. Mesmo assim, consideravam-se as equações 6.1 e 6.2 para a realização de uma abordagem preliminar e inovadora da extensão da curva PEV, a pressão de 0,001 mmHg.

$$TAE = \frac{748,1A}{\frac{1}{VT} + 0,3861A - 0,00051606} - 273,1 \quad (6.1)$$

$$A = \{5,9991972 - (0,9774472 \times \log P)\} / \{2663,129 - (95,76 \times \log P)\} \quad (6.2)$$

Na qual: TAE = temperatura atmosférica equivalente (°C);

VT = temperatura do vapor observada no destilador molecular (K);

P = pressão do destilador molecular, em mmHg.

A partir dos dados obtidos na destilação molecular uma nova correlação de TAE (Temperatura Atmosférica Equivalente) foi desenvolvida. Chamada de correlação DESTMOL, esta é uma correlação robusta, fácil de usar e aplicável especificamente ao petróleo pesado.

A metodologia utilizada é baseada em dois procedimentos: a obtenção de frações no destilador molecular e, posteriormente, a análise dessas frações pela destilação simulada.

Em SANTOS (2005), a correlação DESTMOL foi desenvolvida considerando um universo de cinco tipos de petróleos, e utilizou-se o corte mais pesado de cada petróleo para fazer a correlação via destilação simulada. A proposta dessa tese de doutorado foi ampliar o número de petróleos e cortes envolvidos na correlação, agregando mais dados para a correlação tornando-a mais robusta e aplicável.

Além dos dados de SANTOS (2005), a NOVA CORRELAÇÃO DESTMOL engloba os trabalhos e destilações de LOPES (2008), ROCHA (2008), LIÑAN (2010) e as destilações realizadas nessa tese de doutorado.

A Tabela 6.1 ilustra a forma como a temperatura trabalhada no DM é correlacionada com as temperaturas obtidas no SimDis. Os dados do petróleo Sigma 400 °C foram obtidos por ROCHA, (2008). O resíduo trabalhado foi o de 400 °C+, portanto espera-se que a amostra analisada no SimDis comece a ser destilada a 400 °C, pois este foi o corte da destilação realizada no CENPES. Já a temperatura final obtida via SimDis tem que coincidir com o corte realizado na destilação molecular. Assim na Tabela 6.1, é possível observar que a temperatura de operação da destilação molecular é aproximadamente a temperatura final de uma DS.

Tabela 6.1 SimDis do resíduo de petróleo Sigma 400 °C+, obtido por ROCHA (2008).

% DS	400- 499°C	400- 516°C	400- 537°C	400- 563°C	400- 595°C	400- 633°C	400- 691°C
0,0	372,4	375,2	377,8	380,0	379,5	381,8	381,2
1,0	376,9	380,2	382,9	385,0	385,1	386,8	386,4
2,0	381,9	385,8	388,5	390,6	391,3	392,7	392,6
3,0	385,2	389,5	392,3	394,6	395,5	396,9	397,0
4,0	387,8	392,3	395,3	397,8	398,9	400,4	400,6
5,0	389,9	394,7	398,0	400,5	401,8	403,0	403,4
6,0	391,8	396,8	400,3	402,7	404,1	405,6	406,2
7,0	393,3	398,6	402,2	404,8	406,4	408,1	408,7
8,0	394,8	400,4	403,9	406,9	408,6	410,4	411,1
9,0	396,2	402,0	405,6	408,7	410,7	412,4	413,1
10,0	397,5	403,3	407,3	410,6	412,5	414,3	415,3
11,0	398,7	404,6	408,9	412,3	414,2	416,3	417,3
12,0	399,8	405,9	410,4	413,7	416,0	418,2	419,3
13,0	400,9	407,2	411,9	415,4	417,8	420,0	421,2
14,0	401,9	408,5	413,2	416,9	419,4	421,8	422,8
15,0	402,9	409,6	414,4	418,5	421,0	423,3	424,5
16,0	403,7	410,8	415,7	419,9	422,6	424,9	426,3
17,0	404,6	411,9	417,0	421,4	423,8	426,5	428,0
18,0	405,4	413,0	418,3	422,7	425,3	428,1	429,8
19,0	406,2	413,9	419,5	423,9	426,7	429,7	431,7
20,0	407,0	414,9	420,7	425,1	428,2	431,5	433,2
30,0	414,4	424,1	431,4	437,6	442,2	446,4	450,2
50,0	426,5	439,6	451,8	463,9	473,7	483,2	492,5
70,0	438,5	455,7	476,0	496,0	511,6	527,0	543,6
100,0	502,7	520,6	550,6	585,8	612,5	635,2	662,5

Tabela 6.2 Destilação Simulada do resíduo de petróleo Sigma 400 °C+.

T (°C)	499	516	537	563	595	633	691
DS (%)	503	521	551	586	612	635	662

Na Tabela 6.2 pode se observar o comportamento da temperatura obtida no destilador molecular e no SimDis. As temperaturas para 100% obtidos no SimDis são aproximadamente as mesmas temperatura obtidos no Destilador Molecular. O mesmo processo apresentado na Tabela 6.1 foi estudado com outros dez tipos de resíduos de petróleo.

As análises no SimDis simulam uma destilação convencional. Como resultado essa análise fornece as porcentagens de destilado variando de 1 a 100%. Na Figura 6.1 é ilustrado de forma gráfica as análises realizadas no SimDis para 07 tipos de amostras obtidas no destilador molecular. Mostrando que conforme o corte do petróleo vai ficando mais alto atingem-se maiores temperaturas de ebulição, evidenciando mais uma vez que a temperatura do corte deve atingir a temperatura final na destilação simulada.

Por meio dos cortes realizados a diversas temperaturas desses dez tipos de petróleo foi possível construir a correlação NOVA DESTMOL, Figura 6.2. A correlação combina as temperaturas de operação do DM com as temperaturas obtidas a 100 % no SimDis. A correlação gerada é robusta e aplicável para outros tipos de petróleo, pois foi desenvolvida para atender uma maior diversidade de petróleos. O título dessa tese de doutorado, nomea essa correlação de “Pré - ASTM”, pois, acredita-se que essa correlação, no futuro, possa vir a ser uma norma ASTM. Já que com os estudos de SANTOS (2005), e trabalhos realizados nesta tese é possível estender a curva PEV de petróleos por meios de destilações físicas em coerência com o processo de não equilíbrio da destilação molecular.

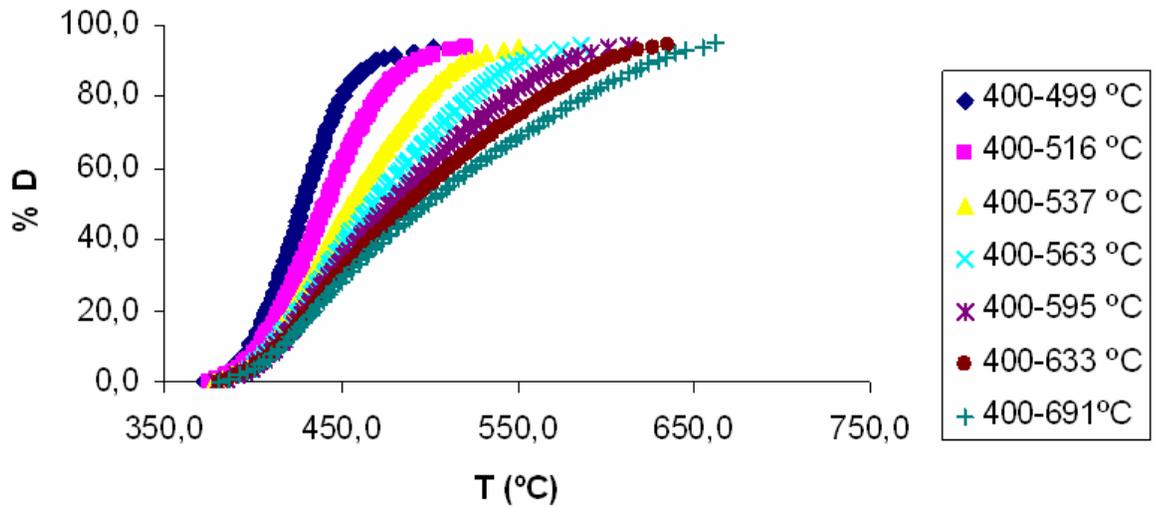


Figura 6.1: Resultados das análises realizadas no SimDis para o resíduo de petróleo Sigma 400 °C+ para 07 amostras de destilado obtidas no destilador molecular.

