



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS
LABORATÓRIO DE OTIMIZAÇÃO, PROJETO E CONTROLE AVANÇADO (LOPCA)**

Carlos Alberto Gordillo Celis

**VALORAÇÃO DOS PRODUTOS ULTRAPESADOS PROVENIENTES DA
DESTILAÇÃO MOLECULAR DO PETRÓLEO**

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-Orientador: Dr^a. Paula Sbaite Duarte dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Outubro de 2011

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

G652v Gordillo Celis, Carlos Albeto
Valoração dos produtos ultrapesados provenientes da
destilação molecular de petróleo / Carlos Alberto
Gordillo Celis. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, Paula Sbaite
Duarte dos Santos.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo - Resíduo. 2. Asfalteno. 3. Destilação
molecular. 4. Óleos lubrificantes. I. Maciel Filho,
Rubens. II. Santos, Paula Sbaite Duarte dos. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Assessment of petroleum molecular distillation ultra-heavy
products

Palavras-chave em Inglês: Petroleum - waste, Asphaltene, Molecular distillation,
Lubricating oils

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

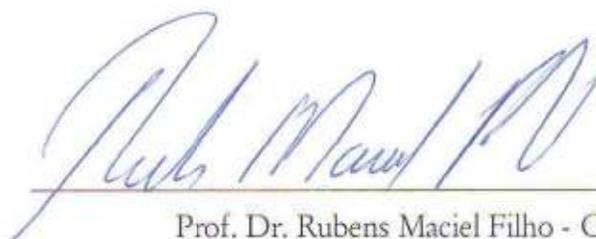
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Cibelem Iribarrem Benites, Ronaldo Gonçalves dos Santos

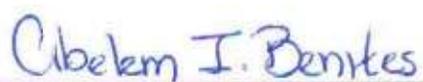
Data da defesa: 27/10/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Carlos Alberto Gordillo Celis e aprovada em 27 de outubro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

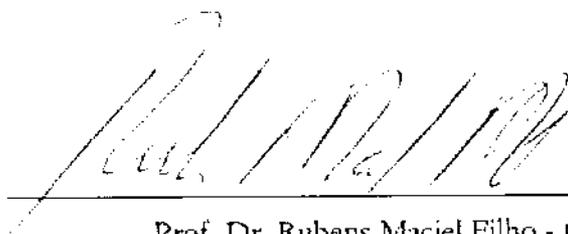


Dr.^a. Cibelem Iribarrem Benites - Titular

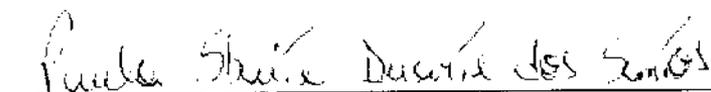


Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos - Titular

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Rubens Maciel Filho', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Paula Sbaite Duarte dos Santos', written over a horizontal line.

Dr.ª Paula Sbaite Duarte dos Santos - Co-Orientador

*Para meus pais, José Leonardo e Maria Inês, pelo apoio e
incentivo sem medição de esforços, para minha irmã
Clara Inês e meus irmãos German Leonardo e Javier
Alfonso. A Carolina M.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pela orientação, apoio e oportunidade.

À Dr^a Paula Sbaite Duarte Dos Santos, pela co-orientação, ensinamentos, discussões, amizade e pela imprescindível contribuição e apoio.

Aos membros da banca examinadora, pela aceitação do convite e contribuições a este trabalho.

À PETROBRAS pela oportunidade de fazer parte de um projeto de tamanha importância.

Ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ/UNICAMP e à Central de Análises Químicas/Instituto de Química de São Carlos (IQSC)/USP pela oportunidade de realizar as análises de microscopia eletrônica e a espectroscopia de infravermelho respectivamente.

Aos colegas dos laboratórios LOPCA e LDPS, pela colaboração.

À Dr^a. Claudete Bernardo Henriques pela colaboração e pela oportunidade de realizar parte das análises físico-químicas deste trabalho na infraestrutura da REPLAN/PETROBRAS.

Aos colegas que colaboraram no desenvolvimento do trabalho, Dr^a. Edinara Boss, Dr^a. Cibelem Iribarrem Benites, Dr. Viktor Cárdenas, M.Sc. Caroline Paganucci, M.Sc. Carolina Macías Macías, M.Sc. Laura Plazas Tovar, M.Sc. Ruben Ramirez e ao Ricardo Lira da FLOWSCIENCE.

Aos meus amigos, sem vocês seria diferente.

À M.Sc. Carolina Macías Macías, por cada segundo que ficou ao meu lado.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Esta dissertação baseia-se na valoração da corrente de destilado e da corrente de resíduo geradas na destilação molecular (DM) do petróleo as quais são obtidas a partir do resíduo de vácuo (RV) proveniente da unidade de destilação a vácuo (UDV). Primeiramente se separou os asfaltenos da corrente ultrapesada do resíduo da DM (RDM), seguido do tratamento com solvente da corrente do destilado da destilação molecular (DDM). Duas amostras de RDM foram utilizadas como matéria prima na separação de asfaltenos, a primeira delas, o RDM obtido a temperatura do evaporador (T_{DM}) de 340°C e, a segunda, o RDM obtido a $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$. Os asfaltenos separados chamaram-se de A, B e C. O asfalteno “A”, separado do RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ e os asfaltenos “C” e “B” foram separados do RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$. A comparação das massas molares e da distribuição de massa molar das amostras separadas foi analisada a partir dos dados obtidos por cromatografia de permeação em gel, onde as massas molares médias variam entre 3737 e 4232 Da. Ressalta-se que foi necessário o desenvolvimento de um método analítico apropriado para análise de petróleo e asfaltenos por cromatografia de permeação em gel. As amostras de asfaltenos separados da corrente do RDM foram ainda caracterizadas por espalhamento de luz dinâmico, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Na segunda metade do trabalho, utilizando-se como matéria prima a corrente de DDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$, comparando-se quatro amostras, duas provenientes do mesmo petróleo e mais duas, provenientes de petróleos diferentes. Partindo dessas correntes foi realizada, a desaromatização e desparafinação do óleo DDM em uma montagem experimental de bancada operada à pressão atmosférica e temperaturas de -7 a 80°C. O gasto energético envolvido nesse processamento se resumiu ao aquecimento e resfriamento do reator e do sistema de agitação magnético. Com o uso de solventes como, furfural e metil isobutil cetona (MIBC), a corrente de DDM deu origem a quatro óleos com características de óleos básicos, caracterizados e classificados segundo as viscosidades e índices de viscosidades dos mesmos, classificando-se como óleo básico neutro pesado, brilhante e cilindro pesado, dentro dos grupos API I e V. Assim, a valoração das correntes RDM e DDM fecha o ciclo de um grande projeto, que começou com alimentação do RV na UDM e finalizou com aproveitamento das correntes geradas dando valor agregado a esses produtos.

Palavras-chave: Petróleo – Resíduo, Asfalteno, Destilação molecular, Óleos lubrificantes.

ABSTRACT

This dissertation deals with adding value to the distillate and residual streams of the molecular distillation (MD) of petroleum vacuum residua (PVR), PVR being the residual stream of vacuum distillation unit. First of all, asphaltenes were separated from the molecular distillation ultraheavy stream (MDR), followed by the solvent treatment of the molecular distillation distillate stream (MDD). Two samples of MDR were used as raw material for the asphaltene synthesis: the first was obtained at an evaporator temperature during the MD of 340°C; the second, at $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$. The molar mass and the molar mass distribution of the two samples were obtained from the gel permeation chromatography (GPC) analysis. The asphaltenes with molar masses between 3737 to 4232Da were called “A”; “B” and “C”. The asphaltene “A” was separated from MDR 340°C and the asphaltenes “B” and “C” were obtained from MDR 280°C. It’s important to highlight that it was necessary to develop an analytic method in order to perform the GPC analysis of the samples. The “A”; “B” e “C” samples were characterized by dynamic light scattering (DLS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In the second phase of this work, four samples of MDD 340°C, two of them obtained from one petroleum, and the two remaining obtained from different petroleums, were used as raw materials for the deparaffinization and dearomatization processes. The experimental procedure was carried out at atmospheric pressure and temperatures between -7 to 80°C. The energy requirement for this process was related to the heating and cooling of the reactor and to the agitation system. The MDD treatment with furfural and methyl isobutyl ketone (MIBK) produced four different oils showing basic oil characteristics. The oils were classified according to their viscosity and viscosity index into heavy neutral, bright stock and heavy cylinder stock. Besides, they were classified into the I and V API groups. Thereby, the fact of adding value to the MDR and MDD streams closes a bigger project that started with the use of petroleum vacuum residua as feedstock of the molecular distillation process and ended with the better utilization of the distillation waste oil streams.

Keywords: Petroleum - waste, Asphaltene, Molecular distillation, Lubricating oils.

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
SUMÁRIO	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS	xxi
NOMENCLATURA.....	xxiii

1. INTRODUÇÃO, PANORAMA, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO D DISSERTAÇÃO	3
1.1. INTRODUÇÃO	3
1.2. PANORAMA DO PROJETO	5
1.3. OBJETIVOS	6
1.3.1. Objetivo geral.....	6
1.3.2. Objetivos específicos	6
1.4. CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO	7
1.5. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	7
2. REVISÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
2.1. O PETRÓLEO	11
2.1.1. Composição do petróleo	11
2.1.2. Constituição do petróleo	12
2.1.2.1. Os hidrocarbonetos	13
2.1.2.1.1. Os parafínicos ou alcanos	14
2.1.2.1.2. Os naftênicos ou cicloalcanos.....	14
2.1.2.1.3. Os aromáticos	14
2.1.2.2. Ocorrência dos hidrocarbonetos no petróleo	15
2.1.2.3. Não hidrocarbonetos	15
2.1.2.3.1. Asfaltenos e resinas.....	16
2.1.2.3.2. Contaminantes orgânicos	17
2.1.3. Classificação do petróleo: Grau API.....	17
2.2. ASFALTENOS, RESINAS E MALTENOS	18

2.2.1.	Agregação de asfaltenos	21
2.2.2.	Métodos de obtenção de asfaltenos	22
2.2.3.	Caracterização de asfaltenos	24
2.2.3.1.	Cromatografia de permeação em gel	25
2.2.3.2.	Espalhamento de luz dinâmico	27
2.2.3.3.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	28
2.2.3.4.	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.....	29
2.3.	<i>DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE</i>	30
2.3.1.	Princípio.....	30
2.4.	<i>PROCESSO DE REFINO VISANDO A PRODUÇÃO DE ÓLEOS BÁSICOS</i>	32
2.4.1.	Definição de óleo básico.....	32
2.4.2.	Lubrificantes	33
2.4.3.	Aditivos.....	35
2.4.4.	Refino de óleo básico	36
2.4.4.1.	Processo de desaromatização de óleos.....	39
2.4.4.1.1.	<i>Desaromatização a furfural</i>	40
2.4.4.2.	Processo de desparafinação de óleos.....	41
2.4.4.2.1.	<i>Desparafinação a MIBC</i>	43
2.4.4.3.	Hidro-acabamento.....	44
2.5.	<i>CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO</i>	45
2.5.1.	Densidade.....	46
2.5.2.	Viscosidade.....	46
2.5.3.	Índice de viscosidade.....	47
2.5.4.	Cor	48
2.5.5.	Ponto de fulgor.....	48
2.5.6.	Ponto de fluidez	48
2.6.	<i>CLASSIFICAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO</i>	49
2.7.	<i>CONCLUSÃO</i>	51
3.	MATERIAIS E METODOLOGIA	55
3.1.	<i>REAGENTES</i>	55
3.2.	<i>MATÉRIA-PRIMA</i>	56
3.3.	<i>OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS</i>	57
3.3.1.	Separação dos asfaltenos.....	58

3.3.2.	Obtendo a fração de asfalto	60
3.4.	<i>CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS</i>	61
3.4.1.	Cromatografia de permeação em gel	62
3.4.1.1.	Desenvolvimento do método para análise de petróleo e asfaltos	62
3.4.1.1.1.	<i>Métodos utilizados nos testes preliminares</i>	63
3.4.1.2.	Método final para análise de petróleo e asfaltos	65
3.4.2.	Espalhamento de luz dinâmico	67
3.4.3.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	67
3.4.4.	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X	68
3.5.	<i>PRODUÇÃO DE ÓLEO BÁSICO</i>	69
3.5.1.	Desaromatização a furfural do óleo destilado da destilação molecular	71
3.5.2.	Desparafinação a metil isobutil cetona do óleo destilado da destilação molecular	72
3.6.	<i>CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS BÁSICOS</i>	73
3.6.1.	Viscosidade	73
3.6.2.	Índice de viscosidade	74
3.6.3.	Densidade	74
3.7.	<i>CONCLUSÃO</i>	75
4.	ASFALTENOS: RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1.	<i>SEPARAÇÃO DE ASFALTENOS</i>	79
4.2.	<i>CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL</i>	80
4.2.1.	Testes preliminares	81
4.2.2.	Análise de asfaltos pelo método final	85
4.3.	<i>CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO</i>	90
4.4.	<i>CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER</i>	92
4.5.	<i>CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</i>	95
4.6.	<i>CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR ENERGIA DISPERSA DE RAIOS-X</i>	98
4.7.	<i>CONCLUSÃO</i>	100
5.	PRODUÇÃO DE ÓLEOS BÁSICOS: RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
5.1.	<i>CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DESTILADO PROVENIENTE DA DESTILAÇÃO MOLECULAR</i>	103

5.2. <i>DESAROMATIZAÇÃO DO ÓLEO DESTILADO PROVENIENTE DA DESTILAÇÃO MOLECULAR</i>	105
5.3. <i>DESPARAFINAÇÃO DO ÓLEO DESAROMATIZADO</i>	106
5.4. <i>CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO ÓLEO BÁSICO DESAROMATIZADO E DESPARAFINIZADO</i>	107
5.5. <i>CONCLUSÃO</i>	110
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
6.1. <i>CONCLUSÕES</i>	113
6.2. <i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Panorama do Projeto	5
Figura 2.1 Constituição do petróleo: Os hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos	13
Figura 2.2 Estado dos asfaltenos no petróleo	22
Figura 2.3 Fracionamento por solventes de petróleo pesado	24
Figura 2.4 Ilustração do mecanismo de separação no GPC.....	26
Figura 2.5 Representação esquemática do princípio de operação do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP.....	31
Figura 2.6 Esquema simplificado da produção de óleos lubrificantes.....	33
Figura 2.7 Processos usados na indústria para obter os diferentes grupos de óleos básicos	36
Figura 2.8 Diagrama típico do processo de obtenção de óleos básicos.	38
Figura 2.9 Estruturas de solventes empregados em extração por solvente de óleos básicos.....	39
Figura 2.10 Diagrama do processo de desaromatização a furfural.....	41
Figura 2.11 Diagrama das seções que envolve o processo de desparafinação a MIBC.....	44
Figura 3.1 Diagrama do procedimento utilizado para separação de asfaltenos.....	59
Figura 3.2 Lavagem do precipitado com excesso de <i>n</i> -heptano em refluxo, (a) primeira lavagem, (b) após uma hora de refluxo com <i>n</i> -heptano	59
Figura 3.3 Extração <i>Soxhlet</i> dos asfaltenos utilizando tolueno como solvente. Depois de 2h o solvente foi ficando incolor	60
Figura 3.5 Reator (Célula de vidro) utilizado nos ensaios de desaromatização a furfural e desparafinação a metil isobutil cetona. Etapa de cristalização de parafinas, resfriamento a -7°C.....	69
Figura 3.6 Diagrama do processo realizado para a obtenção de óleo básico no LOPCA/FEQ/UNICAMP.....	70
Figura 4.1 Cromatograma do sistema GPC/SEC das amostras “B” e “C”, ambas com concentração de 1,0mg/mL, curva de calibração convencional com padrões de PS de Mn conhecidas (580 a 273K), detector UV a 340nm	83
Figura 4.2 Cromatograma do sistema GPC/SEC da amostra “C”, com concentração de 1,0mg/mL, curva de calibração convencional com padrões de PS de Mn conhecidas (580 a 273K), detector UV a 340nm e LALS.....	85