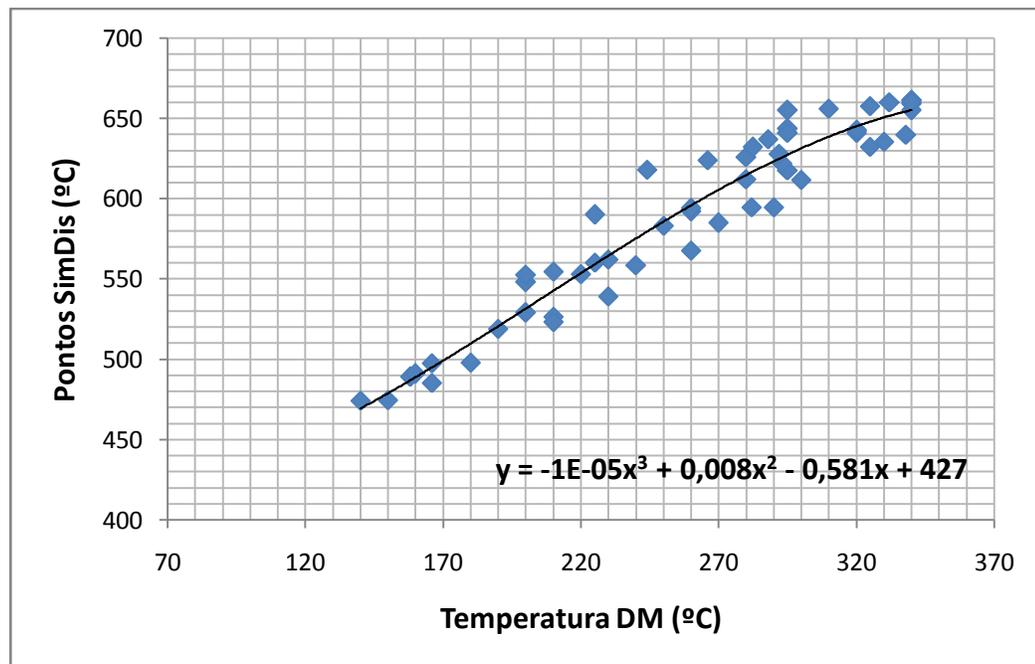


Figura 6.2 Correlação DESTMOL desenvolvida de acordo com as análises no Destilador Molecular e SimDis.

$$TAE = -1 \times 10^{-5} T_{DM}^3 + 0,008 \times T_{DM}^2 - 0,581 T_{DM} + 427 \quad (6.3)$$

Na qual:

TAE = Temperatura Equivalente Atmosférica (°C)

T_{MD} = Temperatura de Operação do Destilador molecular (°C).

Quanto aos resultados obtidos, é possível estender à curva PEV pelo processo de destilação molecular com uma precisão muito boa usando a correlação NOVA DESTMOL, Equação 6.3.

Na Figura 6.3 é possível testar o efeito da NOVA DESTMOL na extensão da curva PEV para o petróleo Eta, observa-se que os pontos obtidos pela NOVA DESTMOL se aproximam mais da curva PEV do que os pontos gerados via DESTMOL. Já na Figura 6.4 compara-se a extensão via MAXWELL e NOVA DESTMOL, evidenciando mais uma vez que a NOVA DESTMOL é mais adequada para a extensão dos pontos da curva PEV. Ressalta-se ainda que a correlação de MAXWELL é somente comparativa, pois seu uso não se aplica a destilação molecular (processo de não equilíbrio).

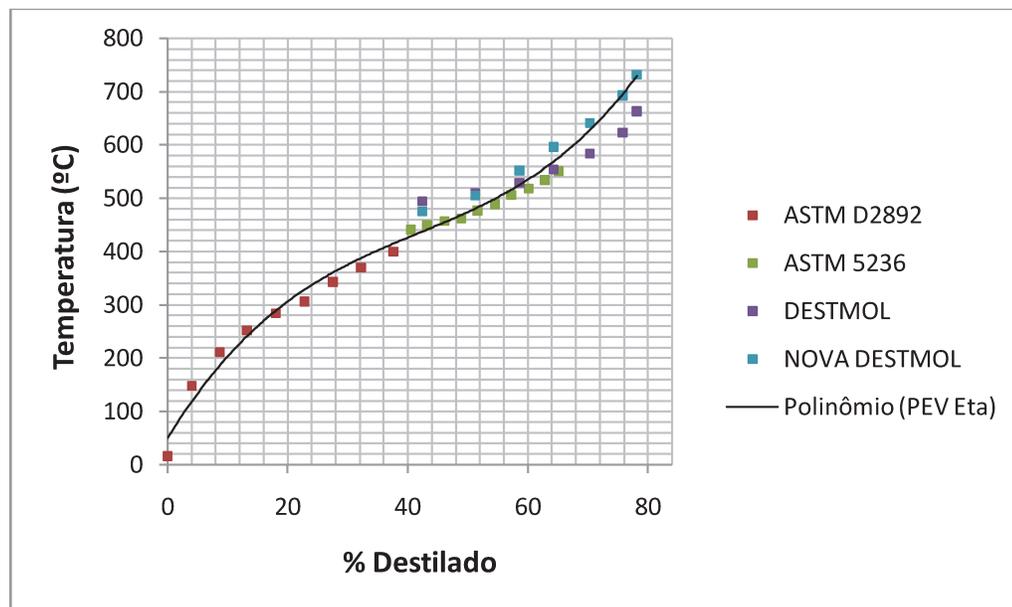


Figura 6.3 Extensão da curva PEV para o resíduo Eta 400 °C, comparação entre DESTMOL e NOVA DESTMOL.

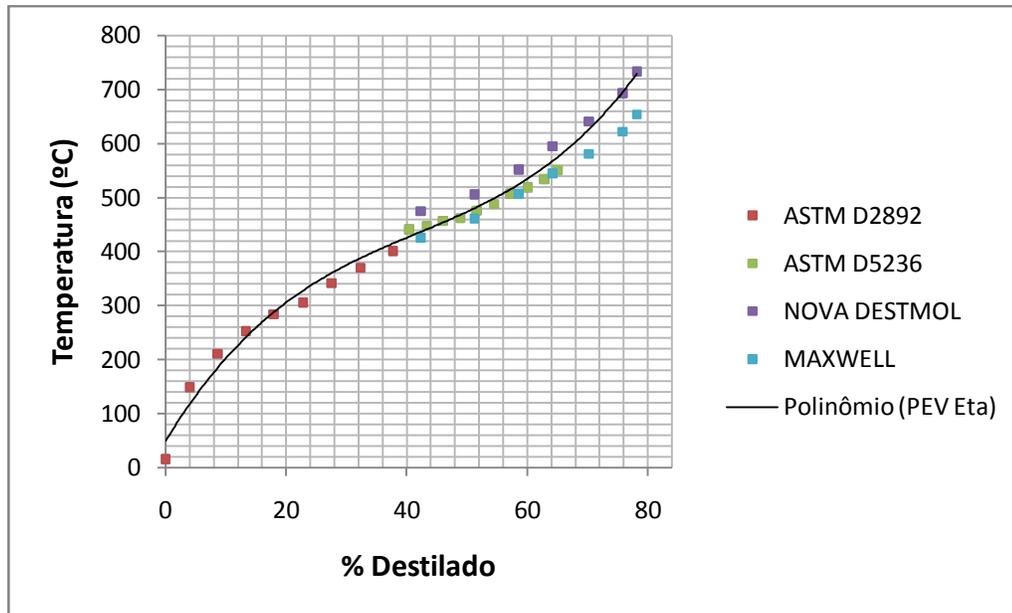


Figura 6.4 Extensão da curva PEV para o resíduo Eta 400 °C, comparação entre MAXWELL e NOVA DESTMOL.