Figura 4.3 Cromatograma do sistema GPC/SEC das amostras “B”; “C” e “P” comparadas com o RDM $T_{DM}=280^{\circ}C$, todas com concentração de 1,0mg/mL, detector UV a 340nm e curva de calibração mista (PS e hidrocarbonetos).....	86
Figura 4.4 Cromatograma do sistema GPC/SEC da amostra “B” comparada com o RDM $T_{DM}=280^{\circ}C$, ambas com concentração de 1,0mg/mL, detector UV a 340nm e curva de calibração mista (PS e hidrocarbonetos)	87
Figura 4.5 Cromatograma do sistema GPC/SEC da amostra “A” comparada com o RDM $T_{DM}=340^{\circ}C$, ambas com concentração de 1,0mg/mL, detector UV a 340nm e curva de calibração mista (PS e hidrocarbonetos)	88
Figura 4.6 Distribuição de tamanho do asfalto “A” a 0,1mg/mL por DLS, no momento da dissolução.....	90
Figura 4.7 Distribuição de tamanho do asfalto “A” a 0,1mg/mL por DLS, 3h após a dissolução.....	91
Figura 4.8 Distribuição de tamanho do asfalto “A” a 0,1mg/mL por DLS, 5h após a dissolução.....	91
Figura 4.9 Espectro de FTIR da amostra de asfalto “A”	93
Figura 4.10 Espectro de FTIR da amostra de asfalto “B”	93
Figura 4.11 Espectro de FTIR da amostra de asfalto “C”	94
Figura 4.12 Espectro de FTIR da amostra de asfalto “P”.....	94
Figura 4.13 Imagens digitais de MEV da amostra “A”: (a) ampliada 50X; (b) ampliada 500X; (c) ampliada 2000X.....	96
Figura 4.14 Imagens digitais de MEV da amostra “B”: (a) ampliada 50X; (b) ampliada 500X; (c) ampliada 2000X.....	96
Figura 4.15 Imagens digitais de MEV da amostra “C”: (a) ampliada 50X; (b) ampliada 500X; (c,d) ampliada 2000X.....	97
Figura 4.16 Imagens digitais de MEV da amostra “P”: (a) ampliada 50X; (b) ampliada 500X; (c) ampliada 2000X.....	97
Figura 4.17 Leitura de EDX da amostra “A” em duplicata	98
Figura 4.18 Leitura de EDX da amostra “B” em duplicata.....	99
Figura 4.19 Leitura de EDX da amostra “C” em duplicata.....	99
Figura 4.20 Leitura de EDX da amostra “P” em duplicata.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição elementar média do petróleo	12
Tabela 2.2 Composição média de resinas e de asfaltenos do petróleo segundo TISSOT e WELTE (1978)	16
Tabela 2.3 Classificação do petróleo sugerida por algumas organizações da indústria do petróleo... 18	
Tabela 2.4 Quadro comparativo das técnicas padronizadas para a separação de asfaltenos.....	23
Tabela 2.5 Propriedades de alguns solventes presentes na extração por solvente.....	40
Tabela 2.6 Propriedades dos solventes tipicamente utilizados na desparafinação.....	42
Tabela 2.7 Classificação dos óleos básicos em grupos de acordo com o instituto americano de petróleo. Classificação que levam em consideração o teor de enxofre e saturados, assim com, a propriedades de I.V.....	49
Tabela 2.8 Faixas de viscosidades de óleos básicos produzidos REDUC/PETROBRAS	50
Tabela 2.9 Comparação das propriedades de óleo básico	51
Tabela 2.10 Índice de viscosidade e tipo de produto	51
Tabela 3.1 Matérias-primas utilizadas na separação de asfaltenos a partir de resíduo ultrapesado e no processo de desaromatização e desparafinação de óleo destilado da destilação molecular.....	56
Tabela 3.2 Método e conjunto de colunas utilizado no primeiro teste preliminar , para a análise dos asfaltenos por GPC/SEC	63
Tabela 3.3 Método e conjunto de colunas utilizado no segundo teste preliminar , para a análise dos asfaltenos por GPC/SEC	64
Tabela 3.4 Método e conjunto de colunas utilizado no terceiro teste preliminar , para a análise dos asfaltenos por GPC/SEC.....	65
Tabela 3.5 Método e conjunto de colunas utilizado no teste final, para a análise dos asfaltenos por GPC/SEC	65
Figura 3.4 Curva de calibração convencional do GPC/SEC, utilizando padrões de PS e hidrocarbonetos.....	66
Tabela 3.6 Siglas das matérias-primas utilizadas no processo de produção de óleo básico e dos produtos do processo de desaromatização e desparafinação de óleo destilado da destilação molecular	70
Tabela 3.4 Variáveis operacionais utilizadas na extração com furfural.....	71

Tabela 3.5 Etapas do processo de desparafinação do óleo destilado da destilação molecular (desaromatizado). Solubilização a 26°C, homogeneização a 50°C, cristalização a 23°C e uma segunda cristalização a -7°C.....	72
Tabela 4.1 Teor de asfaltenos e insolúveis em <i>n</i> -heptano provenientes das frações RDM T _{DM} =280°C e RDM T _{DM} =340°C.....	79
Tabela 4.2 Caracterização pelo método SARA da fração do resíduo de vácuo do petróleo GAMA 545°C ⁺	80
Tabela 4.3 Pressões reportadas para diferentes fluxos antes e depois da limpeza das colunas, sempre com THF como fase móvel, temperatura ambiente 26°C e tempo de retenção de 10min	81
Tabela 4.4 Testes preliminares no sistema GPC/SEC das amostras “B” e “C”, calibração convencional com padrões de PS de Mn conhecidas (580 a 273K), detector UV a 340nm.....	83
Tabela 4.5 Distribuição da massa molar dos resíduos da destilação molecular T _{DM} =280°C e T _{DM} =340°C , do asfalteno padrão “P” e dos asfaltenos “A”; “B” e “C”	89
Tabela 5.1 Resultados das análises SARA, metais presentes, teor de asfaltenos e teor de enxofre das quatro amostras (I; II; III e IV) de óleos destilados da destilação molecular.....	103
Tabela 5.2 Dados obtidos de viscosidade, densidade, grau API e I.V das quatro amostras (I; II; III e IV) de óleo destilado da destilação molecular.....	104
Tabela 5.3 Variáveis do processo de desaromatização	105
Tabela 5.4 Condições operacionais utilizadas no processo de desparafinação	106
Tabela 5.5 Dados obtidos de viscosidade, densidade, grau API e IV dos ODDM_DA_DP I; II; III e IV.....	107
Tabela 5.6 Grau API e índice de viscosidade da matéria-prima ODDM e do produto ODDM_DA_DP para análise comparativa.....	108
Tabela 5.7 Classificação dos produtos obtidos dos processos de desaromatização e desparafinação da corrente de destilado da destilação molecular dos petróleos ALFA 420°C ⁺ ; GAMA..... 545°C ⁺ ; ALFA565°C ⁺ e OMEGA 560°C ⁺	110

NOMENCLATURA

LATINAS

Amostra A	Asfalteno (Separada do RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ com n-heptano e tolueno)
Amostra B	Asfalteno (Separada do RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ com n-heptano e tolueno)
Amostra C	Asfalteno + resinas (Separada do RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ com n-heptano)
Amostra P	mostra cedida pela REPLAN
Å	Ångström
% m/m	Porcentagem em massa
°API	Grau API
°C	Graus Celsius
°C ⁺	Graus Celsius a mais
A	Teor de asfaltenos
cm	Centímetros
cSt	Centistock
D	Coefficiente de difusão
d	Densidade
$d_{15,6/15,6}$	Densidade relativa do petróleo (densidade do petróleo/densidade da água), medida nas condições padrão (15,6°C e 1 atm).
d_h	Diâmetro hidrodinâmico
Da	Dalton
G	Massa da amostra inicial
g	Gramas
H	Viscosidade a 40°C de um óleo de I.V=100 de viscosidade a 100°C igual a do óleo em análise (mm ² /s)
h	Hora
k	Constante de Boltzmann
L	Viscosidade a 40°C de um óleo de I.V=0 de viscosidade a 100°C igual a do óleo em análise (mm ² /s)

M	Massa de asfaltenos
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
mmHg	Milímetros de mercúrio
M_n	Massa molecular média numérica
M_p	Massa molecular do ápice
M_w	Massa molecular média ponderal
MWD	Distribuição da massa molecular média ponderal
M_z	Massa molecular média z
P	Pressão
R^2	Coefficiente de regressão quadrático
R_h	Radio hidrodinâmico
T	Temperatura
t	Tempo
T_{DM}	Temperatura do destilador molecular
T_{EVAP}	Temperatura do evaporador
U	Viscosidade a 40°C do óleo em análise (mm^2/s)
V_h	Volume hidrodinâmico
V_p	Volume de retenção do ápice, curva GPC

LETRAS GREGAS

η	Viscosidade cinemática
μm	Mícron

ABREVIATURAS

HEPTOL	n-heptano e tolueno
LTDA	Limitada

SIGLAS

ALFA	Nome fantasia
APUD	Significa “citado por”
ASTM	<i>American society for testing and materials</i>
BS	<i>Bright stock</i>
BSE	Retro espalhamento de elétrons
CAQI	Central de análises químicas instrumentais
CAP	Cimento asfáltico de petróleo
CENPES	Centro de pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CMC	Concentração micelar crítica
CP	Cilindro pesado
CS	<i>Cylinder stock</i>
DAT	Destilado da destilação molecular
DLS	<i>Dynamic light scattering</i>
DDM	Destilado da destilação molecular
DM	Destilação molecular
DQV	Deposição química de vapor
DV	Destilado da destilação a vácuo
EDX/EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
FEQ	Faculdade de engenharia química
FF	Furfural
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GAMA	Nome fantasia
GPC	Cromatografia de permeação em gel (do inglês, <i>Gel permeation chromatography</i>)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, <i>High-performance liquid chromatography</i>)
IQSC	Instituto de química de São Carlos
IP	<i>Institute of petroleum (Standard method for analysis and testing of petroleum and related products)</i>
I.P	Índice de polidispersividade ou polidispersão

IR	Infravermelho (do inglês, <i>Infrared</i>)
ISO	<i>International Standards organization</i>
I.V	Índice de viscosidade
LALS	<i>Low angle light scattering</i>
LDPS	Laboratório de desenvolvimentos de processos de separação
LMW	<i>Low molecular weight</i>
LOPCA	Laboratório de otimização, projeto e controle avançado
LRAC	Laboratório de recursos analíticos e de calibração
MEC	Metil etil cetona
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIBC	Metil isso-butil cetona
MIV	Melhorador do índice de viscosidade
MWD	Distribuição de massa molar média (do inglês, <i>Molecular weight distribution</i>)
NANOPETRO	Nanotecnologia aplicada no setor de óleos lubrificantes e derivados de petróleo
NHI	<i>n</i> -Heptano insolúveis
NL	Neutro leve
NM	Neutro médio
NMP	<i>n</i> -metil-2-pirrolidona
NP	Neutro pesado
ODA	Óleo desasfaltado
ODDM	Óleo destilado da destilação molecular de petróleo
ODDM_DA	Óleo destilado da destilação molecular de petróleo, desaromatizado
ODDM_DA_DP	Óleo destilado da destilação molecular de petróleo, desaromatizado e desparafinado
OMEGA	Nome fantasia
PAO	Polialfaolefina
PE	Ponto de ebulição (do inglês, <i>Boiling point</i>)
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
PEV	Ponto de ebulição verdadeiro
PF	Ponto de fluidez (do inglês, <i>Pour point</i>)
PIO	Poli-Interna-Olefina

PN	Ponto de névoa (do inglês, <i>Cloud point</i>)
PS	Poliestireno (do inglês, <i>Polystyrene</i>)
RAT	Resíduo da destilação atmosférica
RDM	Resíduo da Destilação Molecular
REDUC	Refinaria de Duque de Caxias
RMN	Ressonância magnética nuclear
REPLAN	Refinaria de Paulínia da PETROBRAS
RV	Resíduo da destilação a vácuo
SAE	<i>Society of automotive engineers</i>
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SCM	<i>Specimen current measurements</i>
SE	Elétrons secundários
SG	Densidade relativa do petróleo (densidade do petróleo/densidade da água), medida nas condições padrão (15,6°C e 1 atm) (do inglês, <i>Specific gravity</i>)
SSU	Segundos saybolt universal
SVM	<i>Stabinger viscometer</i>
TAE	Temperatura atmosférica de equivalente
TAN	Número de acidez total (do inglês, <i>Total acidity number</i>)
TBN	Número de basicidade total (do inglês, <i>Total base number</i>)
THF	Tetrahidrofurano
UNICAMP	Universidade estadual de campinas
UDM	Unidade de destilação molecular
UDV	Unidade de destilação a vácuo
UOP	<i>Universal oil products</i>
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
VPO	Osmometria de pressão de vapor (do inglês, <i>Vapor pressure osmometry</i>)

SOBRESCRITO

° Grau

CAPÍTULO 1
**INTRODUÇÃO, PANORAMA, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA
DISSERTAÇÃO**

1. INTRODUÇÃO, PANORAMA, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO D DISSERTAÇÃO

Neste capítulo é apresentada a introdução ao tema desta dissertação, o panorama de onde se insere esse estudo, os objetivos do trabalho e a organização da dissertação em forma de capítulos.

A introdução apresenta um breve resumo sobre o enfoque desta dissertação e sobre a metodologia utilizada. O panorama do projeto explica onde está inserido o trabalho realizado. Em seguida, são apresentados os objetivos e, finalmente, o item organização da dissertação descreve brevemente os capítulos que a compõem.

1.1. INTRODUÇÃO

O processamento do petróleo gera diariamente resíduos extremamente difíceis de processar, os quais possuem reduzidas aplicações e pouco valor como matéria-prima para outros processos, adicionalmente poluem o meio ambiente e se acumulam a velocidades alarmantes.

Em razão disso, as refinarias têm voltado sua atenção a processos de tratamento de resíduos, visando aumentar a produção de derivados de petróleo de alto valor agregado. Vários processos podem ser utilizados para a valoração e aproveitamento dos resíduos do processamento do petróleo, dentre eles o craqueamento térmico e catalítico, o craqueamento por radiação usando como fonte de energia nêutrons, elétrons e luz laser, e a destilação molecular (DM) ou destilação de caminho curto (*Short path distillation*). Estes processos convertem os resíduos em produtos de maior qualidade como gasolina e óleos básicos lubrificantes, mas em alguns casos, como no processo da DM, também podem gerar frações ultrapassadas de petróleo como subprodutos.

Dentro desse contexto, esta dissertação baseia-se na valoração da corrente de destilado e da corrente de resíduo geradas na DM, as quais são obtidas a partir do resíduo de vácuo (RV) proveniente da unidade de destilação a vácuo (UDV). Primeiramente analisou-se a corrente

ultrapesada da destilação molecular (RDM), seguido da análise da corrente do destilado da destilação molecular (DDM).

Na primeira metade realizou-se a separação dos asfaltenos presentes no RDM, utilizando-se como matéria prima duas amostras de RDM, uma delas, o RDM obtido a temperatura do evaporador (T_{DM}) de 340°C e, outra amostra, o RDM obtido a $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$. Os asfaltenos separados chamaram-se de “A”, “B” e “C”. O asfaleno “A”, separado do RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ e os asfaltenos “C” e “B” foram separados do RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$.

A distribuição de massa molar das amostras separadas foi analisada a partir dos resultados obtidos por cromatografia de permeação em gel (do inglês, *Gel permeation chromatography*, GPC), ressaltando que foi necessário o desenvolvimento de um método analítico apropriado para análise de petróleo e derivados. As amostras de asfaltenos separados da corrente do RDM foram ainda caracterizadas por espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *Dynamic light scattering*, DLS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

Na segunda metade do trabalho, utilizou-se como matéria prima a corrente de DDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$, comparando-se quatro amostras, duas provenientes do mesmo petróleo e mais duas, provenientes de petróleos diferentes. Partindo dessas correntes foi realizada, a desaromatização e desparafinação do óleo DDM em uma montagem experimental de bancada operada à pressão atmosférica e temperaturas moderadas. O gasto energético envolvido nesse processamento se resumiu ao aquecimento e resfriamento do reator e do sistema de agitação magnética. Contudo, apesar da simplicidade do processo em escala bancada, é uma representação, do processo de refino para produção de óleos lubrificantes nas etapas de desaromatização e desparafinação como vem sendo realizado na PETROBRAS. Com o uso de solventes como, furfural (FF) e metil isobutil cetona (MIBC), foi obtido um produto com características de óleo básico (ODDM_DA_DP), caracterizado e classificado segundo a viscosidade e índice de viscosidade (I.V) do mesmo, valorando ainda mais o RDM e o DDM dos petróleos estudados.

1.2. PANORAMA DO PROJETO

Uma representação esquemática do que foi realizado nesta dissertação é apresentada na Figura 1.1, figura que visa encaixar o trabalho dentro de um projeto maior. Detalhes da matéria prima, das amostras, dos processos e dos produtos serão descritos nos capítulos a seguirem.

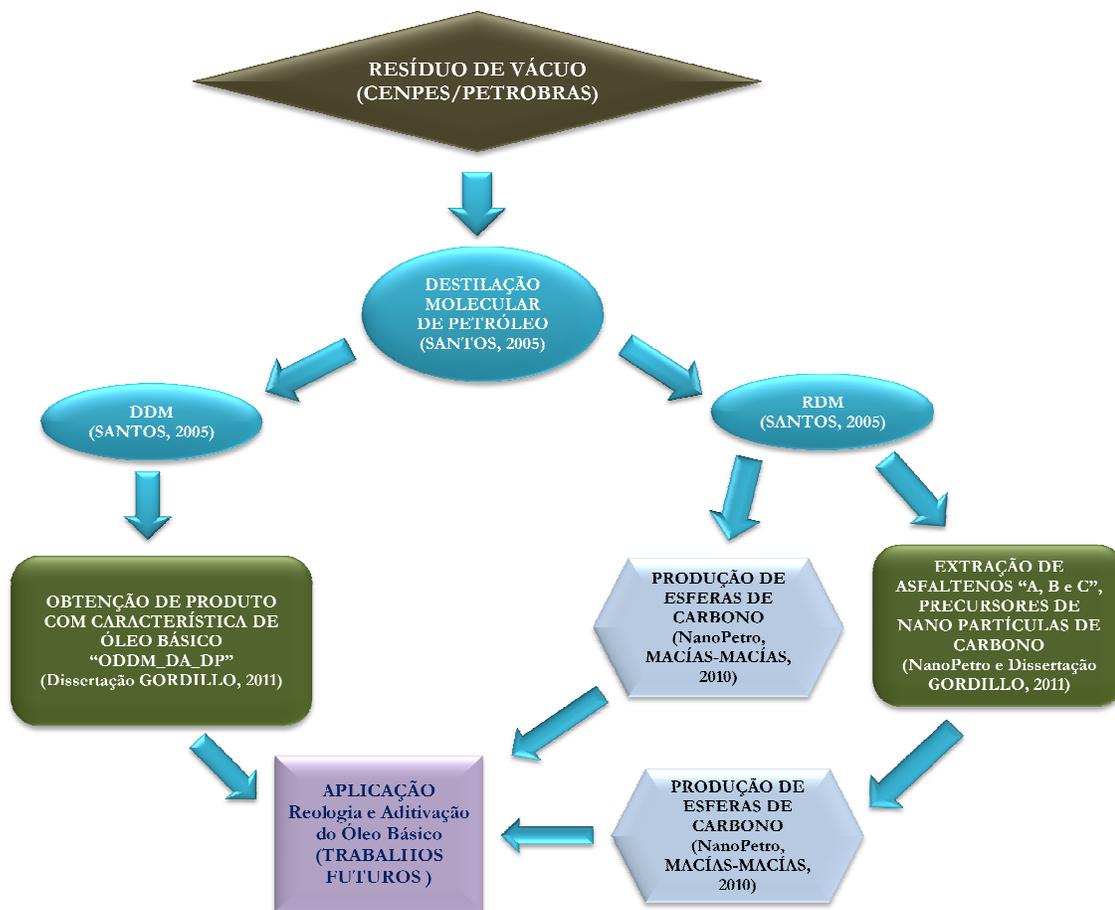


Figura 1.1 Panorama do Projeto

O projeto começa com a pesquisa de SANTOS (2005) que utilizou RV como alimentação da UDM. Os resultados dessa pesquisa assim como a extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) podem ser consultados em (SBAITE *et al.* 2006 (A); SBAITE *et al.* 2006 (B); SBAITE *et al.* 2006 (C); LOPES *et al.* 2008; LINAN *et al.* 2008; LOPES *et al.* 2010). As duas correntes geradas, RDM e DDM, foram utilizadas como matéria prima do trabalho aqui apresentado. O RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ e o RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ foram usados na separação de asfaltenos e o DDM

$T_{DM}=340^{\circ}C$ na obtenção de um produto com características de óleo básico. Cabe ressaltar que o RDM além de matéria prima na obtenção de asfaltenos nesta dissertação, também foi utilizado como matéria prima (junto com os asfaltenos) para a produção de esferas de carbono no projeto titulado “NANOPETRO”, projeto realizado em parceria com a PETROBRAS (GORDILLO *et al.* 2010a,b); MACÍAS-MACÍAS, 2010; MACÍAS-MACÍAS *et al.* 2011).

A corrente de DDM deu origem a quatro óleos com características de óleos básicos. Óleos que podem ser aproveitados em trabalhos futuros para estudos reológicos dos mesmos quando aditivados com as esferas de carbono produzidas partir de asfaltenos separados da RDM. Assim, a valoração das correntes ultrapesadas da destilação molecular fecha o ciclo do grande projeto, que começou com a alimentação do RV na UDM e finalizou com o aproveitamento das correntes geradas dando valor agregado a esses produtos.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi a valoração dos produtos (destilado e resíduo) da destilação molecular (DM) obtidos a partir do resíduo proveniente da unidade de destilação a vácuo.

1.3.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são como segue:

- Separação dos asfaltenos presentes no resíduo ultrapesado da DM;
- Caracterização dos asfaltenos separados da corrente do resíduo ultrapesado da DM por GPC, DLS, FTIR, MEV e EDX;

- Obtenção e caracterização de um produto obtido com características de óleo básico (ou base) a partir do destilado ultrapesado de petróleo proveniente da DM;
- Classificação do produto obtido com características de óleo básico, usando como parâmetros de classificação a viscosidade e o índice de viscosidade.

1.4. CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

Antes de adentrar no conteúdo do trabalho cabe destacar a importância e contribuição do mesmo. Retomando o seguinte parágrafo da seção 1.1 “*O processamento do petróleo gera diariamente resíduos extremamente difíceis de processar, os quais possuem reduzidas aplicações e pouco valor como matéria-prima para outros processos, adicionalmente poluem o meio ambiente e se acumulam a velocidades alarmantes*” é claro que existe uma grande preocupação pelos resíduos e a contaminação que eles representam. No entanto, há outra preocupação e é a de dar valor agregado às correntes geradas na UDM. Além do uso comprovado dos asfaltenos como matéria prima na obtenção de esferas de carbono (MACÍAS-MACÍAS, 2010), a contribuição deste trabalho, retoma a visão do processo de refino de petróleo na obtenção de produtos especiais como os óleos básicos, processo de refino que segundo os resultados nesta dissertação, possibilita a obtenção de óleos básicos a partir da corrente de DDM e não somente das correntes provenientes de processos convencionais de destilação. Há uma alternativa para processar a corrente de destilado da DM.

1.5. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi dividida em seis capítulos, abrangendo os seguintes aspectos: introdução, panorama, objetivos, contribuição da dissertação, revisão bibliográfica dos temas mais relevantes para o bom entendimento do contexto da dissertação, metodologia utilizada, apresentação e discussão dos resultados obtidos tanto para asfaltenos quanto para óleo básico, conclusões e propostas para trabalhos futuros e, para finalizar, as referências bibliográficas.

A seguir, o capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica dos trabalhos de outros autores que auxiliaram no desenvolvimento desta dissertação, bem como fundamentos teóricos relevantes dentro do contexto estudado.

O capítulo 3 mostra a metodologia detalhada que foi utilizada em cada etapa do trabalho, e nos capítulos 4 e 5 são mostrados os resultados e discussões sobre asfaltos e produção de óleos básicos, respectivamente, utilizando a metodologia proposta.

Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, e no pós-texto, as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2
REVISÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2. REVISÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo é realizada uma revisão bibliográfica sucinta que envolve a teoria do petróleo, sua composição e classificação, do mesmo modo, a definição de asfaltenos e os diferentes métodos utilizados na separação e caracterização de asfaltenos. A seguir o princípio do processo de destilação molecular, a definição de óleo básico e lubrificante, também o princípio do processo de refino visando à produção de óleos lubrificantes, assim como o processo de desaromatização e desparafinação dos óleos.

2.1. O PETRÓLEO

O Petróleo não é uma substância homogênea e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. A ASTM - *American society for testing and materials* em 2002, o define como:

“Uma mistura de ocorrência natural, 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”.

2.1.1. Composição do petróleo

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo apresentam propriedades físicas bastantes distintas entre si, o que se reflete sobre as propriedades físicas dos petróleos. Assim, suas propriedades físicas podem variar bastante de acordo com o tipo de hidrocarbonetos predominante no petróleo – parafínicos, naftênicos ou aromáticos.

Podem ocorrer desde óleos muito fluidos e claros, com grandes proporções de destilados leves, até óleos muito viscosos e escuros com grandes proporções de destilados pesados e suas densidades relativas podem variar bastante entre 0,80 e 1,00. Seu odor pode apresentar características agradáveis, típica de compostos aromáticos até o aroma fortemente desagradável produzido pelos compostos sulfurados (FARAH, 2003).

A pesar destas diferenças em suas características físicas, sua composição centesimal varia pouco, o que pode a primeira vista parecer contraditório (Tabela 2.1). Isto é explicado através da composição química do petróleo, pois ele é composto majoritariamente por séries de hidrocarbonetos homólogos. Os hidrocarbonetos são substâncias compostas por carbono e hidrogênio.

Tabela 2.1 Composição elementar média do petróleo

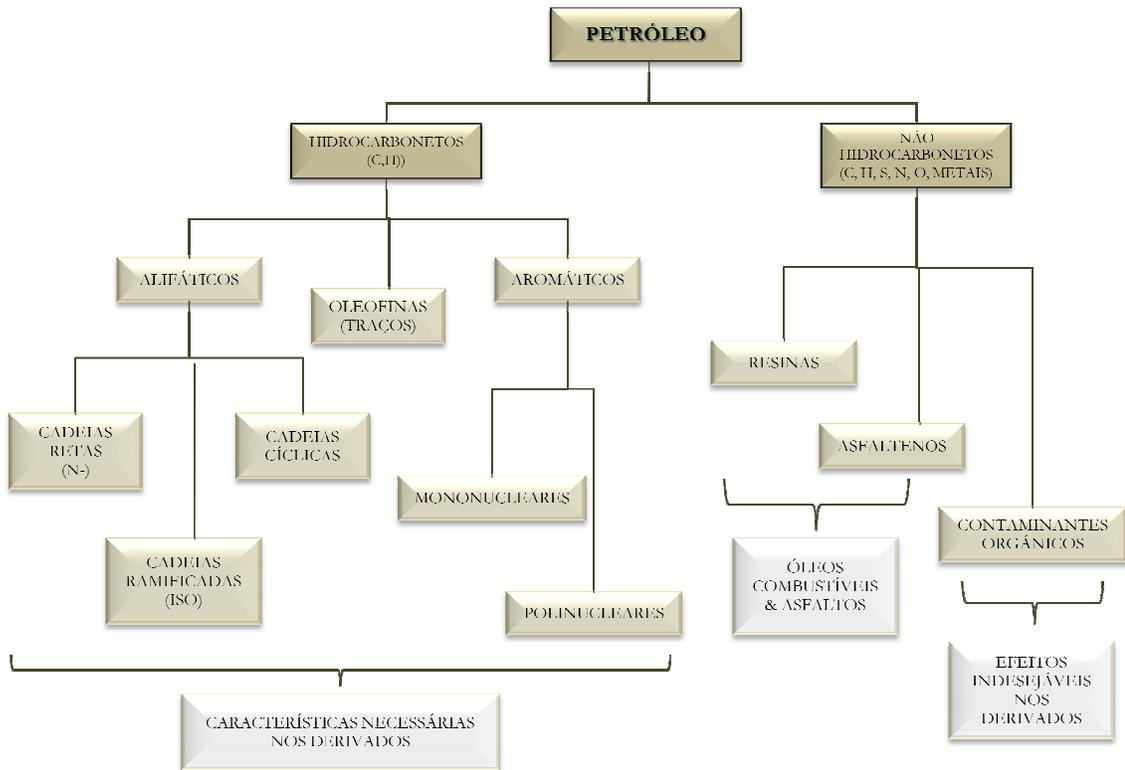
ELEMENTO	TEOR (% em massa)
Carbono	83,0 - 87,0
Hidrogênio	10,0 - 14,0
Nitrogênio	0,1 - 2,0
Oxigênio	0,05 - 1,5
Enxofre	0,05 - 6,0
Metais (Ni & V)	<1000 ppm

Fonte: SPEIGHT (2006)

2.1.2. Constituição do petróleo

A elevada proporção de carbono e hidrogênio em relação aos outros constituintes existentes no petróleo, mostra que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes, chegando a mais de 90% de sua composição. Os outros elementos presentes aparecem sob a forma de compostos orgânicos, os quais em alguns casos formam complexos organo-metálicos. Os metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos. O enxofre pode estar presente também na forma inorgânica como ácido sulfídrico, H_2S , e enxofre elementar. De uma forma geral, o teor de contaminantes é maior nas frações mais pesadas do que nas mais leves (FARAH, 2003). Os constituintes do petróleo podem se divididos em duas grandes classes, figura 2.1:

- Hidrocarbonetos propriamente ditos;
- Não-hidrocarbonetos: compostos por derivados orgânicos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organo-metálicos



Fonte: FARAH (2003)

Figura 2.1 Constituição do petróleo: Os hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos

2.1.2.1. Os hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos presentes no óleo cru são de três classes diferentes – parafínicos, naftênicos e aromáticos – estando presentes desde compostos com um átomo de carbono – o metano – até compostos com 60 ou mais átomos de carbono. O teor de hidrocarbonetos no petróleo, segundo SPEIGHT (2006), pode variar de cerca de mais de 97% em petróleos parafínicos a cerca de 50% em petróleos pesados. Em geral classes de hidrocarbonetos destacam-se diferentes características, as quais são comentadas a seguir.

2.1.2.1.1. *Os parafínicos ou alcanos*

Hidrocarbonetos saturados com cadeias normais ou ramificadas, sem nenhuma estrutura tipo anel (SPEIGHT, 2006). De fórmula geral C_nH_{2n+2} , os alcanos são hidrocarbonetos saturados de cadeia normal ou ramificada e conhecidos na indústria do petróleo pelo nome de **parafínicos**, por serem os principais constituintes do produto comercial denominado parafina. No petróleo encontram-se hidrocarbonetos parafínicos normais e ramificados, desde o metano até compostos com 40 átomos de carbono (FARAH, 2003).

2.1.2.1.2. *Os naftênicos ou cicloalcanos*

Hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis, cada um talvez contendo um o mais hidrocarbonetos alicíclicos (SPEIGHT, 2006). Os cicloalcanos são hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n} , podendo conter uma ou mais cadeias cíclicas. São conhecidos na indústria do petróleo como **naftênicos**, devido sua presença no petróleo ocorrer a partir da fração do petróleo denominada nafta. Seu teor no petróleo pode variar cerca de 20 a 40% em volume no petróleo. As estruturas naftênicas básicas existentes no petróleo são as do ciclo-pentano e ciclo-hexano e seus derivados, com mínima ocorrência de ciclo-butano.

2.1.2.1.3. *Os aromáticos*

Hidrocarbonetos contendo um ou mais núcleos como anéis de benzeno, naftaleno e fenantreno, sistemas que talvez estejam ligados com anéis de naftaleno ou hidrocarbonetos alicíclicos (SPEIGHT, 2006). Os compostos essencialmente aromáticos são aqueles que contêm de um a cinco anéis benzênicos e cadeias curtas e sua concentração no petróleo pode variar bastante no óleo, sendo no máximo cerca de 20% na nafta, entre 20 a 30% no querosene, podendo atingir valores mais elevados nas frações mais pesadas. Podem ocorrer compostos do tipo mono-aromático e poli-aromático, nos quais há presença de um ou mais anéis benzênicos na molécula (FARAH, 2003).

2.1.2.2. Ocorrência dos hidrocarbonetos no petróleo

A ocorrência dos hidrocarbonetos no petróleo varia muito e para estudá-la diversas pesquisas foram conduzidas, entre as quais a realizada pelo *American petroleum institute* (API), em 1975 para conhecer a constituição química do petróleo norte americano denominado *Ponka city*. Este trabalho do API, em conjunto com outras pesquisas, permitiu que se tirassem as seguintes conclusões (FARAH, 2003).

- Todos os petróleos contêm os mesmos hidrocarbonetos, porém em diferentes quantidades relativas;
- A quantidade relativa de cada classe de hidrocarbonetos presentes, varia grandemente de petróleo para petróleo, o que faz com que os petróleos tenham diferentes características;
- A quantidade relativa dos compostos individuais dentro de cada classe de hidrocarbonetos é da mesma ordem de grandeza para os diferentes petróleos

2.1.2.3. Não hidrocarbonetos

Além dos hidrocarbonetos que conferem as características desejadas nos derivados, o petróleo contém os chamados não-hidrocarbonetos, entre os **asfaltenos e resinas**, que predominam no óleo combustível e no asfalto. Os não-hidrocarbonetos englobam ainda as substâncias contaminantes, orgânicas e inorgânicas, responsáveis por efeitos indesejáveis nos derivados do petróleo (figura 2.1). Apesar de conterem hetero-átomos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, as resinas e asfaltenos não são considerados contaminantes, pois são os principais constituintes do asfalto e de óleos combustíveis pesados (FARAH, 2003).

2.1.2.3.1. *Asfaltenos e resinas*

Ocorrem no petróleo compostos de estrutura complexa policíclica aromática ou nafteno-aromática, contendo átomo de S, N, O e metais. Estes compostos são chamados de resinas e asfaltenos, apresentando elevada relação atômica carbono/hidrogênio – de 0,79 a 0,86 – e elevada porcentagem em peso de S, N, O e metais – 6,9 a 7,3%. A massa e o tamanho molecular de tais compostos são elevados. A distinção entre resinas e asfaltenos é feita a partir do seu método de separação, havendo várias alternativas para sua determinação em laboratório. Um dos métodos usados é a partir da dissolução do cru em propano, que precipita as resinas e asfaltenos juntos, seguido da separação com *n*-pentano ou *n*-heptano, que separa as **resinas** (parte solúvel) dos **asfaltenos** (parte insolúvel) (FARAH, 2003).

Tabela 2.2 Composição média de resinas e de asfaltenos do petróleo segundo TISSOT e WELTE (1978)

	C	H	O	O+S+N	C/H
RESINAS	84	9,2	-	6,9	0,79
ASFALTENOS	85	8,1	2,4	7,3	0,86

Fonte: Tissot & Welte (1978) *apud* FARAH (2003)

FARAH (2003) compara as resinas e os asfaltenos, as primeiras apresentam núcleo aromático de menor tamanho e número, (Tabela 2.2), que reduz a possibilidade de ligações intermoleculares. Como conseqüência, por apresentarem menor grau de agregação molecular, elas apresentam menor massa e tamanho molar e menor relação carbono/hidrogênio do que os asfaltenos. As resinas não são estáveis, se descompondo sob a ação do ar e da luz solar, evoluindo provavelmente para a formação dos asfaltenos. Quando aquecidas elas produzem hidrocarbonetos e asfaltenos por reações de dismutação e craqueamento.

Os asfaltenos são tema importante neste trabalho, dedicaremos a seção 2.2 para uma revisão bibliográfica mais profunda destes materiais.

2.1.2.3.2. Contaminantes orgânicos

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. Podem ser estruturas bastantes simples como sulfetos até compostos de estrutura bastante complexa, do tipo policíclico de base aromática ou nafteno-aromática. Em alguns casos as estruturas formam agregados moleculares ligados por forças intermoleculares e constituem as chamadas resinas e asfaltenos. 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 (FARAH, 2003).

2.1.3. Classificação do petróleo: Grau API

A composição de um petróleo e, portanto suas características e propriedades variam de um campo a outro, de um poço a outro, e até de um nível a outro em um mesmo poço. Por conseguinte, há necessidade de uma classificação que leve em consideração as características mais determinantes de um petróleo. Vários critérios de classificação têm sido aplicados, sendo o mais antigo e mais utilizado na indústria petrolífera o de classificação por densidade. Assim, a indústria do petróleo utiliza o grau API, determinado segundo AMYX *et al.* (1960) por meio da correlação da Equação 2.1, para classificar o petróleo como leve, médio, pesado e ultrapesado.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde:

$d_{15,6/15,6}$ – densidade relativa do petróleo (densidade do petróleo/densidade da água), medida nas condições padrão (15,6°C e 1 atm).

MACÍAS-MACÍAS (2010) apresenta uma classificação do petróleo (Tabela 2.3) baseada no grau API sugerida por algumas organizações da indústria do petróleo.

Tabela 2.3 Classificação do petróleo sugerida por algumas organizações da indústria do petróleo.