Como o resultado da NOVA DESTMOL, pode-se definir melhor as estratégias e condições operacionais para o processamento de petróleo, atingindo melhores resultados econômicos na utilização do petróleo pesado, devido à sua melhor caracterização.

6.2 Correlação para massa molar

No Capítulo 5 foi descrito a caracterização das amostras obtidas via destilação molecular. Uma segunda correlação será apresentada, correlacionando as temperaturas trabalhadas no destilador molecular, com resultados das análises DS e massa molar.

A temperatura trabalhada no destilador molecular delimita o corte do petróleo destilado. Por exemplo, trabalhando com uma temperatura de 150 °C no destilador molecular tem-se uma TAE igual a 499 °C, que é a temperatura correspondente aos processos de destilação convencional, aqueles que não trabalham em alto vácuo. Isso significa que todos os componentes que evaporam a 499 °C foram separados pela destilação.

Quando essa amostra retirada do DM é injetada no SimDis, espera-se que a temperatura de início de destilação seja superior a 400 °C, pois esse foi o corte feito pela destilação atmosférica (ASTM D2892). Porém algum arraste de partículas sempre ocorre, o que foi ilustrado na Tabela 6.1. A temperatura de 400 °C graus aparece no início da destilação simulada.

Já no fim da DS espera-se obter a temperatura aproximada ao corte feito pelo destilador molecular. Tomando por exemplo o primeiro corte que foi de 150 °C, TAE 499 °C – Ao fim da DS, 100 %, obteve-se uma temperatura de 503 °C, que deve sempre aproximar da temperatura do corte. Portanto a temperatura do SimDis equivale a temperatura DESTMOL (temperatura corrigida para pressões atmosféricas)

Com essa relação entre as temperaturas é possível correlacionar temperaturas do DM, temperaturas do SimDis e massa molar, Tabela 6.3. Por meio da Figura 6.5 pode-se observar que a massa molar tem relação direta com a temperatura do DM. Com a Equação 6.4 obtida pode-se estimar a massa molar do corte, pela da temperatura do DM.

$$MM = 1,472 * T_{DM} - 59,69 \quad (6.4)$$

Tabela 6.3 Dados de temperatura do destilador molecular, temperatura corrigida por meio da NOVA DESTMOL e massa molar.

T_{DM} (°C)	$T_{nova\ destmol}$ (°C)	MM (g/mol)
140	475,0	146,4
166	505,3	184,7
200	550,8	234,7
230	594,9	278,9
260	641,0	323,0
293	692,0	371,6
320	732,6	411,4
130	464,7	131,7
158	495,5	172,9
190	536,8	220,0
225	587,4	271,5
260	641,0	323,0
292	690,5	370,1
160	497,9	175,8
190	536,8	220,0
220	579,9	264,2
250	625,5	308,3
280	672,0	352,5
150	486,1	161,1
180	523,3	205,3
210	565,2	249,4
240	610,1	293,6
270	656,5	337,8
300	702,7	381,9
320	732,6	411,4
330	747,1	426,1
335	754,2	433,4
195	543,8	227,4
225	587,4	271,5
255	633,2	315,7
285	679,7	359,8
310	717,8	396,6

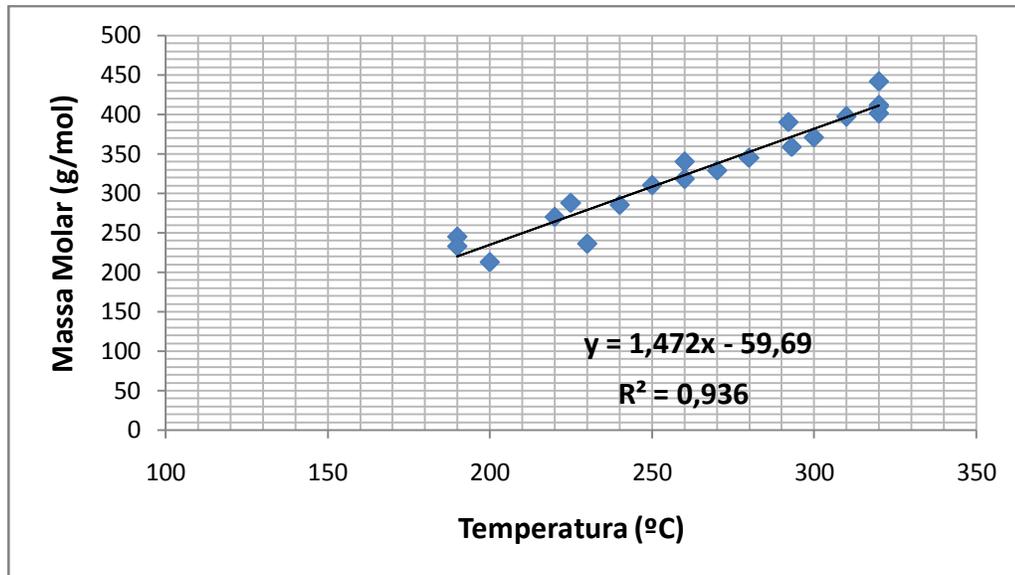


Figura 6.5 Comportamento da massa molar variando a temperatura do destilador molecular.

Trabalhando graficamente com três variáveis (destilador molecular, temperatura corrigida por meio da DESTMOL e massa molar) foi possível construir um gráfico (Figura 6.6) em três dimensões, correlacionando às variáveis estudadas. O comportamento é linear, possibilitando bons resultados quando estimando a massa molar por meio da correlação apresentada na Equação 6.4.

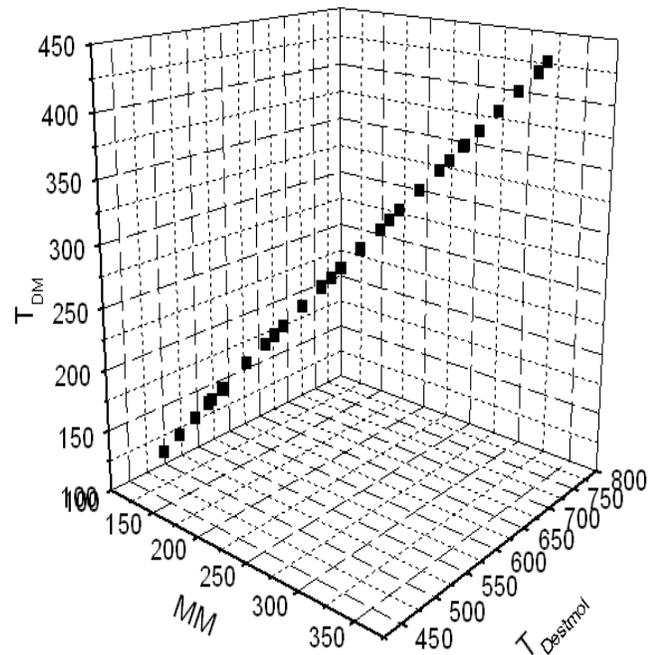


Figura 6.6 Comportamento gráfico das variáveis destilador molecular, temperatura corrigida por meio da DESTMOL e massa molar.

6.3 Conclusão

A correlação NOVA DESTMOL desenvolvida nesta tese permite a extensão da curva PEV de petróleos para processos de não equilíbrio. Assim, a PEV atinge valores na faixa de 700 °C, sendo que antes o valor máximo atingido era de 565 °C. A NOVA DESTMOL engloba um universo de 10 petróleos e vários cortes realizados no DM o que a torna robusta e muito aplicável para estes e outros petróleos.

A correlação para massa molar prediz qual o valor da massa molar para uma determinada temperatura de operação no DM. Com esse dado pode-se conhecer a amostra antes mesmo de submetê-la a um processo de caracterização.

CAPÍTULO 7 - CURVA PEV (PONTO DE EBULIÇÃO VERDADEIRO)

Neste capítulo foi feita a conversão das temperaturas do evaporador do destilador molecular, para a TAE. Posteriormente, foi realizada a extensão da curva PEV para cinco resíduos de petróleos.

7.1 Conversão de temperaturas e determinação da Curva PEV

As curvas PEV para esses petróleos já estão bem estabelecidas para temperaturas até 560 °C. Estas curvas foram obtidas pelo CENPES/PETROBRAS, e os resíduos das destilações: atmosférica e de vácuo foram enviadas para o laboratório LDPS/FEQ/UNICAMP. Pelo processo de destilação molecular é feito a extensão dessa curva, determinando pontos de temperaturas (superiores a 560 °C) e sua correspondente porcentagem de destilado.

A curva PEV foi estendida partindo-se dos resultados de temperatura e porcentagem de destilado obtidos pelo processo de destilação molecular, sendo que os valores de temperatura foram convertidos em valores de temperatura atmosférica equivalente (TAE) utilizando a correlação NOVA DESTMOL.

Primeiramente estudou-se o comportamento de dois óleos lubrificantes A e B, para conhecer o funcionamento do equipamento e estudar as variáveis envolvidas no processo.

Na Tabela 7.1, foi feita a conversão entre os valores de temperatura do destilador molecular e de temperatura atmosférica equivalente, utilizadas no processamento do óleo lubrificante A. Utilizou-se a correlação NOVA DESTMOL para ter uma estimativa da temperatura na qual esse óleo seria destilado a pressão atmosférica.

Tabela 7.1 Conversão de temperaturas usadas no destilador molecular de filme descendente para temperatura atmosférica equivalente utilizando a correlação NOVA DESTMOL, para o óleo lubrificante A.

Temperatura (°C)	Temp. Corrigida (°C)	%Destilado
85	429	10,8
90	432	16,5
95	354	22,1
98	437	28,2
100	439	31,0
103	441	37,2
105	442	41,2
108	445	46,0
110	446	51,1
113	449	55,7
115	451	59,1
118	453	64,0
120	455	66,9
123	458	72,2
125	460	74,1
128	463	80,4
130	465	82,5
133	468	86,1

Na Tabela 7.2, são ilustradas as porcentagens do óleo lubrificante B encontradas nas correntes de destilado e de resíduo da destilação molecular.

Tabela 7.2 Conversão de temperaturas usadas no destilador molecular de filme descendente para temperatura atmosférica equivalente utilizando a correlação NOVA DESTMOL, para o óleo lubrificante B.

Temperatura (°C)	Temp. Corrigida (°C)	%Destilado
110	446	15,3
115	451	23,1
118	453	25,9
120	455	28,4
123	458	32,7
125	460	36,4
128	463	41,5
130	465	44,7
133	468	49
135	470	52,7
138	473	57,6
140	475	61,8
143	478	66,8
145	480	70,6
148	484	74,9
150	486	76,1
153	489	81,5
155	492	82,9

Nessa tese de doutorado trabalhou-se com cinco tipos de resíduos de petróleo: Eta 400 °C+, Teta 400 °C+, Delta 400 °C+, Gamma 400 °C+ e Gamma 544 °C+. Para o resíduo de petróleo Eta 400 °C+ tem-se, na Tabela 7.3, a conversão dos valores de temperatura do

destilador molecular em temperatura atmosférica equivalente, utilizando-se a correlação NOVA DESTMOL, e também a correção da porcentagem de destilado obtida no DM.

Como se está trabalhando com o resíduo de petróleo da coluna atmosférica necessita-se converter os valores de porcentagem de destilado obtidos no destilador para o verdadeiro valor referente à porcentagem de destilado. Na Tabela 7.3 encontra-se o valor referente ao primeiro ponto da destilação molecular, 13,1%, que corresponde a fração destilada do resíduo de petróleo Eta 400 °C+ . Esse valor corresponde na verdade ao valor 42,4% de destilado do mesmo resíduo de petróleo, porcentagem acumulada. Já que está se tratando de uma destilação sucessiva de uma primeira que foi realizada pelo CENPES/PETROBRAS.

Tabela 7.3 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Eta 400 °C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.

Temperatura (°C)	Temp. Corrigida (°C)	% Destilado	% Destilado Corrigida
140	475	13,1	42,4
166	505	26,4	51,2
200	551	37,7	58,7
230	595	46,1	64,3
260	641	55,2	70,3
294	693	63,6	75,9
320	733	67,1	78,2

Para o resíduo de petróleo Teta 400 °C+ a porcentagem de destilado acumulada em massa para o primeiro ponto é de 42,9% de destilado da destilação molecular. Esse valor é referente ao acúmulo de 11,4% (Tabela 7.4) obtidos pelo processo de destilação molecular somado a porcentagem de destilado que o resíduo de petróleo Teta 400 °C+ atingiu na destilação atmosférica realizada no CENPES/PETROBRAS.

Tabela 7.4 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Teta 400 °C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.

Temperatura (°C)	Temp. Corrigida (°C)	%Destilado	% Destilado Corrigida
130	465	11,4	49,2
158	495	24,3	56,6
190	537	37,4	64,1
225	587	47,0	69,6
260	641	56,0	74,8
292	690	62,7	78,6
320	733	68,6	82,0

Tabela7.5 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Delta 400 °C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.

Temperatura (°C)	Temp. Corrigida (°C)	%Destilado	% Destilado Corrigida
160	498	26,4	63,0
190	537	39,1	69,4
220	580	50,2	75,0
250	625	58,2	79,0
280	672	65,2	82,5
320	733	72,1	86,0

Para o resíduo de petróleo Delta 400 °C+ a porcentagem de destilado acumulada em massa para o primeiro ponto é de 62,9% de destilado da destilação molecular. Esse valor é referente ao acúmulo de 26,4% (Tabela 7.5) obtidos pelo processo de destilação molecular somado a porcentagem de destilado que o resíduo de petróleo Delta 400 °C+ atingiu na destilação atmosférica realizada no CENPES/PETROBRAS.

Já para o resíduo de petróleo Gamma 400 °C+ a porcentagem de destilado acumulado em massa para o primeiro ponto é de 40,5% de destilado da destilação molecular. Esse valor é referente ao acúmulo de 15,8% (Tabela 7.6) obtidos pelo processo de destilação molecular somado a porcentagem de destilado que o resíduo de petróleo Gamma 400 °C+ atingiu na destilação atmosférica realizada no CENPES/PETROBRAS.

Tabela 7.6 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Gamma 400°C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.

Temperatura (°C)	Temp. Corrigida (°C)	%Destilado	% Destilado Corrigida
150	486	15,8	40,5
180	523	26,3	48,0
195	543	32,2	52,1
210	565	36,7	55,3
225	587	40,1	57,7
240	610	45,1	61,2
255	633	47,9	63,2
270	656	52,6	66,5
285	680	53,2	66,9
300	703	56,2	69,1
310	718	59,6	71,5
320	733	61,6	72,5
330	647	62,39	73,8
335	754	63,1	73,9

Na Tabela 7.7 têm-se as características da destilação do resíduo de petróleo Gamma 544 °C+ a porcentagem de destilado acumulado em massa para o primeiro ponto é de 60,0% de destilado da destilação molecular. Esse valor é referente ao acúmulo de 19,6% (obtidos pelo processo de destilação molecular somado a porcentagem de destilado que o resíduo de petróleo Gamma 400 °C+ atingiu na destilação atmosférica realizada no CENPES/PETROBRAS.

Tabela 7.7 Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Gamma 544°C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.