	°API			
	ÓLEO LEVE	ÓLEO MÉDIO	ÓLEO PESADO	ÓLEO ULTRAPESADO
U.S. Energy Information Administration ⁽¹⁾	>38	38-22	<22	
Canadian Centre for Energy Information ⁽²⁾	>31,1	31,1-22,3	22,3-10	<10
Agência Nacional de Petróleo/Brasil ⁽³⁾	>31	31-22	22-10	<10

Fonte: (1) U.S. Energy Information Administration: http://tonto.eia.doe.gov/dnav/pet/TblDefs/pet_pri_wco_tbldef2.asp;

(2) Canadian Centre for Energy Information: [http://www.centreforenergy.com/generator2.asp?xml=/silos/ong/oilsands/oilsandsAndHeavyOilOverview01XML.asp&template=1,1,1](http://www.centreforenergy.com/generator2.asp?xml=/silos/ong/oilsands/oilsandsAndHeavyOilOverview01XML.asp&template=1,1,1;);

(3) Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e BioCombustíveis, ANP: Portaria ANP nº9 <http://www.anp.gov.br>

Tecnicamente, o grau API é uma medida relativa de quão pesado ou leve é um óleo cru ou algum outro produto do petróleo. Se o °API for maior do que 10 o óleo flutuará em água, senão afundará. Isto significa que um óleo com um °API menor do que 10 é mais pesado do que a água e está composto por grandes quantidades de frações betuminosas. Em geral, um óleo é valioso para refino se possui um °API entre 10 e 45. Óleos de grau API fora destes limites também são utilizados, mas seu processo de refino é mais complexo e requer tratamentos extras (MACÍAS-MACÍAS, 2010).

2.2. ASFALTENOS, RESINAS E MALTENOS

O petróleo está composto por quatro grandes frações ou tipos estruturais (saturados, aromáticos, **resinas** e **asfaltenos**) que podem ser definidas em termos de solubilidade, polaridade e massa molar média. De estes tipos estruturais, os asfaltenos têm efeito maior no processamento do petróleo e joga um rol significativo nas propriedades físicas do cru pesado e do betumem. Os asfaltenos são provavelmente a fração mais estudada do petróleo. Por **definição** como classe de solubilidade: a fração de petróleo que não é solúvel em solventes parafínicos, porém, solúveis em solventes orgânicos (CHANG & ROBINSON, 2006).

SPEIGHT (2006) expõe que o tratamento de petróleo, resíduo de petróleo e materiais betuminosos com hidrocarbonetos líquidos de baixo ponto de ebulição, resulta na separação de um material de coloração variando entre marrom escuro a preto, material conhecido como asfaltenos. Os reagentes mais utilizados para efetuar esta separação são *n*-pentano e *n*-heptano. Os asfaltenos separados do petróleo, do resíduo de petróleo e do betumem dissolvem em benzeno, tolueno e outros solventes aromáticos como dissulfeto de carbono, clorofórmio ou outros solventes de hidrocarbonatos clorados. *Contudo, em materiais com alta massa molar e/ou resíduos de petróleo que têm sido aquecidos intensamente ou em períodos prolongados, as frações n-pentano-insolúveis ou n-heptano-insolúveis possivelmente não dissolvem completamente nos solventes anteriormente nomeados.*

A **definição** da fração de **asfaltenos** há sido restrita aqueles materiais **insolúveis** em *n*-pentano e *n*-heptano e **solúveis** em solventes como benzeno e tolueno. O material insolúvel em *n*-pentano e *n*-heptano que é insolúvel em benzeno ou tolueno é coletivamente chamado como **carbenos e carboides**, e a fração solúvel em dissulfeto de carbono (ou piridina), mas insolúveis em benzeno é definida como carbenos. Por diferença, carboides são insolúveis em dissulfeto de carbono (ou piridina). A porção de óleos desasfaltado que é solúvel em, por exemplo, *n*-pentano ou *n*-heptano é freqüentemente referida como **maltenos**. A porção de maltenos que é absorvida por um material de superfície-ativa, tais como argila ou alumina; a fração de óleo deasfaltado que é insolúvel em propano líquido, mas solúvel em *n*-heptano é conhecida como **resina**. A fração de resinas e a fração de óleo (maltenos) têm sido referidas coletivamente como **petrolenos**. Tem sido aceito por vários pesquisadores da química do petróleo que o termo, **petrolenos**, pode ser aplicado a essa parte do material solúvel em *n*-pentano (ou *n*-heptano solúvel) que tem baixo ponto de ebulição (<300°C, <570°F, 760 mmHg) e pode ser destilada sem decomposição térmica. Conseqüentemente, o termo **maltenos** é agora atribuído arbitrariamente à parte do petróleo solúvel em *n*-pentano, que tem relativamente alto ponto de ebulição (>300°C, 760 mmHg)(SPEIGHT, 2006).

Os asfaltenos possuem a propriedade de agregar-se com outros constituintes, como as resinas o que lhe permite uma dispersão em meio oleoso, sendo definidos por solubilidade e afinidade com solventes aromáticos, e conseqüentemente, sua insolubilidade com solventes alifáticos (SPEIGHT 2006).

De acordo com SATO *et al.* (2005) existe uma proporcionalidade definida entre a relação da aromaticidade dos asfaltenos diretamente com sua massa molar, sendo inversamente proporcional, pois quanto maior a massa molar, menor sua aromaticidade, e quando sua aromaticidade é alta, sua massa molar é baixa.

Atualmente, os asfaltenos são analisados via cromatografia de permeação em gel, (do inglês, *Gel permeation chromatography*, GPC), sendo o método desenvolvido definido de acordo com os parâmetros estruturais de interesse; dentro destes parâmetros tem-se como foco principal o grupo funcional dos metil-carbonos, arranjo estrutural, e anéis aromáticos.

PÉREZ-HERNÁNDEZ *et al.* (2003) precipitaram asfaltenos com cloreto de metileno e *n*-hexano, analisando-os com espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR), mostrando as bandas vibracionais dos grupos funcionais (sulfóxido e aromáticos) de asfaltenos obtidos de resíduos de vácuo de petróleo, o estudo revelou a morfologia e a porosidade dos asfaltenos usando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) a baixo vácuo e identificaram pela análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) os elementos majoritariamente presentes nesse trabalho, carbono (C), enxofre (S) e vanádio (V).

TREJO *et al.* (2004) realizaram o fracionamento do petróleo, precipitando e caracterizando os asfaltenos de dois tipos de petróleo. O isolamento foi feito segundo a norma (ASTM D-3279, 2007) usando *n*-heptano como solvente precipitante. Partindo de asfaltenos precipitados com *n*-heptano (C7I) foi feita uma nova separação de asfaltenos por extração Soxhlet obtendo três frações, a relação do sistema de solvente binário tolueno/*n*-heptano para cada fração foi, 35/65; 25/75 e 18/82, o método anteriormente reportado por TOJIMA *et al.* (1998). Os autores determinaram o teor de C, H, O, N, S e Ni das frações utilizando análise elementar e absorção atômica. Para a determinação da massa molar foi usada a osmometria de pressão de vapor (do inglês, *Vapor pressure osmometry*, VPO) e análises de ressonância magnética nuclear (RMN).

DETTMAN *et al.* (2005) tiveram como objetivo principal obter novas informações usando GPC (duas colunas de 4-ft (121,92 cm) e 580 mL cada uma, clorofórmio como fase móvel,) para fracionar asfaltenos obtidos da precipitação destes com *n*-pentano. O fracionamento foi baseado no tamanho, onde a análise elementar e distribuições de ponto de ebulição indicaram que as primeiras

eluições de frações não eram agregados das eluições posteriores.

NAVARRO-QUINTERO *et al.* (2007) Separaram asfaltenos provenientes de um resíduo de vácuo brasileiro, seguindo o método IP-143 modificado, utilizando como solvente, misturas de *n*-heptano e tolueno (HEPTOL) em proporções variadas. Cada subfração obtida foi caracterizada estruturalmente, usando RMN e análise elementar.

KIDENA *et al.* (2008) realizaram o fracionamento com solvente de uma amostra de asfalto indonésio (extração Soxhlet com pentano seguido por benzeno) obtendo frações de maltenos e asfaltenos como solúveis em pentano e frações solúveis em benzeno respectivamente, as frações foram caracterizadas com MEV e EDX, para posteriormente, sob condições de reação selecionadas incluindo temperatura de reação e quantidade de catalisador, obterem nanotubos de carbono de diâmetro de 30 a 60 nm.

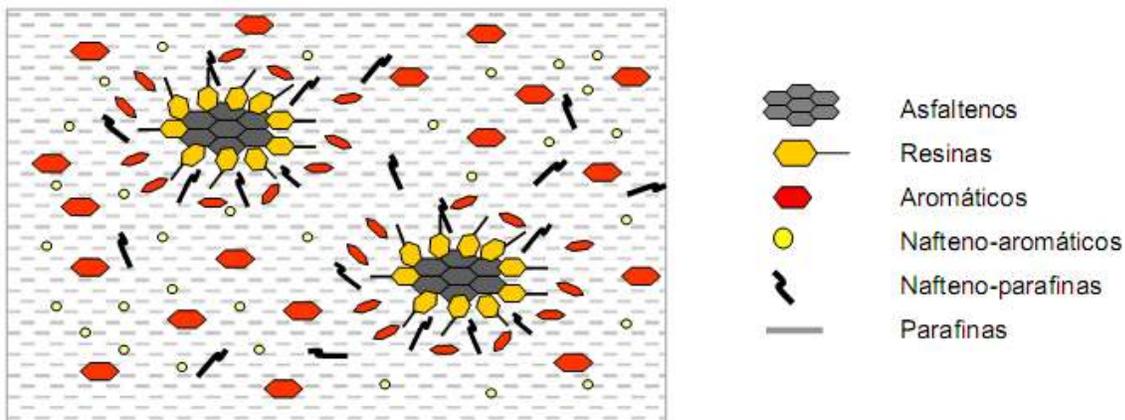
LUO & GU (2009) utilizaram um método para desasfaltação de petróleo pesado, quando é injetado um solvente (propano) hidrocarboneto leve de um depósito a alta pressão a um depósito de petróleo pesado.

2.2.1. Agregação de asfaltenos

Alguns termos utilizados na literatura específica relacionada à agregação dos asfaltenos em ciência e tecnologia do petróleo podem assumir várias conotações. É o caso, por exemplo, dos termos “**micela**” e “**floculação**” que serão aplicados neste texto e, por tanto, esclarecimentos são necessários. O termo micela é utilizado para definir agregados termodinâmicos reversíveis que se encontram em equilíbrio dinâmico em solução com os monômeros que os constituem, apresentando forma e número de agregação bem definidos. Nos estudos relacionados à agregação dos asfaltenos, o termo **micela** será utilizado para definir agregados formados em solventes aromáticos pela auto-associação de asfaltenos, e em óleos, o termo **micelas** foi utilizado para descrever um agregado em suspensão formado por partículas de asfaltenos e estabilizados pelas moléculas de resinas. **Floculação** refere-se ao fenômeno de agregação de asfaltenos devido à adição de um flocculante (*n*-alcano) e está associado a um crescimento fractal, sendo esta uma etapa anterior à precipitação.

Floculação, contudo, também é utilizado para definir o início de formação de partículas em suspensão, devido ao aumento da concentração de asfaltenos em solventes aromáticos (RAMOS, 2001).

No modelo de PFEIFFER & SAAL (1940) (Figura 2.2), os asfaltenos são considerados como o centro dos colóides, rodeados e mantidos em solução pelas resinas e material aromático. A aromaticidade e a massa molecular decrescem continuamente a partir do centro em direção a superfície da micela. Neste modelo, as resinas têm uma maior polaridade do que o resto do meio dispersante e são facilmente adsorvidas na superfície dos colóides (NAVARRO-QUINTERO *et al.* 2009).



Fonte: PFEIFFER & SAAL (1940) *apud* NAVARRO-QUINTERO (2009)

Figura 2.2 Estado dos asfaltenos no petróleo

2.2.2. Métodos de obtenção de asfaltenos

O método tradicional para obter asfaltenos está baseado na norma (ASTM D-3279, 2007) usando *n*-heptano como solvente precipitante de asfaltenos das frações pesadas do petróleo. O método standard ASTM D-3279 (2007) recomenda tempo de contato da amostra e *n*-heptano de 20min em condições de refluxo. No entanto, CENTENO *et al.* (2004) concluiu que para tempos maiores de contato obtém-se o maior teor de asfaltenos.

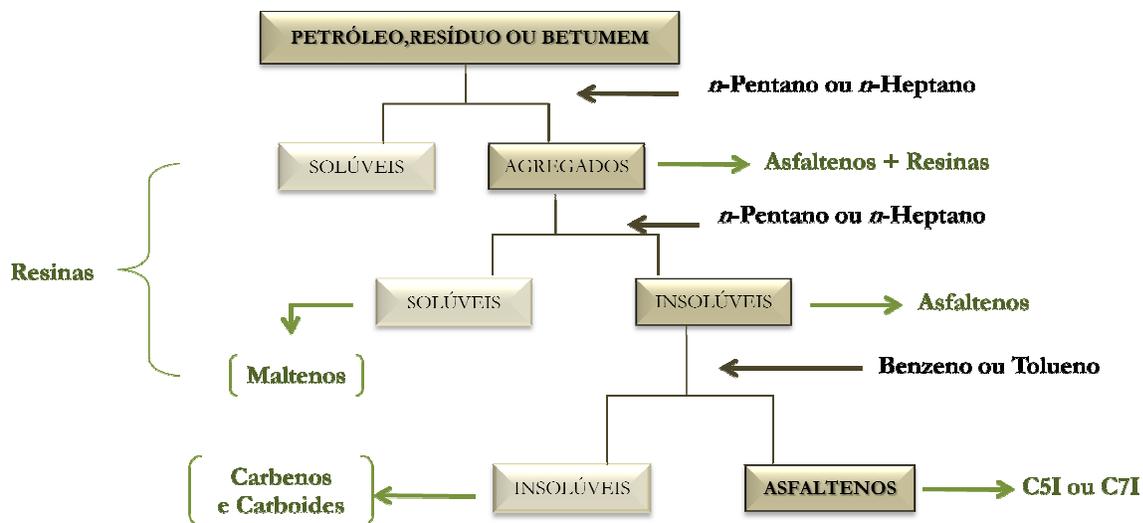
A tabela 2.4 é uma adaptação atualizada da tabela apresentada originalmente por SPEIGHT *et al.* (1984) e modificada por SPEIGHT (2006). Na tabela 2.4 são apresentadas as técnicas comumente usadas para obter asfaltenos, com metodologia, agente precipitante, temperatura e relação solvente/amostra.

Tabela 2.4 Quadro comparativo das técnicas padronizadas para a separação de asfaltenos

MÉTODO	AGENTE PRECIPITANTE	AQUECIMENTO	VOL. PRECIPITANTE/ GRAMA DE AMOSTRA	METODOLOGIA
ASTM D-893, 2010	<i>n</i> -pentano Grau comercial	65±5 °C Filtrar os sólidos suspensos usando 150 mL de <i>n</i> -pentano a temperatura ambiente	10 mL	Centrifugar a 600-700rpm durante 20 min; Decantar até ficar 3 mL de solução no tubo de centrifuga; Nas mesmas condições centrifugar de novo; Secar a ±105°C durante 30 min.
ASTM D-2006, 1965	<i>n</i> -pentano Grau comercial	Não precisa aquecer	50 mL	Repouso durante 1h; Filtrar; Lavar 3 vezes o filtro, cada uma com 10 mL de <i>n</i> -pentano.
ASTM D-2007, 2011	<i>n</i> -pentano Grau comercial	Precisa aquecer para dissolver	10 mL	Adicionar <i>n</i> -pentano sob agitação; Aquecer poucos segundos até dissolução; Repousar 30 min; Lavar com 10 a 20 mL de <i>n</i> -pentano.
IP 143 (Modificada pela norma ASTM D-6560, 2005)	<i>n</i> -heptano, tolueno	Precisa refluxo	30 mL	Adicionar <i>n</i> -heptano; Refluxo 1h; Resfriar durante 1,5 a 2,5 h no escuro; Filtrar em papel Whatman Nº 42 ou similar; Lavar o papel de filtro com <i>n</i> -heptano; Aquecer em refluxo o precipitado com <i>n</i> -heptano por 1h; Refluxo com 30 a 60 mL de tolueno até sólidos obtidos fiquem com o tolueno no balão; Evaporar o tolueno num banho Maria; Secar a 100-110°C durante 30 min.
ASTM D-3279, 2007	<i>n</i> -heptano com pureza maior a 99%	Precisa refluxo	100 mL	Adicionar <i>n</i> -heptano; Refluxo durante 15 a 20 min; Resfriar durante 1h; Filtrar a vácuo; Lavar 3 vezes o filtro, cada uma com 10 mL de <i>n</i> -heptano; Secar a 107°C durante 15 min.
ASTM D-4124, 2009	<i>Iso</i> -Octano; <i>n</i> -heptano; Metanol; Tolueno; Tricloroetileno.	Precisa refluxo; cromatografia líquida;	-	Separação de asfalto em asfaltenos e maltenos; Montagem para a separação de maltenos em três frações definidas; Separação de maltenos em saturados, nafteno-aromáticos e frações aromáticas polares.

Fonte: ASTM Annual book of Standards, 1980-2005 *apud* SPEIGHT (2006)

A figura 2.3 mostra o procedimento para separação de asfaltenos normalmente usado pela maioria dos pesquisadores. O método consiste, basicamente, na mistura do petróleo com *n*-heptano para causar a precipitação de asfaltenos, fazendo posteriormente, lavagens consecutivas com o mesmo solvente para garantir a ausência de maltenos e, em seguida, uma extração com tolueno para o isolamento dos carbenos e carboides ou material inorgânico.