Temperatura (°C)	Temp. Corrigida (°C)	% Destilado	% Destilado Corrigida
270	595	19,6	60,0
280	607	24,3	62,0
290	619	27,5	64,0
300	633	30,4	65,3
305	640	31,0	65,6
310	647	32,1	66,0
315	654	34,2	67,0
320	662	36,4	68,0
325	670	39,2	69,7
330	678	39,8	69,9

A partir dos dados de temperatura e porcentagem em massa de destilado, foi estendida a curva de destilação para os resíduos de petróleos: Eta 400 °C+, Teta 400 °C+, Delta 400 °C+, Gamma 400°C+ e Gamma 544 °C+.

7.2 Extensão da Curva PEV

A partir dos dados fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS, referentes aos resíduos de petróleo Eta400 °C+, Teta400 °C+, Delta 400 °C+, Gamma 400 °C+ e Gamma 544 °C+ foi construída a extensão da curva PEV.

Para uma melhor apresentação dos resultados, utilizou-se a correlação NOVA DESTMOL (já apresentada no capítulo anterior) desenvolvida nesta tese de doutorado em conjunto com a equipe dos Laboratórios LOPCA/LDPS.

A extensão da curva PEV é feita acoplando a curva já existente feita no CENPES/PETROBRAS. Com os pontos que se obtém na destilação molecular são feitos ajustes na temperatura e na porcentagem de destilado obtidos na destilação molecular. A temperatura utilizada no evaporador é convertida em temperatura atmosférica, já que no processo de destilação molecular se trabalha em alto vácuo. Para a porcentagem de destilado é considerada a porcentagem de destilado acumulado desse resíduo.

Na Figura 7.1 tem-se a extensão da curva PEV do resíduo de petróleo Eta 400 °C+, os 07 últimos pontos são as 07 temperaturas utilizadas pela destilação molecular, ou seja, 7 cortes de destilado foram obtidos.

Na Figura 7.1 é mostrada a extensão da curva PEV para o resíduo de petróleo Eta 400 °C+. Nesta, são combinados os valores da PEV tradicional (temperaturas até 565 °C) fornecidas pela PETROBRAS com os pontos obtidos da destilação molecular. O primeiro corte da destilação molecular, 140 °C corresponde a 475 °C na temperatura atmosférica equivalente.

Nas Figuras 7.2, 7.3, 7.4 e 7.5 têm-se respectivamente a extensão da curva PEV dos resíduos de petróleos Teta 400 °C+, Delta 400 °C+, Gamma 400 °C+, e 544 °C+. As Figuras 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 e 7.5 mostram que curva PEV para os resíduos de petróleos: Eta, Teta, Delta e Gamma via NOVA DESTMOL tem uma boa continuidade da curva PEV original, mostrando que a expressão desenvolvida por esse grupo de pesquisa apresenta bons ajustes para esses e outros tipo resíduo de petróleo.

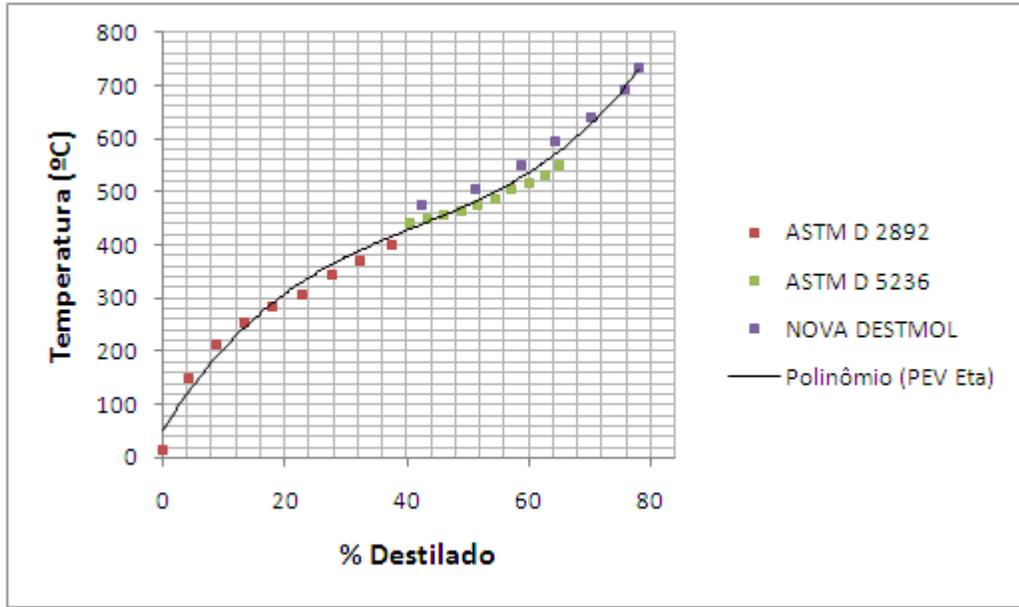


Figura 7.1 Curva PEV do Resíduo de Petróleo Eta 400°C+.

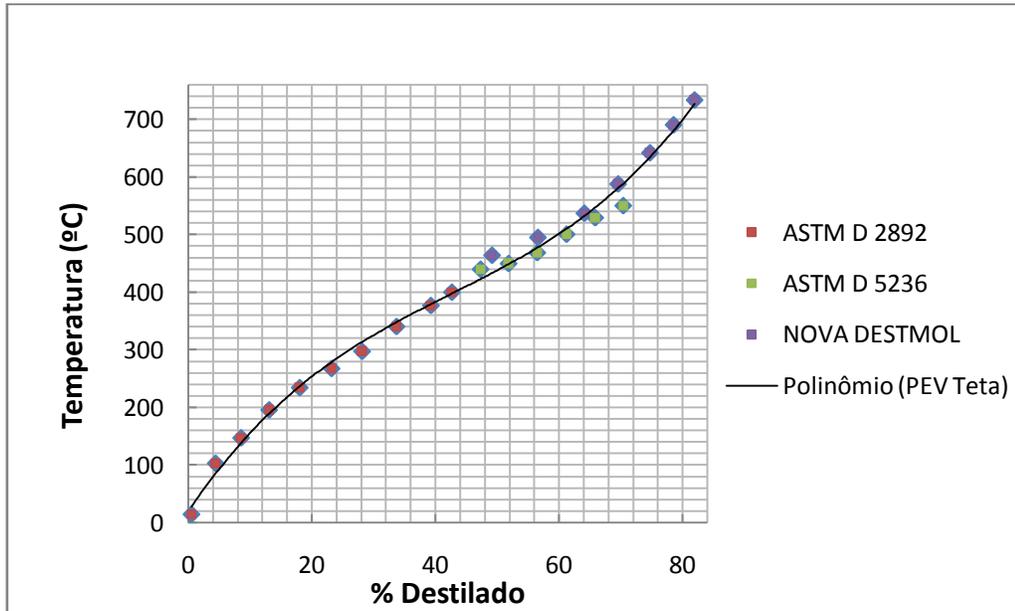


Figura 7.2 Curva PEV do Resíduo de Petróleo Teta 400 °C+.