Fonte: Adaptação de SPEIGHT (2006) e NAVARRO-QUINTERO (2009)

Figura 2.3 Fracionamento por solventes de petróleo pesado

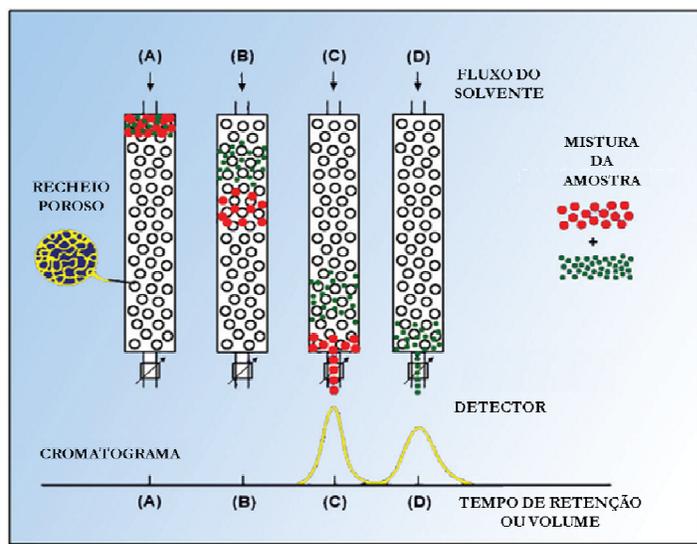
2.2.3. Caracterização de asfaltenos

Foram apresentados alguns aspectos iniciais relacionados à pesquisa sobre os asfaltenos, e dentre estes, um consenso é assumido de que a natureza química dos asfaltenos e resinas diferem qualitativamente e quantitativamente dependendo da origem do petróleo. Assim, para os asfaltenos e resinas é inviável representá-los, até o momento, através de uma estrutura química única, com massa molar e propriedades físicas definidas. O anterior faz necessário, o emprego de um conjunto de técnicas de analíticas com a facilidade de obter parâmetros médios que representem a natureza química dos asfaltenos e resinas que estão sendo analisados.

A continuação são apresentadas as técnicas de análise para a caracterização química dos asfaltenos. As técnicas analíticas selecionadas foram, cromatografia de permeação em gel, espalhamento de luz dinâmico, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X.

2.2.3.1. Cromatografia de permeação em gel

A cromatografia de permeação em gel também chamada cromatografia por exclusão de tamanho (do inglês, *Size exclusion chromatography*, GPC/SEC) ou cromatografia de filtração em gel (do inglês, *Gel filtration chromatography*, GFC), é uma modalidade da cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, *High performance liquid chromatography*, HPLC) (SKOOG, 2002). O princípio operacional do GPC é a separação de moléculas baseada no radio hidrodinâmico (R_h) ou volume (V_h), **não pela massa molar**, porém, estes dois parâmetros (tamanho e massa molar) geralmente são diretamente proporcionais. O processo de separação toma lugar nas colunas do cromatógrafo GPC que são empacotadas com material poroso como gel de poliestireno, camadas de vidro, sílica gel, etc. Por causa do seu tamanho, as moléculas maiores não podem entrar nos poros e eluem mais rapidamente que as moléculas menores através do material poroso empacotado (Figura 2.4). A técnica de GPC fornece um mecanismo capaz de caracterizar polímeros naturais ou sintéticos, copolímeros, proteínas, nano partículas, macromoléculas, entre outras. Qualitativamente é fácil de obter cromatogramas que relatem diretamente a distribuição de massa molar de macromoléculas (VISCOTECK, 2006). O mecanismo de separação do GPC pode ser visualizado através da figura 2.4 a seguir.



Fonte: VISCOTEK (2006), www.malvern.com.uk

Figura 2.4 Ilustração do mecanismo de separação no GPC

O alcance da análise de GPC depende do tipo e número de detectores usados no experimento. Dependendo da escolha dos detectores, vários tipos de calibrações e/ou cálculos são empregados para parâmetros como massa molar média (M_w) e distribuição da massa molar média (MWD).

- **Calibração convencional:** o procedimento requer injetar padrões de polímeros de massas molares conhecidas gerando uma curva de calibração baseada no tempo ou volume de eluição. A amostra a analisar é introduzida e a massa molar da amostra é calculada “relativamente” aos padrões que têm sido utilizados.
- **Calibração triple detector:** Quando o GPC tem acoplado juntos os detectores de espalhamento de luz (*Low-angle light scattering*, LALS e *Raw-angle light scattering*, RALS), viscosímetro e concentração (Índice de refração, IR ou ultravioleta UV) fornecerá a distribuição de massa molar absoluta, tamanho molecular e viscosidade intrínseca bem como informação sobre a estrutura macromolecular, agregação de conformação e de ramificação. Sem a necessidade de uma longa calibração de coluna. Simplesmente executando um único padrão que irá verificar as constantes instrumentais dos detectores bem como as correções de desempenho realizadas internamente nos detectores, no efeito do alargamento e deslocamento dos picos.

2.2.3.2. Espalhamento de luz dinâmico

O Espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *Dynamic light scattering*, DLS) às vezes chamada *Photon correlation spectroscopy* ou *Quasi-elastic light scattering* é uma técnica para medições de tamanho de partículas tipicamente na região sob micron (MALVERN,2009).

Todas as técnicas utilizadas para o estudo de macromoléculas (ou micelas) são fortemente influenciadas pelas interações macromoleculares, que provocam variações apreciáveis em parâmetros tais como intensidade de espalhamento de luz, pressão osmótica e coeficiente de sedimentação. Entretanto, o coeficiente de difusão, que pode ser obtido a partir de medidas de DLS, é muito menos afetado. Assim, usando a relação de *Stokes-Einstein* (Equação 2.2), é possível calcular o d_h das micelas que, mesmo sob concentrações substancialmente maiores que a concentração micelar crítica (CMC), fornece uma estimativa válida do tamanho das micelas. Além disso, os métodos envolvendo DLS podem também informar sobre a polidispersidade dos sistemas micelares (PECORA, 1985).

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h} \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde:

D – Coeficiente de difusão

k – Constante de *Boltzmann*

η – Viscosidade

d_h – Diâmetro hidrodinâmico

O DLS é uma técnica poderosa a ser utilizada como ferramenta para determinação da distribuição de tamanho de partículas pequenas em solução. Isto ocorre por meio da medida da velocidade que estas partículas se movem sob movimento *Browniano* (SKOOG, 2002 citado em MALVERN, 2009). Essa técnica servirá para medir o raio ou diâmetro hidrodinâmico das partículas em solução.

2.2.3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica vibracional. Existem dois modos de espectroscopia de infravermelho que são: absorção e refletância. Neste trabalho foi utilizada apenas a de absorção.

A técnica FTIR baseia-se nas transições entre níveis de energia nas moléculas que resultam das vibrações das ligações químicas das mesmas, ou seja, quando vibrações moleculares resultam em uma mudança no momento de dipolo da ligação, como consequência da variação da distribuição eletrônica na ligação. Quando esta interação ocorre, há uma absorção da radiação pelo material e então a detecção é feita por diferença entre as intensidades iniciais e finais da amostra. Dessa forma, os grupos funcionais da amostra são identificados através dos diversos modos vibracionais das ligações químicas presentes na amostra.

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos. A FTIR é uma ferramenta eficaz para a determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de compostos, permitindo também a obtenção do espectro vibracional completo da molécula. Esta técnica estuda a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, analisando a transição das vibrações normais moleculares (BRINGEL, 2007).

Absorção no infravermelho para compostos orgânicos: **3600 - 2700 cm^{-1}** a absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a carbono, oxigênio e nitrogênio (C-H, O-H e N-H). **2300 - 1900 cm^{-1}** absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial de triplas ligações e duplas acumuladas. **1900 - 1500 cm^{-1}** a absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial de duplas ligações (não acumuladas) e deformações angulares de N-H e -NH₂. Na maioria dos casos, a posição da banda pode ser alterada por efeitos de conjugação ou efeito indutivo dos grupos substituintes. **1500 - 600 cm^{-1}** a absorção nesta região é associada a diversos tipos de vibração: deformações axiais e angulares de ligações C-O, C-N, C-C e C-X.

PÉREZ-HERNÁNDEZ *et al.* (2003), compara espectros infravermelhos de asfaltenos “puro e impuros”, os picos característicos de asfaltenos descritos pelo autor são aproximadamente 3440, 3050, 2920, 2850, 1606, 1456, 1373, 1030, 860, 807, 749, 722 e 687 cm^{-1} . Os resultados da análise de FTIR indicaram bandas de grupos funcionais como as deformações aromáticas fora de plano de C-H de 4 H adjacentes, deformações aromáticas fora de plano de C-H de 1 H adjacente, e sulfóxido ($\text{C}_2\text{S}=\text{O}$).

2.2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

O MEV se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais. O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação a de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de EDX (MALISKA).

O uso desta técnica permite observar a morfologia da superfície dos materiais. Para a utilização do MEV é necessário que a amostra a ser analisada esteja bem seca, pois quando a amostra é colocada na câmara de vácuo, para facilitar a passagem dos elétrons, os sistemas aquosos evaporam, podendo, desse modo, danificar o equipamento. Além disso, é necessário que a amostra seja eletricamente condutora, pois o bombardeamento de elétrons torna a amostra carregada. Assim, a corrente depositada sobre a amostra deve ter passagem para um aterramento elétrico, o que torna necessário que todas as amostras não-metálicas (não-condutoras) tenham a superfície recoberta com uma fina camada de um material condutor (ouro ou carbono).

2.3. DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

Neste item são descritas as principais características do processo de separação utilizado por SANTOS (2005) para a obtenção das matérias-primas estudadas neste trabalho.

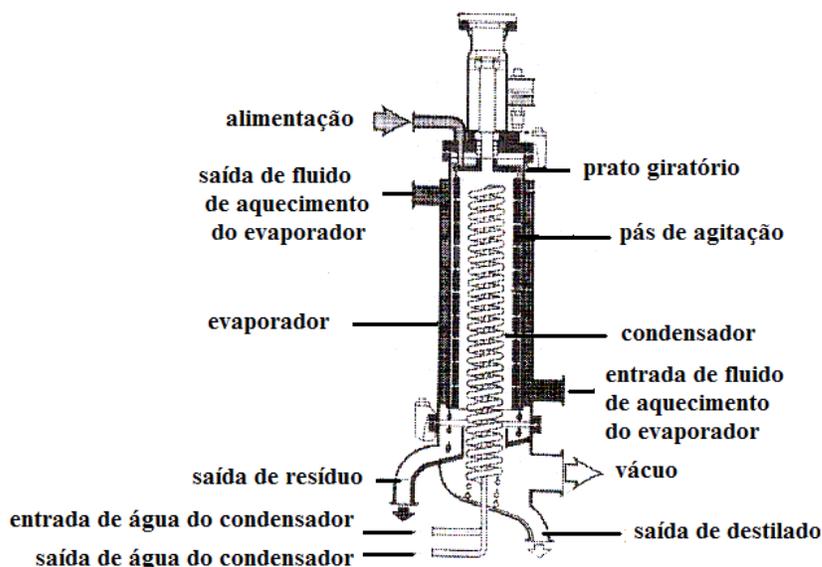
2.3.1.Princípio

A destilação molecular (DM) é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremadamente 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. Assim, a DM representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões, e correspondentes baixas temperaturas (SANTOS, 2005).

A destilação eficiente exige, portanto, a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas:

- 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;
- 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 (Destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP);
- Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilador é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação de força centrífuga.

Os destiladores são constituídos, basicamente, de um evaporador (onde o destilado 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 de dois ou mais estágios (SANTOS, 2005).



Fonte: SANTOS (2005)

Figura 2.5 Representação esquemática do princípio de operação do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP

Quatro variáveis são fundamentais para o controle do processo da DM. São elas: a temperatura de alimentação ($T_{\text{alimentação}}$), a temperatura do evaporador (T_{evap}), também chamada temperatura do destilador molecular (T_{DM}), a temperatura do condensador ($T_{\text{condensador}}$) e a pressão do processo. Qualquer alteração, ou perturbação, dessas variáveis influencia no resultado e no desempenho da destilação.

Como a operação do equipamento requer condições de operação devidamente controladas, para cada experimento, SANTOS (2005) monitorou as condições de aquecimento do evaporador e

das linhas das correntes de produtos; sistema de espalhamento do filme; rotação do agitador; sistema de coleta de amostras; limpeza do equipamento e cuidados operacionais; além disso, verificou vazamentos; nível de nitrogênio líquido presente no “*trap*”; estabilidade da operação; condição de alimentação da matéria prima; monitorou o sistema de banho térmico, tanto do evaporador quanto do condensador; supervisou variáveis de controle; monitorou a pressão (0,001 mmHg) e possíveis falhas do sistema de alto vácuo; estabeleceu procedimentos operacionais para obtenção de alto vácuo no sistema de DM; bem como, controle do funcionamento da bomba de engrenagem responsável pela alimentação constante do sistema.

2.4. PROCESSO DE REFINO VISANDO A PRODUÇÃO DE ÓLEOS BÁSICOS

Aqui serão apresentados os conceitos fundamentais para entendimento dos óleos básicos e óleos lubrificantes, assim como, o processo de refino utilizado na obtenção dos mesmos, alvo de estudo no presente trabalho.

2.4.1. Definição de óleo básico

Os óleos básicos são matéria-prima principal para a produção dos diversos tipos de lubrificantes. Para óleos de motores, o *American petroleum institute* (API) há definido a base *stock* assim, “*como um componente lubrificante que é produzido por um processo simples para as mesmas especificações (independente da fonte de origem ou a localização do fabricante); o que significa, mesmas especificações de fabricação; e é identificado por uma única fórmula, número de identificação do produto ou os dois...*”. O óleo básico é definido como “a base stock ou a mistura de bases stocks usadas na classificação API” (LYNCH, 2008).

As refinarias produzem base stock ou óleos básicos e as misturas de óleo lubrificante produzem óleos finalizados ou produtos formulados (CHANG & ROBINSON, 2006).

- **Base stock** são bases produzidas nas refinarias de lubrificantes, livres de qualquer tipo de aditivo no óleo;

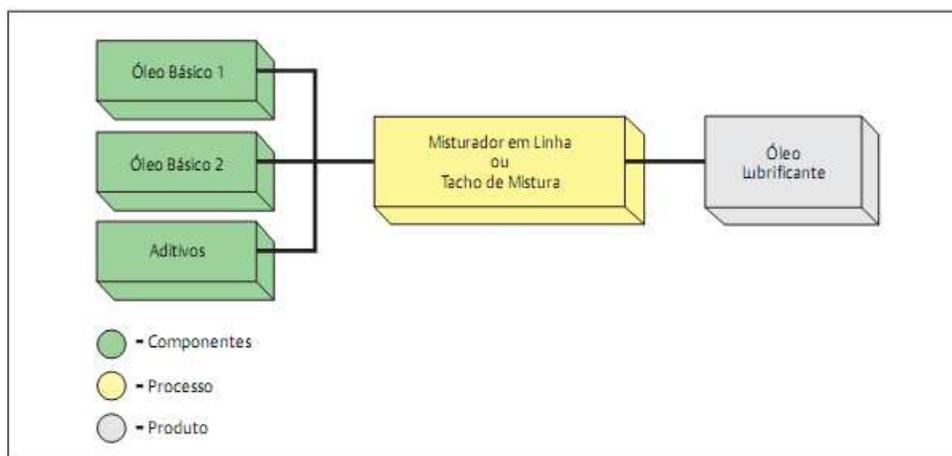
- **Óleos Básicos** são misturas de uma ou mais bases stock;
- **Óleos finalizados** ou produtos **formulados** são misturas de óleos básicos com aditivos especiais

Vários nomes são dados aos óleos básicos, alguns dos nomes mais comuns incluem:

1. Básicos Neutros – vem dos destilados virgens ex. 100N, 150N, 600N, etc;
2. Básicos Brilhantes (do inglês, *Bright stock*) – vem do óleo desasfaltado (ODA), ex BS150;
3. Grasas – ex. SAE 5, 10, 30, etc.; ISSO 22, 32, etc.

2.4.2. Lubrificantes

O lubrificante é composto por óleos básicos e aditivos e esta mistura lhe confere propriedades físicas e químicas adicionais. O esquema simplificado da produção de óleos lubrificantes é mostrado na figura. 2.6.



Fonte: Chevron Brasil Ltda, 2005

Figura 2.6 Esquema simplificado da produção de óleos lubrificantes

O lubrificante ou óleo lubrificante é definido por SPEIGHT (2006) como um fluido usado para reduzir a fricção entre as superfícies dos rolamentos, podendo ser dividido em duas categorias de acordo ao tipo de serviço que prestariam. Independentemente, há dois grupos principais:

- Óleos usados em serviços intermitentes como óleos para motor e aviação, e
- Óleos designados para serviços contínuos como óleos para turbina.

Os primeiros devem mostrar a menor mudança de viscosidade com a temperatura, ou seja, I.V altos e os segundos devem ser extremadamente estáveis, com I.V possivelmente baixos devido ao motor ser justamente operado a temperaturas constantes sem quedas ou interrupções frequentes.

- **Óleo básico (Lubrificantes básicos):** Principal constituinte do óleo lubrificante acabado podendo ser de origem mineral, vegetal, semi-sintético ou sintético.
- **Óleo lubrificante (Lubrificantes acabados):** Processados, aditivados (pacote de aditivos) ou industrializados de forma geral, tendo como matéria-prima os óleos básicos e contendo a seguinte proporção: óleos básicos (77 a 94%), pacote de aditivos (6 a 14%) e agentes de melhora do índice de viscosidade (MIV) (2 a 9%).
- **Óleo lubrificante usado ou contaminado:** Óleo lubrificante acabado que em função do seu uso normal ou por motivo de contaminação tenha se tornado inadequado à sua finalidade original.

CARRETEIRO & MOURA (1998) explicam que a qualidade de um lubrificante é comprovada somente após a aplicação e avaliação de seu desempenho em serviço. O desempenho está diretamente ligado a composição química do lubrificante que por sua vez se deve á combinação dos óleos básicos utilizados e aditivos, além do balanceamento da formulação. Assim como os óleos básicos, os lubrificantes possuem também especificações, por exemplo, a classificação da sociedade de engenheiros automotiva (do inglês, *Society of automotive engineers*, SAE).

2.4.3. Aditivos

Os aditivos são usados para modificar as propriedades do óleo básico e são utilizados entre outras coisas para reduzir o atrito e o desgaste de engrenagens e peças, desde o delicado mecanismo de relógio até os pesados mancais de navios e máquinas industriais (LIMA *et al.* 2003). Os fabricantes de lubrificante devem estar atentos a uma variedade de assuntos relacionados com segurança, saúde e meio ambiente (CONCAWE, 2002).

Os aditivos são substâncias químicas que conferem ao óleo básico propriedades adicionais, como resistência a oxidação, detergência, dispersância, proteção contra ferrugem e corrosão, resistência a extrema pressão e formação de espuma, melhor índice de viscosidade, maior adesividade, demulsibilidade (habilidade do óleo se separar da água), etc. (LUBRI-NORTE, 1997).

Existem diversos aditivos, entretanto o desempenho adquirido vem da soma das compatibilidades entre estes aditivos. A seguir são citados do “*Lubrication and reliability handbook*” editado por NEALE (2001), alguns dos aditivos existentes e suas funções principais:

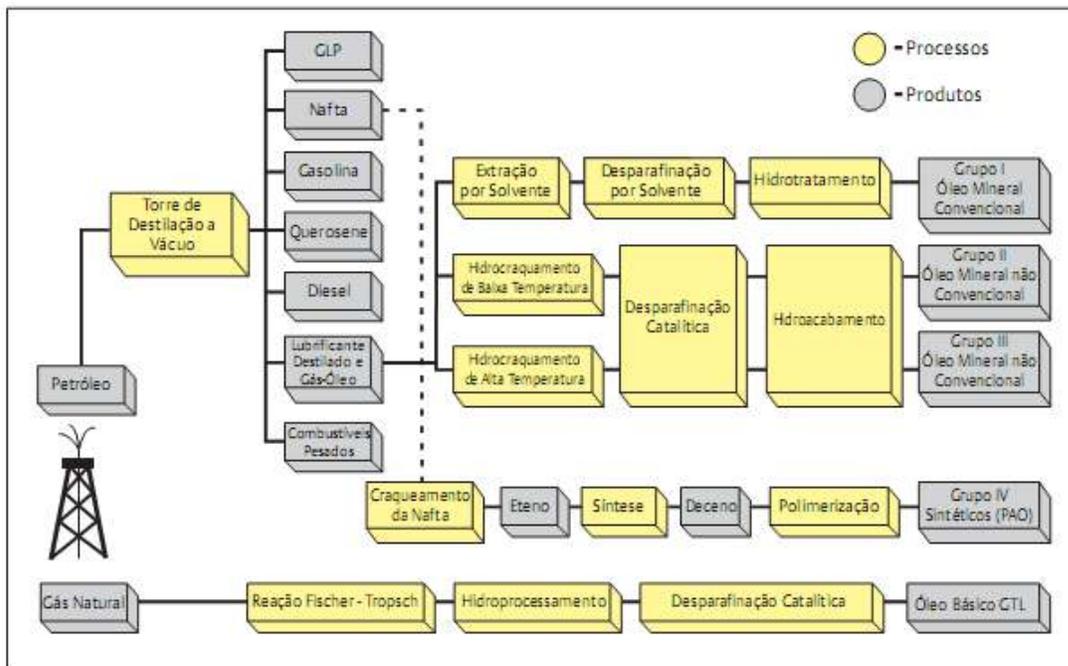
- **Detergentes/dispersantes:** impedir a formação de depósitos de produtos de combustão e oxidação a altas e baixas temperaturas respectivamente, mantendo-os em suspensão, sendo retirados pelos filtros ou quando da troca do óleo;
- **Antioxidantes:** retardam a oxidação dos óleos, que tendem a oxidarem-se quando em contato com o ar ou em temperaturas elevadas, formando ácidos e borras e aumentando sua viscosidade;
- **Anticorrosivos:** previnem contra a corrosão, pois ácidos se formam durante a oxidação, provocando a corrosão de superfícies metálicas, - neutralizando os ácidos -;
- **Antiespumantes:** previnem contra a formação de espumas em condições de agitação severa, pois óleos agitados e contaminados tendem a formar espuma e entrar nos sistema de lubrificação;
- **Rebaixadores do ponto de fluidez:** reduzem a tendência ao congelamento dos óleos parafínicos, mantendo a sua fluidez sob baixas temperaturas, por exemplo,

polialquilnaftaleno, polialquilfenilester ou polialquilmetacrilato (AWAJA & PAVEL, 2006);

- **Melhoradores do índice de viscosidade (MIV):** reduzem a tendência dos óleos de variarem a sua viscosidade com a variação da temperatura, por exemplo, poliisobutileno e polimetacrilato (AWAJA & PAVEL, 2006).

2.4.4. Refino de óleo básico

O tratamento dos óleos básicos está em constante evolução, com o objetivo de melhorar suas propriedades e diferenciá-los comercialmente. Na figura 2.7 é mostrada uma visão simplificada de como os diferentes grupos de óleos básicos são obtidos, e quais são os processos que afetam diretamente as suas propriedades físico-químicas finais (CHEVRON, 2005).



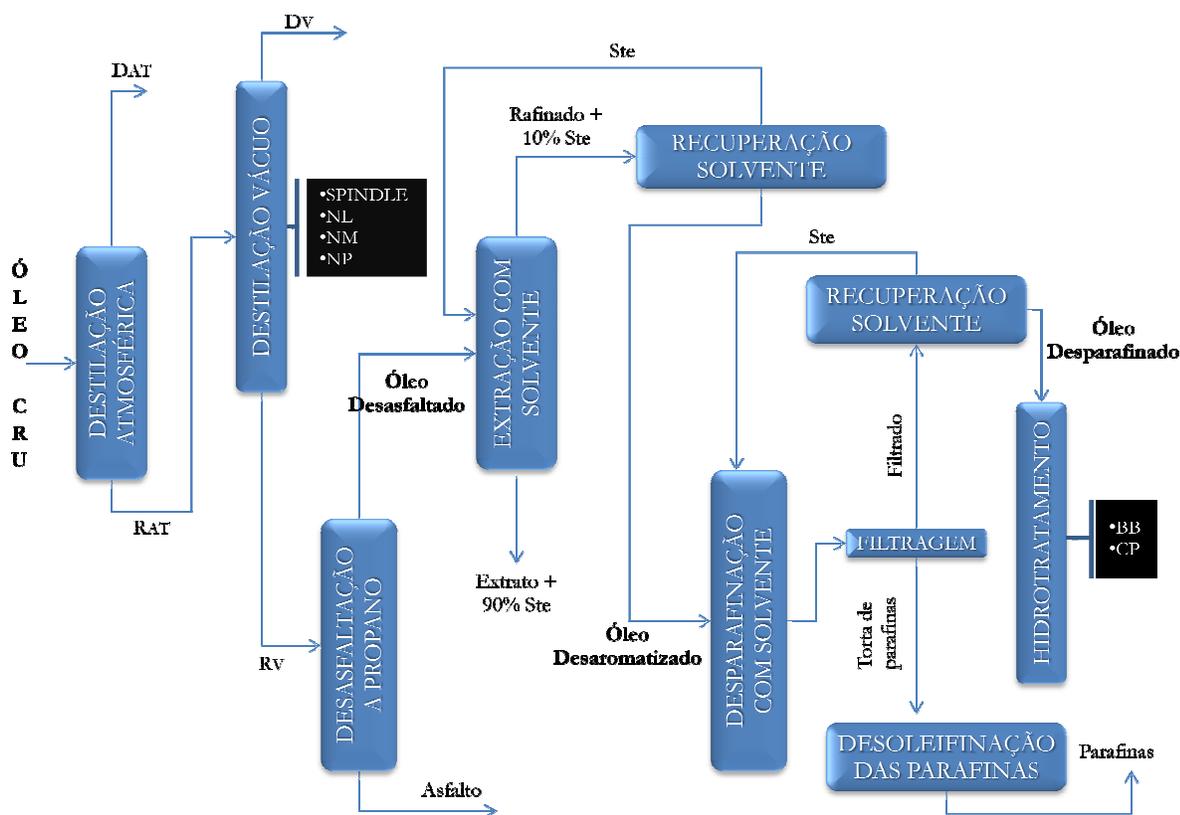
Fonte: Chevron Brasil Ltda, 2005

Figura 2.7 Processos usados na indústria para obter os diferentes grupos de óleos básicos

Diferentes tipos de óleos básicos são produzidos dependendo do tipo de processo utilizado para sua obtenção e de outros fatores como a composição dos óleos usados no processo. A figura 2.7 apresenta cinco processos para a obtenção de óleos básicos: O primeiro processo é a **extração por solvente**, o qual inclui a desparafinação por solvente e hidrotratamento. O processo de **hidrocraqueamento** pode ser de baixa ou alta temperatura, seguido de desparafinação catalítica e hidroacabamento. Os processos de **craqueamento de nafta** e a **reação Fischer-Tropsch** também são alguns dos processos utilizados na produção de óleos básicos. Neste trabalho, será utilizado o processamento convencional de extração por solvente.

O processo de fabricação de lubrificantes é complexo e envolve várias etapas de processamento. O petróleo cru é destilado e o produto de fundo, resíduo atmosférico, é enviado a uma unidade de destilação a vácuo (UDV) para um novo fracionamento. A UDV é usada para separar os resíduos da destilação atmosférica em outros fluxos de alimentação ou de destilados. O processamento convencional utiliza solventes seletivos em processos físicos (desasfaltação, desaromatização e desparafinação) para remover moléculas indesejáveis (asfaltenos, compostos aromáticos, *n*-parafinas). O **hidroacabamento** também chamado de hidroprocessamento ou hidrotratamento é usado para converter ou remover os traços indesejáveis, tais como nitrogênio, enxofre e aromáticos com múltiplos anéis ou para aumentar as propriedades do óleo base (ou básico) para fazer produtos especiais de alta qualidade (CHANG & ROBINSON, 2006).

O tratamento por solvente é um processo físico no qual, constituintes indesejáveis como compostos asfálticos, aromáticos, enxofre e oleofinas são seletivamente diluídos no solvente e posteriormente removidos com o mesmo (SPEIGHT, 2006). O processo de desaromatização separa *n*-parafinas, *iso*-parafinas, naftenos e alguns aromáticos dos óleos destilados ou residuais, esses compostos ficam na fase do refinado. O processo de desparafinação rejeita as *n*-parafinas e algumas *iso*-parafinas da fase refinado para produzir um óleo desparafinado ou óleo básico (CHANG & ROBINSON, 2006). No diagrama da figura 2.8 se apresenta um típico processo de obtenção de óleos básicos por extração com solvente.



Fonte: Adaptação de ABADIE (2002) e CHANG & ROBINSON (2006)

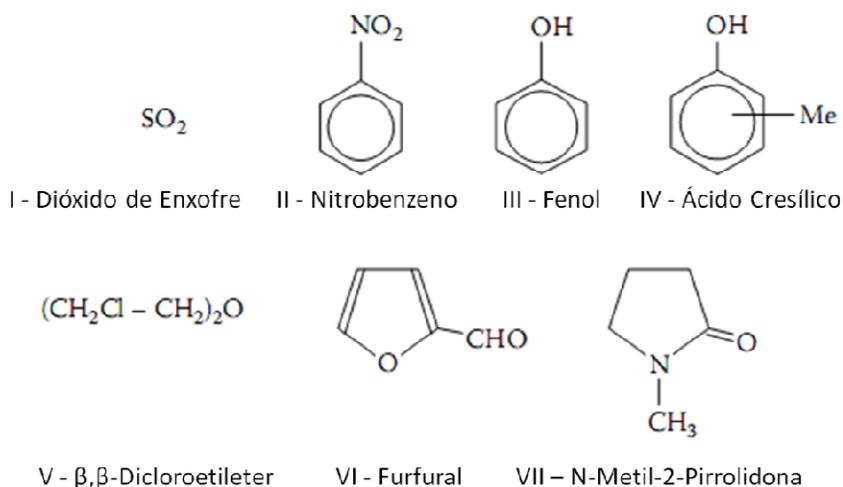
Figura 2.8 Diagrama típico do processo de obtenção de óleos básicos.

Os cortes básicos lubrificantes produzidos no fracionamento a vácuo são conhecidos como **óleos destilados** (*spindle*, neutro leve (NL), neutro médio (NM) e neutro pesado (NP)), enquanto os provenientes da desasfaltação a propano são conhecidos como **óleos residuais** (Básico brilhante (do inglês, *Bright stock*, BB), Básico cilíndrico (do inglês, *Cylinder stock*, CS) leve (CL) ou pesado (CP). Com o objetivo de melhorar algumas de suas propriedades físicas, os óleos básicos devem ser submetidos a processos de tratamento, onde a qualidade de cada corte é sensivelmente melhorada (ABADIE, 2002).

SPEIGHT (2006) afirma que é possível produzir óleos lubrificantes de qualquer qualidade desejada, a partir de qualquer corte de óleo, sejam destilados ou residuais. Óleos brancos. Por exemplo, são óleos lubrificantes que têm sido severamente tratados ou sobre-tratados com ácido sulfúrico forte para remover todos os traços de cor.

2.4.4.1. Processo de desaromatização de óleos

O principal objetivo da extração é remover moléculas aromáticas e moléculas polares. Isto é possível através da extração por solvente dos óleos destilados ou residuais usando n-metil-2-pirrolidona (NMP), fenol ou furfural. Por meio da remoção de compostos aromáticos, o I.V é aumentado (CHANG & ROBINSON, 2006). Na figura 2.9 e na tabela 2.5 são apresentados os solventes que eventualmente tem alcançado significativo uso comercial (ZAVIDOV et al., 1966; SERGEANT et al., 1995; VAKILI-NEZHAAD et al., 1999; PETKOV et al., 2004; CHANG & ROBINSON, 2006; LYNCH, 2008), dióxido de enxofre líquido (I), nitrobenzeno (II), fenol (III), ácido cresílico (o-, m-, p-cresol) (IV), β,β -dicloroetileter (Chlorex) (V), furfural (VI), e NMP (VII). Além do objeto principal, CHANG & ROBINSON (2006) expõem que os efeitos secundários da extração, incluem a redução no índice de refração, redução da densidade, redução “*Conradson*” do resíduo de carbono e melhoria na cor, na estabilidade da cor e na estabilidade oxidativa.



Fonte: LYNCH (2008)

Figura 2.9 Estruturas de solventes empregados em extração por solvente de óleos básicos

Tabela 2.5 Propriedades de alguns solventes presentes na extração por solvente

SOLVENTE	MASSA MOLAR	PONTO DE EBULIÇÃO	PONTO DE FUSÃO	DENSIDADE, n_4^{20}	ÍNDICE DE REFRAÇÃO
Ácido Cresílico	108,1	191	30,9	1,0273	1,5361
β,β -Dicloroetileter	143,01	178	-24,5	1,2199	1,4575
Furfural	96,09	161,7	-38,7	1,1594	1,5261
MEC	72,11	79,6	-86,3	0,8054	1,3788
Nitrobenzeno	123,1	210,8	5,7	1,1945	1,5562
NMP	99,1	202	-23	1,026 ₂₅ ²⁵	1,4684
Fenol	94,1	181,7	43	1,0576	1,5408
SO ₂	64,1	-10	-72,7	1,434	-
Tolueno	92,1	110,6	95	0,8669	1,4961

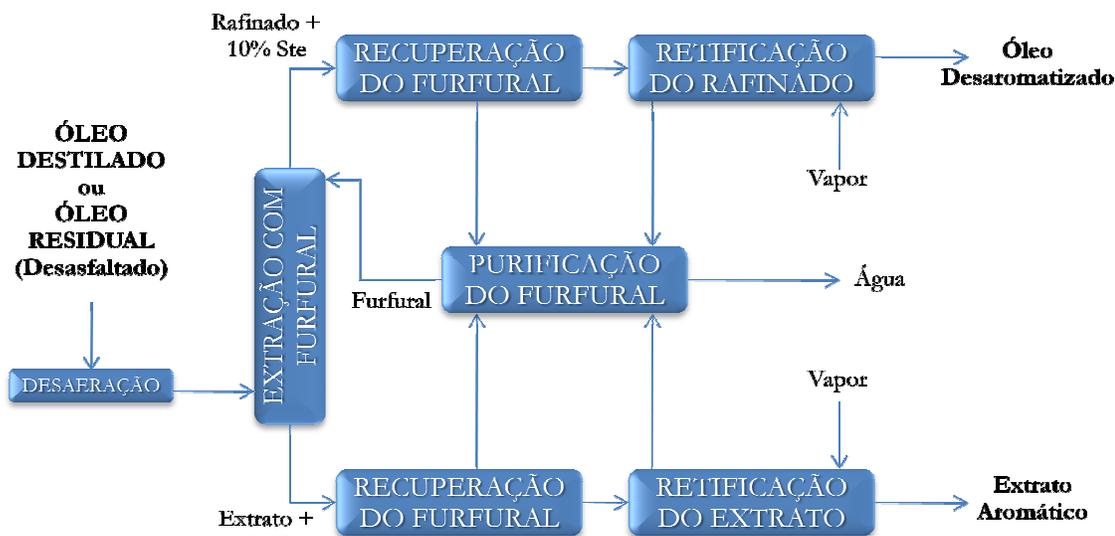
Fonte: D.R. LIDE, Ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 1992. With permission. *Apud* LYNCH (2008).

O óleo destilado ou residual quando entra em contato com o solvente dissolve preferencialmente compostos aromáticos e polares. Os saturados não dissolvem e permanecem na fase dispersa. A fase dispersa tem menor densidade que a fase do solvente e ascende em forma de bolhas através da fase contínua. Depois da separação as soluções de refinado e extrato são enviadas para as respectivas seções de recuperação de solvente (CHANG & ROBINSON, 2006).

O processo convencional para produção de lubrificantes envolve o refino por solvente, processo que ajusta o índice de viscosidade (I.V) e melhora a resposta do óleo básico à oxidação. Esta extração por solvente separa os compostos responsáveis pelo baixo I.V e frações facilmente oxidáveis, dos compostos desejáveis responsáveis do alto I.V e resistentes à oxidação (LYNCH, 2008).