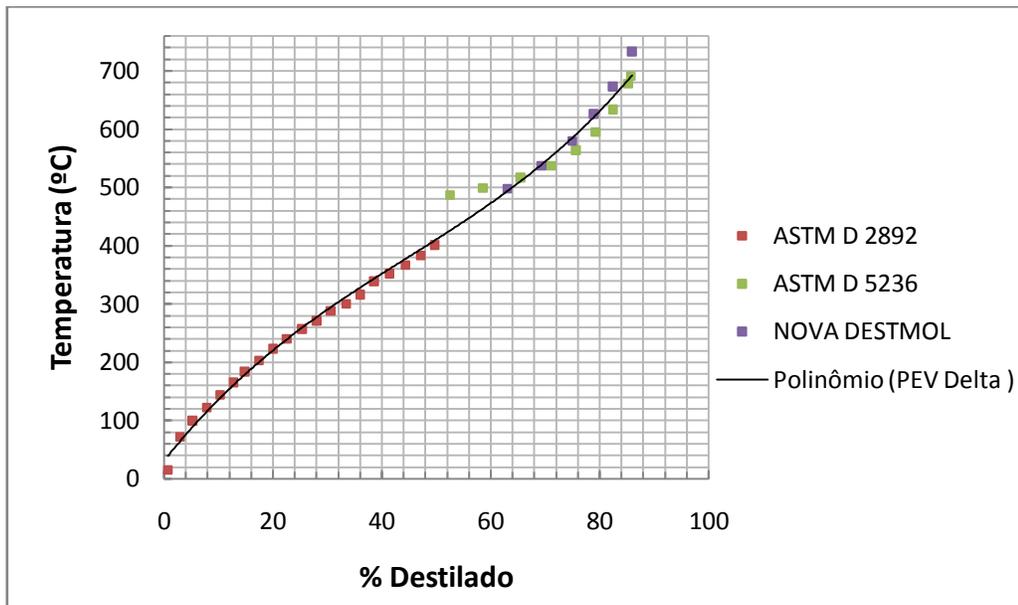


Figura 7.3 Curva PEV do resíduo de petróleo Delta 400 °C+.

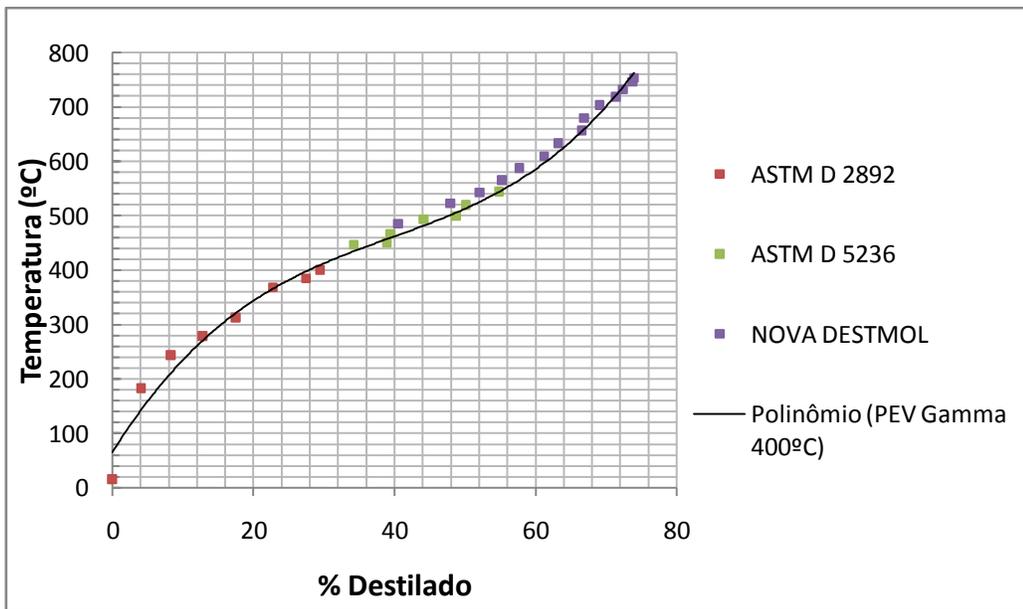


Figura 7.4 Curva PEV do resíduo de petróleo Gamma 400 °C+.

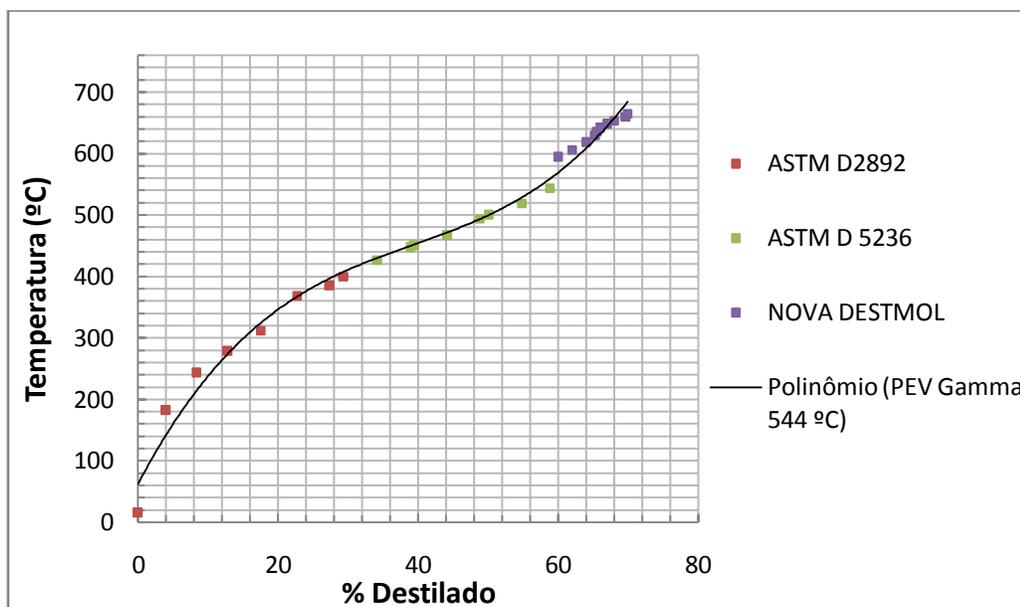


Figura 7.5 Curva PEV do resíduo de petróleo Gamma 544 °C+.

Por se tratar de uma correlação desenvolvida por meio da destilação molecular, a NOVA DESTMOL atende diretamente as características desse processo de não equilíbrio. Essa é a principal diferença das correlações Maxwell e NOVA DESTMOL, a correlação Maxwell foi desenvolvida para processos onde ocorre equilíbrio de fases, e esse não é o caso da destilação molecular. Com a NOVA DESTMOL tem-se uma correlação desenvolvida especialmente para aplicação dos processos de não equilíbrio de fases.

Portanto, pode ser verificado que a correlação NOVA DESTMOL é uma expressão robusta para transformar dados experimentais da DM em dados para a curva PEV, mostrando qualidades importantes como: continuidade, superposição e assintótica das curvas, bem como a coerência nos resultados com os petróleos trabalhados nesta tese de doutorado

7.3 Conclusão

Neste capítulo foi apresentado a extensão da PEV via NOVA DESTMOL para os 5 tipos de resíduos estudados. Para todos os resíduos a PEV atingiu valores superiores a

700 °C e teve um perfil assintótico, sendo a curva PEV a ferramenta mais importante quando se estuda o comportamento de um petróleo.

CAPÍTULO 8 - CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

8.1 Conclusões

Nesta tese de doutorado foi estudado o comportamento de cinco resíduos de petróleo, sendo quatro resíduos atmosféricos e um resíduo de vácuo. A nomenclatura utilizada foi cuidadosamente escolhida para manter o sigilo das informações fornecidas pela PETROBRAS. Os resíduos Eta, Teta, Delta e Gamma foram destilados no protótipo de destilação molecular, fornecendo duas correntes: o corte e o resíduo da destilação molecular. A destilação molecular é um poderoso método de separação comparado com destilações convencionais e se faz muito apropriada para a extensão da curva PEV.

Foi realizado o planejamento fatorial desses experimentos e a caracterização das amostras obtidas via destilação molecular. Por meio das caracterizações foi possível construir correlações que possibilitam uma prévia identificação dos petróleos e suas características.

O planejamento experimental, realizado no Capítulo 4, foi feito para estudar a influência de duas variáveis: a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador do destilador molecular na variável de resposta: porcentagem de destilado. O planejamento foi realizado para dois óleos lubrificantes (A e B) e para três tipos de resíduos de petróleo (Eta, Teta e Delta). Em ambos os casos, a variável significativa do processo é a temperatura do evaporador do equipamento. Quanto maior a temperatura do destilador molecular maior a porcentagem de destilado. A vazão pouco influencia na quantidade de destilado, se mostrando não significativa quando comparada à variável temperatura do destilador molecular. De acordo com os diagramas de contorno gerados pelo (StatSoft, Inc. (2004)), exibidos no Capítulo 4, fica clara a significância da variável temperatura do destilador molecular relacionado com a porcentagem de petróleo destilado.