2.4.4.1.1. *Desaromatização a furfural*

A desaromatização é um processo bastante semelhante à desasfaltação, contendo seções de extração, recuperação de solvente do extrato e recuperação de solvente do refinado como é apresentado na figura 2.10. Existe também uma seção de purificação do solvente, onde o solvente é isento de água e resíduos oleosos (ABADIE, 2002).



Fonte: Adaptado de ABADIE (2002) e CHANG & ROBINSON (2006)

Figura 2.10 Diagrama do processo de desaromatização a furfural

Em particular, deve-se observar uma etapa prévia de desaeração, em que se promove a retirada de oxigênio da carga aquecida antes de seu envio às torres extratoras. O oxigênio, nesse caso, poderia reagir com o furfural (FF) e formar compostos ácidos de elevado poder corrosivo, sendo necessária sua remoção (ABADIE, 2002).

As duas principais variáveis da desaromatização são a temperatura de extração e a relação solvente/óleo. A temperatura da extração é função do tipo de óleo que está sendo tratado. Quanto mais denso for o óleo, maior deverá ser a temperatura ideal de extração, podendo variar de 50 a 150°C. Conforme o tipo de óleo básico tratado, varia a relação solvente/óleo. Quanto mais leve for a carga, menor é a quantidade de FF requerida para a extração (ABADIE, 2002).

2.4.4.2. Processo de desparafinação de óleos

O principal objetivo da desparafinação por solvente é tornar o ponto de fluidez (do inglês, *Pour point*) e o ponto de névoa (do inglês, *Cloud point*) dentro das especificações. Isto é possível por meio da separação das parafinas pela solubilidade das não-parafinas em um solvente a temperatura

baixa (desde 15 a -10 °C), cristalização fracionária, e filtragem do sólido parafínico. Isso pode ser feito em unidades de "cetona" que utilizam solventes como metil etil cetona (MEC), MEC/Benzeno, MEC/Metil isobutil cetona (MIBC), MEC/Tolueno ou em unidades de propano que usam gás propano liquefeito como solvente. Os efeitos secundários da desparafinação incluem aumento da viscosidade, aumento da densidade e do enxofre, e redução no I.V (CHANG & ROBINSON, 2006).

Ceras são principalmente hidrocarbonetos parafínicos na faixa de massa molar de C₂₀ a C₃₀. Sua presença no óleo básico aumenta o ponto de fluidez. O óleo lubrificante com alto ponto de fluidez pode fazer impossível ligar o motor em condições de inverno (temperaturas menores de 7°C). Assim, a separação de *n*-parafinas é uma parte necessária na produção de óleos lubrificantes. Os solventes usados na separação incluem propano, misturas de tolueno com MEC e MIBC. Atualmente, se procura dar amplo uso às misturas de MEC/Tolueno e o MIBC; o MEC/Benzeno era uma combinação de solventes comum no processo de desparafinação, mas foi abandonada pelas considerações de toxicidade do benzeno (HOCKING, 2006).

A desparafinação é um processo físico que adere solvente ao refinado e uma vez a mistura está fria, as *n*-parafinas precipitam como cristais de parafinas sólidos. A mistura se filtra para separar os cristais de parafina e produzir o óleo desparafinado ou óleo básico e a parafina como sub-produto (CHANG & ROBINSON, 2006). A tabela 2.6 compara algumas propriedades dos solventes tipicamente usados na desparafinação.

Tabela 2.6 Propriedades dos solventes tipicamente utilizados na desparafinação

SOLVENTE	PODER DE SOLVÊNCIA (g/100 mL)	VISCOSIDADE (@ 0°C, cSt)	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)	CALOR LATENTE DE VAPORIZAÇÃO (cal/g)	CALOR ESPECÍFICO (cal/g-°C)
MEC	0,25	0,40	80	106	0,55
MIBC	0,90	0,61	116	87	0,46
TOLUENO	13,0	0,61	111	99	0,41

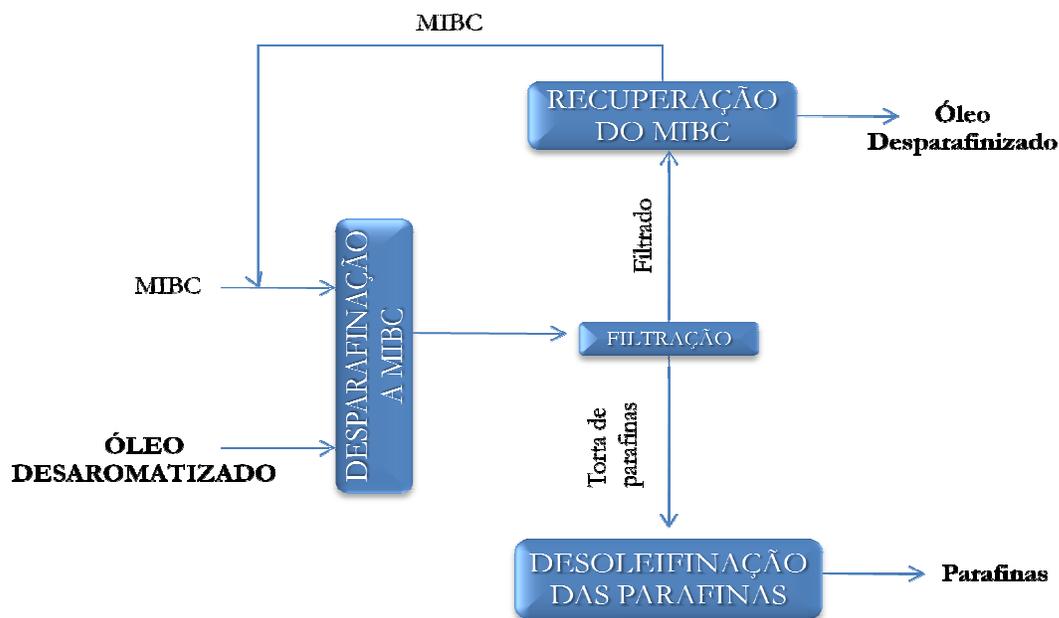
Fonte: CHANG & ROBINSON (2006)

Processos de desparafinação estão desenhados para remover parafinas dos refinados, dando assim ao produto, boas características de fluidez a baixas temperaturas (ex. baixos pontos de fluidez) (SPEIGHT, 2006). A desparafinação por solvente assegura o estado líquido do óleo lubrificante no inverno (LYNCH, 2008).

2.4.4.2.1. *Desparafinação a MIBC*

O solvente ideal para esta operação deve ser tal que todo o óleo seja diluído, ao mesmo tempo em que ocorra precipitação das parafinas.

A desparafinação a MIBC contém várias seções, começando com uma injeção inicial de MIBC ao óleo (quanto menor a faixa de destilação do óleo, mais baixa deverá ser a relação solvente/carga), seguido de pré-aquecimento da carga para aumentar a solubilidade entre as fases. Depois de passar no pré-aquecedor, a carga segue para uma bateria de resfriamento onde recebe uma nova adição de MIBC e a temperatura final de resfriamento pode variar de -18 a -4 °C. Após deixar os resfriadores, a mistura de óleo, parafina cristalizada e MIBC é enviada a um tambor de acumulo, escoando daí para os filtros. Posteriormente, uma fase líquida (filtrado) e uma torta de parafina são separados, o filtrado é enviado à seção de recuperação de MIBC obtendo finalmente o óleo desparafinado, a torta de parafinas é enviada a um processo de desoleificação de parafinas para obtenção de parafinas de qualidade comercial (ABADIE, 2002). O diagrama da figura 2.11 apresenta as seções do processo de desparafinação por solvente.



Fonte: Adaptado de ABADIE (2002), CHANG & ROBINSON (2006), HOCKING (2006) e LYNCH (2008)

Figura 2.11 Diagrama das seções que envolve o processo de desparafinação a MIBC

2.4.4.3. Hidro-acabamento

Segundo LYNCH (2008) o propósito do hidrotratamento para óleos básicos extraídos por solvente é além de melhorar a cor e o rendimento por causa da remoção de alguns compostos polares restantes (geralmente, compostos de alta massa molar contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio) que são os compostos mais facilmente oxidáveis durante o uso do óleo lubrificante e que contribuem à formação de produtos semi-sólidos, oxidação e escurecimento do produto (cor). A maioria destes tipos de compostos tem sido removidos nas etapas de extração, mas alguns ainda permanecem e são removidos na seção final de refino. São dois os processos que têm sido usados para este fim:

- *Clay-treating*, que os separa por adsorção, e
- Hidroacabamento, que os converte em componentes lubrificantes aceitáveis por hidrogenação

2.5. CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO

A faixa de variação de cada uma das características do óleo básico que permitem identificá-lo é chamada de **especificação**. Denomina-se **análise típica** o conjunto de análises que caracterizam um produto permitindo identificá-lo. Entretanto, CARRETEIRO & BELMIRO (2006) ressaltam que dois produtos que possuem a mesma análise típica podem não ser indicados para a mesma aplicação. Inclusive, podem não ter o mesmo desempenho ou comportamento em uma aplicação. As principais características usadas para compor uma especificação de óleos básicos são: viscosidade, índice de viscosidade, cor, ponto de fulgor e ponto de fluidez. Também ressaltam outras características como, classificação grupo API, resíduo de carbono, número de precipitação, de neutralização, de saponificação e de emulsão, assim como, ponto de anilina, corrosão insolúveis, número de acidez total (do inglês, *Total acidity number*, TAN) e número de basicidade total (do inglês, *Total base number*, TBN), teste do mata-borrão, análise espectrográfica e características de extrema pressão. RAO (2002) diz que os métodos para garantia de qualidade de óleos, combustíveis e lubrificantes envolvem a determinação dessas propriedades físico-químicas.

Os óleos de origem naftênica possuem como principais características, baixo ponto de fluidez, baixo índice de viscosidade e elevado poder de solvência. Essas características permitem a sua utilização na formulação de óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas como, por exemplo, óleos para compressores de refrigeração.

Quando comparados com óleos naftênicos, os óleos de origem parafínica normalmente possuem alto índice de viscosidade, alto ponto de fluidez e baixo poder de solvência. São óleos indicados principalmente para formulação de lubrificantes de motores a combustão, óleos para sistemas hidráulicos e engrenagens, ou seja, são óleos para trabalhos em condições severas (altas temperaturas e altas pressões) (ABADIE, 2002).

2.5.1.Densidade

Densidade é a massa por unidade de volume de material a uma temperatura específica (g/cm^3). **Densidade relativa** (do inglês, *Specific gravity*, SG) é a proporção da massa de um volume de uma substância por a massa do mesmo volume de água e é dependente de duas temperaturas, temperaturas nas quais a massa de amostra e água são medidas. A temperatura standard para a densidade relativa na indústria do petróleo em America do Norte é 60/60°F (15,6/15,6°C) (SPEIGHT, 2006).

A densidade em si não serve para indicar se um óleo precisa ou não ser trocado, mas pode indicar o tipo de contaminação que existe. Para lubrificantes de motores, de maneira geral, pode-se dizer que um aumento da densidade indica presença de insolúveis, água, produtos oxidados ou contaminação por produtos com maior densidade. Já a diminuição da densidade indica presença de gasolina e/ou contaminação por produtos com menor densidade.

2.5.2.Viscosidade

A viscosidade de um óleo básico é uma medida quantitativa da sua resistência a fluir (LYNCH, 2008). A **viscosidade cinemática** é a viscosidade em centipoises dividida pela densidade relativa, e a unidade é *Stoke* (cm^2/sec), embora, centistokes (0,01cSt) seja a mais usada (SPEIGHT, 2006).

A viscosidade é um dos itens mais importantes na especificação de óleos lubrificantes e no controle dos óleos usados. A alteração dos valores deste parâmetro durante a utilização do lubrificante, em relação aos valores especificados, poderá comprometer a lubrificação, causando danos no sistema lubrificado (ROCHA *et al.* 2003).

A viscosidade é afetada principalmente pela natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. Assim na medição da viscosidade de uma substância ou mistura é de fundamental importância garantir e

preservar a natureza físico-química ou composição, mantendo-se o sistema estável. Sabe-se que a viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças na temperatura.

A metodologia para cálculo da viscosidade cinemática está contida na norma ASTM D-445 (2011). ADÃO *et al.* (2005) analisaram um método alternativo para o cálculo da viscosidade. O trabalho utilizou um viscosímetro *Stabinger*, modelo SVM 3000 da empresa ANTON PAAR, que utiliza o método ASTM D-7042 (2011). Os autores constataram, o que era esperado, que não existe diferença significativa entre os valores dos dados de viscosidade cinemática de tubo capilar (ASTM D-445, 2011) e do equipamento automático *Stabinger* (ASTM D-7042, 2011). Com o uso de equipamento o tempo analítico diminuiu de 2,5h para alguns minutos. Isto justifica o uso do viscosímetro *Stabinger* nas análises de viscosidade e índice de viscosidade, realizadas no presente trabalho.

2.5.3. Índice de viscosidade

Vários métodos têm sido desenvolvidos para representar as mudanças da viscosidade com a temperatura nos óleos básicos. O trabalho de DEAN & DAVIS citado por vários autores (ABADIE, 2002; CHANG & ROBINSON, 2006; SPEIGHT, 2006 e LYNCH, 2008) apresenta o procedimento do índice de viscosidade (I.V). Apareceu em 1928, este método, que relaciona viscosidade-temperatura de qualquer óleo básico, se expressa por um simples número, originalmente na escala de 0 a 100, mas atualmente conhecido na faixa de 0 a 200, o que não descarta números negativos, vistos usualmente em produtos extraídos por refinação por solvente (LYNCH, 2008).

O I.V mede a variação da viscosidade em função da variação da temperatura. Quanto menor a variação da viscosidade com a temperatura, maior é o I.V. O índice de viscosidade depende da natureza dos básicos. Por exemplo: os óleos parafínicos têm um maior I.V do que os naftênicos.

2.5.4. Cor

Cor (aparência) e estabilidade são medições da cor e mudam na presença de luz ou calor (CHANG & ROBINSON, 2006). SPEIGHT (2006) define a **estabilidade da cor** como a resistência de um produto do petróleo a mudar de cor devido à luz, calor, envelhecimento, etc. LYNCH (2008) diz que a **aparência** do óleo básico deveria ser “clara e brilhante” sem sedimentos ou névoa.

A cor de um óleo lubrificante não influencia em sua qualidade, mas pode indicar tipo de contaminação. O escurecimento pode indicar produtos oxidados ou contaminação por óleo mais escuro. O clareamento do óleo lubrificante pode ser devido à contaminação por óleo mais claro ou presença de água.

2.5.5. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor (do inglês, *Flash point*) do petróleo ou de um produto de petróleo é a temperatura que faz o produto aquecer em condições específicas para gerar suficiente vapor para formar uma mistura com ar que se inflame momentaneamente por uma chama específica, segundo descreve SPEIGHT (2006) baseado nas normas ASTM D-92 e ASTM D-93 atualizadas em 2005 e 2011 respectivamente. Os óleos básicos naftênicos têm ponto de fulgor mais baixo do que os óleos parafínicos de viscosidade equivalente.

2.5.6. Ponto de fluidez

Por definição o ponto de fluidez (do inglês, *Pour point*) é a temperatura mínima na qual o óleo se move ou flui quando é resfriado, sem distúrbios e baixo condições definidas pela norma ASTM D-97 (SPEIGHT, 2006). Para óleos básicos parafínicos, os valores de ponto de fluidez estão usualmente na faixa de -12 a -15°C e são determinados pela operação da unidade de desparafinação (LYNCH, 2008).

2.6. CLASSIFICAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO

Os óleos básicos são classificados em dois tipos – naftênicos e parafínicos – dependendo do tipo de cru de onde se derivam. Os petróleos de origem naftênico são caracterizados pela ausência de parafinas ou possuem níveis muito baixos de parafinas o que faz da composição deles cicloparafínica e aromática, portanto, as frações de lubrificantes naftênicos são geralmente líquidas a baixas temperaturas sem serem ainda desparafinizadas. Os petróleos de origem parafínico contêm parafinas, constituindo se majoritariamente de *n*- e *iso*-parafinas com altos pontos de fusão (LYNCH, 2008).

As refinarias produzem os óleos básicos de diferentes especificações que são vendidos às empresas fabricantes de lubrificantes acabados (ABADIE, 2002). Sendo os óleos básicos componentes na fabricação de lubrificantes, é necessário padronizá-los de modo a tornar as misturas constantes, em termos de concentração, e os produtos uniformes ao longo do tempo, em termos de aparência e características.

Para permitir que os diferentes grupos de óleos básicos possam ser comparáveis comercialmente e substituíveis no processo de produção de lubrificantes, é mostrada na tabela 2.7 a classificação dos óleos básicos em grupos que levam em consideração as propriedades: índice de viscosidade (I.V), percentual de saturados e teor de enxofre.

Tabela 2.7 Classificação dos óleos básicos em grupos de acordo com o instituto americano de petróleo. Classificação que levam em consideração o teor de enxofre e saturados, assim com, a propriedades de I.V

DEFINIÇÃO DAS CATEGORIAS API I a V PARA ÓLEOS BÁSICOS					
GRUPO	DESCRIÇÃO	ENXOFRE, % MASSA		SATURADOS, % MASSA	I.V
I	(Convencional, Extração com solvente) *	>0,03	e/ou	<90	≥80 a <120
II	(Hidroprocessamento) *	≤0,03	e	≥90	≥80 a <120
II+		≤0,03	e	≥90	≥110 a <119
III	(Hidroprocessamento severo) *	≤0,03	e	≥90	≥120
III+		≤0,03	e	>90	≥130<150
IV	Polialfaoleofinas (PAO)	---		---	---
V	Todos os óleos básicos não incluídos nos grupos I, II, III ou IV (e.x. naftênicos e sintéticos não POA's, esters, PAG alkylaromatics, etc.)				

Fonte: The American Petroleum Institute, Publication 1509. With permission *apud* (LYNCH, 2008)

* comentários em parêntesis não estão inclusos na definição original API

Todos os óleos básicos que vem da refinação ou extração por solvente se classificam no grupo API tipo I a menos que houvessem sido acompanhados por hidrotreatamento severo (LYNCH, 2008).