No Capítulo 5, tem-se a caracterização das correntes de destilado e de resíduo, provenientes da destilação molecular. Foram realizadas análises de viscosidade, massa específica, massa molar e destilação simulada. Para os cortes da DM a viscosidade e a massa específica foram realizadas via viscosímetro, já a viscosidade dos resíduos da DM

foram analisados no reômetro. A massa molar foi determinada por meio do GPC para cortes e resíduos da DM.

Os resultados mostram que quanto maior a temperatura do evaporador do destilador molecular, maior a massa específica, a viscosidade e, conseqüentemente, maior a massa molar da amostra, o que era o esperado, já que se trata de um método de separação.

Através da Destilação Simulada dos cortes obtidos pelo processo, foi possível comprovar a eficiência do método. As curvas de DS coincidem com a PEV estendida. Ainda com a DS foi possível desenvolver uma nova correlação para a extensão da curva PEV de petróleos.

No Capítulo 6 foram desenvolvidas duas correlações para petróleos. A NOVA DESTMOL e a Correlação para massa molar. A correlação NOVA DESTMOL, desenvolvida nessa tese de doutorado aprimora a correlação desenvolvida por SANTOS (2005). A NOVA DESTMOL engloba um universo maior de cortes e de petróleos envolvidos, agregando mais dados para a correlação o que a torna mais robusta e aplicável.

Já a correlação para massa molar prediz qual o valor da massa molar da amostra quando a separação do petróleo ocorre numa dada temperatura. Esta correlação envolve a temperatura de operação do DM e sua correspondente temperatura atmosférica equivalente (TAE).

No Capítulo 7 foi feita a extensão da curva PEV para os cinco resíduos de petróleos estudados nessa tese. A extensão da curva PEV se dá, primeiramente, fazendo-se a correção da temperatura utilizada no destilador molecular. Como o sistema opera em alto vácuo, é necessário utilizar a correlação NOVA DESTMOL, para transformar a temperatura de operação em temperatura atmosférica equivalente (TAE), estando, assim, em acordo com os pontos iniciais da PEV. Esses pontos foram determinados experimentalmente pelo CENPES/PETROBRAS a pressão atmosférica, por isso, faz-se necessário a conversão da temperatura do evaporador do destilador molecular.

Por meio da extensão da PEV para os resíduos de petróleos estudados, ficou constatado que a correlação NOVA DESTMOL se aplica consideravelmente apresentando boa continuidade e perfil assintótico da curva PEV. Os resultados ajudam a conhecer esses resíduos de petróleo, podendo, assim, utilizar esses resíduos para fins mais nobres. O corte

obtido via DM é visivelmente menos viscoso quando comparado com a amostra de alimentação do sistema e o resíduo da destilação molecular é muito mais viscoso que a amostra original, evidenciando que a separação é eficiente e pode ser utilizada para melhorar a qualidade do petróleo nacional, já que hoje, a maioria dos petróleos processados pela PETROBRAS são óleos pesados, e o valor do óleo é diretamente proporcional ao API^o do petróleo; quanto maior o grau API maior o valor comercial.

8.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros ainda por meio do protótipo de destilação molecular é possível trabalhar com outras matérias-primas em sua alimentação, como por exemplo, destilar “blend” de petróleos (mistura de petróleos) para se obter resíduo de vácuo, atingindo as mesmas características do processo convencional de uma refinaria. É possível ainda destilar outras substâncias no protótipo de destilação molecular, como parafinas, óleos, cera de carnaúba, biodiesel entre outros.

Quanto a Caracterização das amostras é possível ainda ampliar as análises que foram estudadas nessa tese de doutorado. O laboratório LOPCA/LDPS-FEQ- UNICAMP possui DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) que mede a capacidade calorífica e o Karl Fischer que calcula a quantidade de água presente nas amostras.

Foi desenvolvido nos Laboratórios LOPCA/LDPS-FEQ- UNICAMP um protótipo nacional de destilação molecular reativo. Estudos já vindo sendo realizados neste equipamento. Neste processo é utilizado um catalisador sólido, porém, há alguns fatores que prejudicam a separação e reação que ocorrem no equipamento, sugere-se trabalhar com um catalisador líquido para melhorar a homogeneidade da mistura diminuindo o entupimento e incrustações das linhas do destilador.

CAPÍTULO 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADÃO, B.; DIAS, J. C. M; SILVA, P. F. R.; FARO, M. S. Método alternativo para o ensaio de viscosidade cinemática em petróleo e derivados. Encontro para a qualidade de laboratórios rede metrológica do Estado de São Paulo – REMESP, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 86 - Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 1160 - Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 2892 - Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 5236 - Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 7169 - Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 7042 Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).
- BARROS NETO B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora UNICAMP, 2^a Edição, Campinas, 1986.
- BATISTELLA, C.B. *Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996.
- BATISTELLA, C. B. & MACIEL, M. R. W., *Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation*, Comput. Chem. Eng., v. 22, S53-S60, suppl. S, 1998.

- BATISTELLA, C. B., SBAITE, P., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., WINTER, A., GOMES, A., MEDINA L., KUNERT, R., *Heavy Petroleum Fractions Characterization: A New Approach Through Molecular Distillation*, Mercosul Congress on Chemical Engineering & 4th Mercosul Congress on Process Systems Engineering (ENPROMER2005), Costa Verde – RJ, Brazil, 2005.
- BATISTELLA, C. B., *Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina*, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999.
- BILLMEYER JR., F. W. & ALTGEL, K. H. *The sizes of polymer molecules and the GPC separation*, Gel permeation chromatography, Marcel Dekker New York, 1971.
- BODUSZYNSKI, M.M & ALTGELT, K.H., *Composition end Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. Marcel Dekker, Inc.,NY, 1994.
- BURGALASSI, S., *Xyloglucan as a novel vehicle for timolol: pharmacokinetics and pressure lowering activity in rabbits*.J. Ocular Pharmacol. Ther. v. 16, p. 497, 2000.
- CALLEJAS, M.A. & MARTÍNEZ, M.T., *Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of asphaltene removal reactions*. Energy & Fuels, 14, p. 1304-1308, 2000.
- CHAKRABORTY S., BANDYOPADHYAY S., DASGUPTA S., MUKHOPADHYAY R., DEURI, *Application of GPC in characterization of MP resin through correlation of softening point and methylol content with weight average molecular weight*, Polymer Testing, 2006.
- COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.
- DOH, Y. S., AMIRKHANIA, S. N., KIM, K. W., *Analysis of unbalanced binder oxidation level in recycled asphalt mixture using GPC*, Construction and Building Materials, 2008.
- EGGERTSEN, F. T., GROENNINGS S., HOLST J. J., *Analytical Distillation by Gas Chromatography*, Anal. Chem., 32,904–909 (1960).

- ERCIYES, A.T., ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., HIRAOKA, S., MORI, H. E YAMADA, I., *Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure*. I.CHEM.E. Symposium Series, 1, A359-A371, 1987.
- FARAH, M.A., *Apostila de Caracterização de Petróleo e seus produtos, Programa de Trainees*, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- FARAH, M. A. *Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade*. Tese de Doutorado, Escola de Química, UFRJ, 2006.
- FERREIRA, A. A., AQUINO, F. R. N., *A Destilação Simulada na Indústria do Petróleo*, Química Nova, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT, Rio de Janeiro – RJ, 2005.
- FREEMAN, W. J. *Characterization of polymers*. Polymers: polymer characterization and analysis. Ed J. Wiley & Sons, 1990.
- FREGOLENTE, L.V., MORAES E. B., MARTINS P. F., BATISTELLA, C. B., WOLF MACIEL, M. R., AFONSO, A. P., REIS, M. H. M., *Eneichment of natural products using an integrated solvent-free process: Molecular distillation*, 8th Distillation & Absorption, Londres, p. 648, 2006.
- GORDILLO, C. A., MACIAS, C., SBAITE, P., BERNARDO, C., KOROISHI, E. T., & MACIEL FILHO, R. *Caracterização de asfaltenos obtidos a partir de frações ultrapesadas de petróleo por meio de GPC e DLS*. Rio oil & gas. Expo and Conference 2010. Rio de Janeiro.
- GREEN L. E., WORMAN J. C., *Simulated Distillation of High Boiling Petroleum Fractions*, Anal.Chem., 37, 1620–1621(1965).
- GUIMARAES, L. P. L.& COLLINS, C. H. *Introdução a métodos cromatográficos* Editora UNICAMP, Campinas, 1995.
- HICKMAN, K.C.D., *High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review*. Chem. Rev., 34, 51-106, 1943.

- JEWELL, D. M., WEBER, J. H., BUNGER, J. W., *Ion-Exchange, Coordination, and Absorption Chromatographic Separation of Heavy End Petroleum Distillates*. Analytical Chemistry, v.44, n8, p. 1391-1395, 1972.
- JONES, A. R., GUERIN, M. R., CLARK, B. R., *Preparative-Scale Liquid Chromatographic Fractionary of Crude Oils Derived from Coal and Shale*. Analytical Chemistry, v.49, n12, p.1766-1771, 1977.
- JÚNIOR, A. C. *Imobilização de lipase de Candida antarctica B em quitosana para obtenção de biodiesel por transesterificação do óleo de mamona*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (UFSC), 2007.
- KAMATH, P. M. & WILD, L. *Polymer characterization and analysis*. Ed J. Wiley & Sons, 1990.
- LIÑAN, L. Z., *Modelagem e simulação do processo de destilação molecular e determinação experimental aplicado a resíduos pesados de petróleo*. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2009.
- LIÑAN, L. Z.; LOPES, M. S.; WOLF M. R.; NASCIMENTO LIMA, N. M.; FILHO, R. M.; EMBIRUÇU, M.; MEDINA, L. C. Molecular distillation of petroleum residues and physical-chemical characterization of distillate cuts obtained in the process. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010.
- LOPES, M. S. *Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da Curva PEV*. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2008.
- MACIEL FILHO R., BATISTELLA C. B., SBAITE, P., WINTER, A., VASCONCELOS C. J. G., WOLF MACIEL M. R., GOMES A., MEDINA L. C., KUNERT, R., *Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation and optimization, Petroleum science and technology*, p. 3-4, 2006.
- MADHUSUDAN, K.R., *High-temperature simulated distillation CG analysis of petroleum residues and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst*. Catalysis Today, 43, 187-202, 1998.

- MAXWELL, J. B. and BONNELL L.S. “Derivation and Precision of a New Vapor Pressure Correlation for Petroleum Hydrocarbons”, *Industrial Engineering Chemistry*, Vol. 49, 1957, p. 1187.
- MERDRIGNAC, I., ESPINAT, D. *Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art*. Oil & Gas Science and Technology., Paris, Vol. 62, p. 7–32, 2007.
- NAÉ, H. N. *Introduction to Rheology*. In: *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*. Laba, D. (Ed.). New York, NY: Marcel Dekker, 1993.
- PADLO, D.M. e KUGLER, E.L. *Simulated distillation of heavy oils using an evaporative light scattering detector*. Energy & Fuels, v. 10 (5), p. 1031-1035, 1996.
- PERRY, R.H. E CHILTON, C.H., *Manual de Engenharia Química*, Seção 13. Ed. Guanabara dois (Rio de Janeiro), 1980.
- REOTERM. *Análise reológico de materiais altamente viscosos*. Curso de capacitação. 2009, Campinas.
- RIAZI, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. ASTM International Standards Worldwide, 2004.
- ROCHA, E. L., *Utilização de Protótipo Nacional de Destilador Molecular para Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo*. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2009.
- ROCHA, R. S., *Determinação Experimental de Correntes do Processo de Destilação Molecular de Resíduos de Petróleo e Extensão da Curva PEV*. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química UNICAMP, 2008.
- RODRIGUES, N. R., *Desenvolvimento analítico e determinação da distribuição de pesos moleculares do Galactomanano de sementes de *Dimorphandra mollis* por cromatografia de permeação em gel*. Dissertação de mestrado- UNICAMP, 1997.
- RODRIGUES, M. I., LEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. 1ed. Campinas: Casa do Pão, 2005.

- RODGERS, R.P.; HUGHEY, C.A.; MARSHALL, A.G. *PETROLEOMICS: The search for relationships between chemical composition and properties of petroleum by FT-ICR high resolution mass spectrometry*. International Conference on Heavy Organic Depositions. Houston, Texas, 2002.
- ROGEL, E., *Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates*. Energy & Fuels, 14, p. 566-574, 2000.
- SATOU, M., ITOH, D., HATTORI, H., YOSHIDA, T. *Evaluation of ring size distribution in a heavy oil based on boiling point and molecular weight distributions*. Fuel, v. 79, (3-4), p. 339-348, 2000.
- SANTOS, P. S. D. *Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
- SAVIOLI LOPES, M. *Caracterizações especiais de combustíveis fóssil e renovável*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP), 2010.
- SBAITE, P., BATISTELLA, C. B., WINTER, A., VASCONCELOS, C. J. G., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., GOMES, A., MEDINA, L. C., KUNERT, R., *True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation*, *Petroleum Science and Technology*, 2006.
- SCRHAMM, G. *Reologia e Reometria. Fundamentos Teóricos e Práticos*. São Paulo: Artliber, p. 240, 2006.
- SEKI, H. & KUMATA, F., *Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization*. Energy & Fuels, 14, p. 980-985, 2000.
- SHARMA, S. K., MULVANEY, S. J., RIZVI, S. S. H. *Food processing engineering : theory and laboratory experiments*. United States of America: Wiley-Interscience, p. 348, 2000.
- SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. *Introduction to food engineering*, Academic Press, San Diego, 1993.
- SKOOG, D. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 6ª ed.: Thompson; Brooks / Cole, CA Belmont, 2006, capítulo 28.

- THERMO SCIENTIFIC. Thermo scientific viscometers. Falling ball viscometer. Karlsruhe: Thermo Fisher Scientific Inc, 2007.
- TOVAR, L. P., *Modelagem e simulação do processo de destilação molecular reativa visando à caracterização de petróleos nacionais*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- TRIGGIA, A. A., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- VAN NES, K. VAN WESTEN, H. A., *Aspects of the constitution of mineral Oils*, New York. Elsevier Publishing Company, Inc., 1951.
- VOGH, J.W., THOMSON, J.S., *Preparative Liquid Chromatography of Fraction of Petroleum and Synthetic Crude Oils*. Analytical Chemistry, v. 59, n. 9, p. 1345-1350, 1981.
- WANG, J. & ANTHONY. E.J., *A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes*. *Chemical Engineering Science*, 58, p. 157-162, 2003.
- WILLIAMS, D. J. *Introduction to polymer rheology*. Polymer Science and Engineering. (ed.) New Jersey: Prentice-Hall, p. 275, 1971.
- WINTER, A., *Caracterização de frações ultrapesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, 2007.
- WOLF, M. R. & MACIEL, M. R. W. *Desenvolvimento de Metodologia para Obtenção e Caracterização de Frações Pesadas do Petróleo e Extensão da Curva PEV por destilação Molecular*. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, 2001.
- WOLF, M. R. & MACIEL, M. R. W. *Caracterização de Petróleos Pesados e Ultrapesados por Destilação Molecular Visando Otimização e Desenvolvimento de Processos de Refino*. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, 2004.
- YANG D., FADEEV A. G., ADAMS P. N., MATTES B. R., *GPC characterization of emeraldine base in NMP containing ionic liquids*, Synthetic Metals, 2007.