De acordo com a viscosidade, os óleos básicos podem ser classificados em leves, médios e pesados. São preparados com uma significativa faixa de viscosidade para que os fabricantes de lubrificantes acabados possam ter variedade de escolha. A viscosidade medida é a **cinemática**. A viscosidade cinemática se mostra importante e útil, uma vez que engloba duas propriedades importantes do fluido: a viscosidade dinâmica, que define a resistência do fluido em escoar ou cisalhar e a densidade ou massa específica, que define o potencial piezométrico de escoamento (ADÃO *et al.* 2005).

A tabela 2.8 mostra as faixas de viscosidades de óleos básicos produzidos na refinaria de Duque de Caxias (REDUC), Brasil

Tabela 2.8 Faixas de viscosidades de óleos básicos produzidos REDUC/PETROBRAS

BÁSICO	VIS. (SSU)* A 37,8°C	VIS. (cSt)** A 37,8°C	VIS. (SSU) A 98,9°C	VIS. (cSt) A 98,9°C
Spindle Leve	55/60	09 – 10	35	2
Spindle	70/75	13 – 15	38	4
Neutro Leve	140/160	30 – 35	43	6
Neutro Médio	320/350	70 – 75	54	9
Neutro Pesado	400/460	87 – 100	64	11
Bright Stock***	2400	520	140/160	30 – 35
Cilindro Leve	-	-	185/210	40 – 45
Cilindro Pesado	-	-	240/270	52 - 58

Fonte: CARRETEIRO & MOURA (1998) *apud* SANTOS (2005)

* VIS.SSU – Viscosidade em *Segundos saybolt universal*;

** VIS.cSt – Viscosidade em *centistokes* (mm²/s)

*** *Bright stock* – Óleo básico brilhante

Reservas de óleos básicos parafínicos e naftênicos (cicloparafínico) podem ser utilizadas para a formulação de óleos lubrificantes, cada um com características favoráveis para uso particular. Óleos parafínicos são geralmente preferidos pelo poder de lubrificação superior e resistência à oxidação. Por outro lado, quando comparados com os óleos parafínicos, os óleos naftênicos, têm pontos de fluidez inferiores, ou seja, mantêm as características de fluxo em pontos de fluidez menores (Tabela 2.9, calculada por HOCKING (2006) dos dados de GILLESPIE *et al.* (1978)) e são melhores

solventes, características que são mais importantes para aplicações como transferência de calor, trabalho com metais e fluidos hidráulicos resistentes ao fogo (HOCKING, 2006).

Tabela 2.9 Comparação das propriedades de óleo básico

	PARAFÍNICO	NAFTÊNICO
Densidade (g/mL)	0,887	0,905
Ponto de fluidez (°C)	7	-29
Ponto de fulgor (°C)	246	224
Viscosidade (cSt)		
38°C	107	120
100°C	11,3	10,0
I.V	100	57

Fonte: GILLESPIE *et al.* (1978) *apud* HOCKING (2006)

O I.V permite indicar a natureza dos óleos básicos, conforme mostrado na tabela 2.10, e de maneira geral se a modificação no lubrificante usado é devida da adição (reposição) de óleos de I.V diferentes e/ou ao cisalhamento ou devido à ação do aditivo

Tabela 2.10 Índice de viscosidade e tipo de produto

ÍNDICE DE VISCOSIDADE	TIPO DE PRODUTO
Menor que 10	Aromático
10 a 50	Naftênico
50 a 80	Misto
Maior que 80	Parafínico

Fonte: SANTOS (2005)

2.7. CONCLUSÃO

Neste capítulo foi apresentado um breve panorama do petróleo, incluindo sua composição, constituição e classificação. A fração de asfaltenos foi especialmente revisada, por serem eles material de pesquisa visando a produção de estruturas de carbono. Quatro técnicas de análise de asfaltenos foram descritas fazendo ênfase na cromatografia de permeação em gel. Também foi realizada uma descrição do processo de destilação molecular como processo não convencional de tratamento de resíduos de vácuo, uma vez que o destilado e o resíduo proveniente desta destilação foi o material

precursor usado neste trabalho. Finalmente, foi realizada uma descrição sucinta dos processos de produção de óleos básicos e óleos lubrificantes, bem como as propriedades, índice de viscosidade, viscosidade e densidade, visando classificá-los de acordo com as tabelas 2.7 e 2.9.

É importante ressaltar que toda a informação exposta neste capítulo suporta teoricamente o principal objetivo deste trabalho que é a valoração dos produtos (destilado e resíduo) da DM obtidos a partir do resíduo proveniente da unidade de destilação a vácuo. Como vai ser apresentado nos seguintes capítulos, neste trabalho foram obtidos asfaltos a partir de resíduo ultrapesado da DM e óleos básicos a partir do destilado da DM de petróleo por meio de extração com solventes.

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

Este materiais capítulo tem como objetivo a apresentação das matérias-primas e a descrição das metodologias e procedimentos utilizados no desenvolvimento das atividades deste trabalho.

3.1. REAGENTES

- *n*-Heptano: C_7H_{16} Reagente de grau analítico. Líquido incolor com ponto de ebulição $98^\circ C$ e ponto de fulgor $-1^\circ C$, o que significou manuseio cuidadoso. Na etapa de refluxo e filtrado foram seguidas as recomendações de uso em ambiente ventilado e afastado fontes de ignição.
- Tolueno: $C_6H_5CH_3$ Reagente de grau analítico. Líquido incolor com ponto de ebulição $110,6^\circ C$ e ponto de fulgor $4^\circ C$, altamente inflamável, nocivo, nocivo pela inalação, pode causar lesões pulmonares, se for ingerido. Lugar de trabalho completamente ventilado e uso de capela de exaustão.
- Furfural: $C_5H_4O_2$ Ponto de ebulição $161,8^\circ C$ e ponto de fulgor $60^\circ C$. Usar luvas, botas e roupas de borracha butílica ou neoprene e, máscara de respiração autônoma devido aos vapores irritantes quando aquecido.
- Metil isobutil cetona: $C_6H_{12}O$ Ponto de ebulição $116,5^\circ C$ e ponto de fulgor $15,85^\circ C$. Líquido incolor, de odor agradável característico, miscível em todas as proporções com solventes orgânicos, óleos vegetais e minerais, sendo pouco solúvel em água.
- Tetrahidrofurano: C_4H_8O Ponto de ebulição de $66^\circ C$ e ponto de fulgor $-14^\circ C$. Líquido incolor, fase móvel para todas as análises de cromatografia de permeação em gel.

3.2. MATÉRIA-PRIMA

As matérias-primas utilizadas nesta dissertação são provenientes de SANTOS (2005), onde as diferentes frações pesadas de petróleo (resíduos da destilação a vácuo) fornecidas pelo CEMPES, foram submetidas a DM de filme descendente sob as seguintes condições de processo, a vazão de alimentação e a pressão de operação foram de 500mL/h e 0,001mmHg respectivamente.

Duas correntes de processo foram obtidas: a de destilado e a de concentrado (resíduo), sendo considerados produtos ultrapesados que podem ser valorados, atendendo o objetivo principal desta dissertação. Convém salientar que cada uma destas correntes gerou cinco diferentes frações, correspondentes a cinco diferentes temperaturas, porém nem todas foram aqui analisadas.

Alguns destes produtos foram selecionados como matérias-primas para esta dissertação (Tabela 3.1), as correntes utilizadas foram as de temperatura do evaporador (T_{DM}) de 280°C e 340°C. É válido ressaltar que essas temperaturas correspondem a temperaturas atmosféricas equivalentes (TAE) de 650°C e 720°C respectivamente, justificando assim o nome adotado de “ultrapesado”.

Tabela 3.1 Matérias-primas utilizadas na separação de asfaltenos a partir de resíduo ultrapesado e no processo de desaromatização e desparafinação de óleo destilado da destilação molecular

RESÍDUO DE VÁCUO (CENPES/PETROBRAS)		RESÍDUO DM (SANTOS, 2005)		CORRENTE ANALISADA NESTA DISSERTAÇÃO	SIGLAS UTILIZADAS NAS ANALISES
Tipo de Petróleo (Nome Fantasia)	T (°C+)	T_{DM} (°C)	TAE (°C)		
Alfa	420	340	720	Destilado (DDM)	ODDM I***
		280	650	Resíduo (RDM)	“B”*, “C”**
Gama	545	340	720	Resíduo (RDM)	“A”*
		280	650	Destilado (DDM)	ODDM II***
Alfa	565	340	720	Destilado (DDM)	ODDM III***
Omega	560	340	720	Destilado (DDM)	ODDM IV***

* Produção de asfaltenos: Asfaleno “B” e “A” (Separados do RDM T_{DM} =280 e 340°C com *n*-heptano e tolueno)

** Produção de asfaltenos: Asfaleno + maltenos (“C”) (Separado do RDM T_{DM} =280°C com *n*-heptano)

*** Produção de óleo básico: Óleos destilado da destilação molecular: I; II; III e IV fazem referencia ao tipo de petróleo

As amostras que foram utilizadas nessa dissertação como matéria-prima para obtenção de asfaltenos são as provenientes da corrente de RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ e RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$, partindo do resíduo GAMA 545°C^{+} . Essa escolha foi devido às características destes resíduos (massa molar, teor de asfaltenos, análise elementar, razão H/C dentre outras), mostrando a complexidade das cadeias presentes e o potencial de aplicação como matéria-prima para este projeto que visa valorar petróleos pesados.

Já os destilados obtidos na DM foram utilizados na obtenção dos óleos básicos, utilizando frações de ODDM do petróleo processado à temperatura máxima, $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$, partindo do resíduo ALFA 420°C^{+} e 565°C^{+} , GAMA 545°C^{+} e OMEGA 560°C^{+} .

3.3. OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS

Dois tipos de matérias primas foram utilizadas na separação dos asfaltenos. No caso da amostra “A” foi usado resíduo da DM obtido a $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ partindo do resíduo GAMA 545°C^{+} . Para a obtenção das amostras “B” e “C” foi usado resíduo da DM obtido a $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ partindo do resíduo GAMA 545°C^{+} .

Todas as amostras de asfaltenos foram precipitadas segundo a norma ASTM D-3279 (2007) que define asfalteno como a fração insolúvel em *n*-heptano. A amostra “C” foi separada por essa norma. Para extração dos asfaltenos “A” e “B”, foi aplicada uma adaptação da norma ASTM D-6560 (2005), que descreve a metodologia para quantificação destas frações pesadas em petróleo. Este ensaio é padronizado pelo *Institute of Petroleum (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products*, v.1, IP-143/04).

3.3.1. Separação dos asfaltenos

Realizou-se a precipitação dos insolúveis em *n*-heptano das amostras de resíduo ultrapesado de petróleo provenientes da DM de acordo com o método descrito na norma ASTM D-3279 (2007) que usa *n*-heptano como solvente e define o conteúdo de asfaltenos como “*aqueles componentes não solúveis em n-heptano*”.

Os asfaltenos foram separados pela adição em excesso de solvente (400mL) para cada tipo de resíduo ultrapesado de petróleo usado neste estudo. A proporção de resíduo/solvente utilizada foi de 1:40, ou seja, 10±0,2g de resíduo de petróleo foram dissolvidos em 400mL de solvente para cada teste. As misturas foram aquecidas durante 1 ½ horas em refluxo e, em seguida colocadas em repouso a temperatura ambiente (no escuro por 24h). Após isso, a mistura foi então filtrada a vácuo usando membrana de papel filtro com porosidade 3µm (mícron) e diâmetro 12,5cm, em seguida o filtrado foi lavado com mais solvente. No caso da amostra “C”, essa membrana foi seca em estufa a aproximadamente 105°C durante 15min (ASTM D-3279, 2007). Após ser levada à temperatura ambiente no dessecador, a membrana foi pesada determinando assim a porcentagem em massa de insolúveis em *n*-heptano obtidos segundo equação 3.1.

$$NHI = 100(M/G) \quad \text{(Equação 3.1)}$$

na qual:

$NHI = n\text{-Heptano insolúveis, \% } m/m$

$M = \text{massa de asfaltenos, em g}$

$G = \text{massa da amostra inicial, em g}$

A figura 3.1 apresenta de modo geral o procedimento de obtenção das amostras de asfaltenos (“A”, “B” e “C”) utilizado nesta dissertação, inclui a alimentação (resíduo da destilação a vácuo, RV) do destilador molecular de filme descendente, as duas correntes usadas como matéria-prima (RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ e RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$), os solventes e os métodos utilizados em cada etapa de separação.

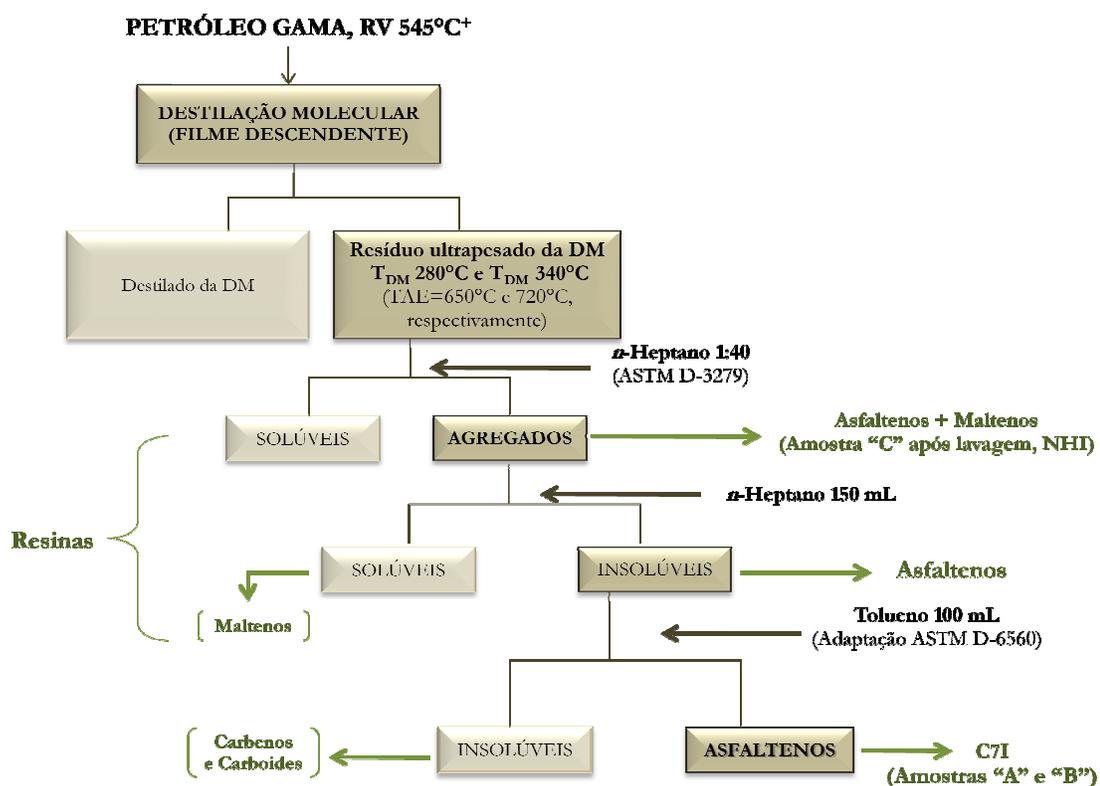


Figura 3.1 Diagrama do procedimento utilizado para separação de asfaltenos

A figura 3.2 apresenta as fotos da etapa de lavagem do filtrado, a coloração do solvente no *Soxhlet* indica que ainda tem resinas que devem ser extraídas do precipitado com *n*-heptano em excesso (refluxo).

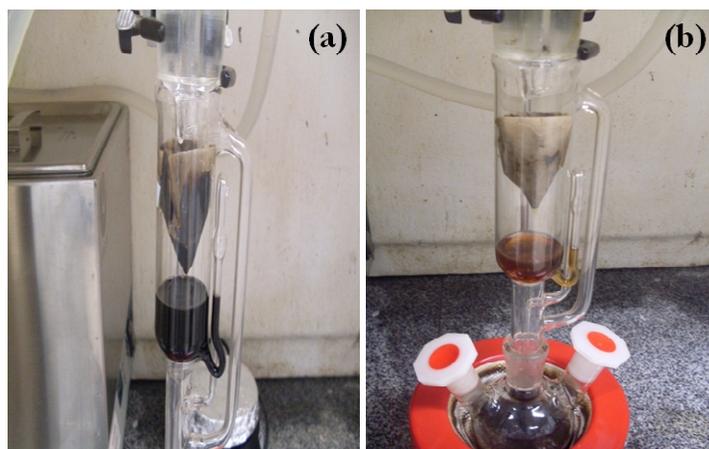


Figura 3.2 Lavagem do precipitado com excesso de *n*-heptano em refluxo, (a) primeira lavagem, (b) após uma hora de refluxo com *n*-heptano

3.3.2. Obtendo a fração de asfalto

Partindo dos insolúveis em *n*-heptano, separados do RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ e RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ foi feita outra separação com tolueno; o procedimento para obter as frações dos asfaltos é reportado na literatura (TOJIMA *et al.* 1998; ASTM D-6560, 2005), e segundo vários autores depois da separação com tolueno obtemos asfaltos livres de maltenos, resinas, carbenos e carboides.

Nesta etapa a membrana de papel filtro contendo o material insolúvel em *n*-heptano (asfaltos, carbenos e carboides e, alguns maltenos e resinas), foi colocada no extrator *Soxhlet* como apresentado na figura 3.2, com 150mL de *n*-heptano e refluxo com velocidade de 2 a 4 gotas por segundo durante 2h até obter gotas da cor do solvente (esta segunda passagem de solvente é para purificar os asfaltos *insolúveis em n-heptano* removendo os maltenos e resinas *solúveis em n-heptano* não separados na filtração). Após isso, substituiu-se o solvente por 100mL de tolueno e o sistema volta a ser aquecido em refluxo até dissolução total dos asfaltos contidos no papel, ou seja, até obter gotas da cor do solvente (Figura 3.3). Os **asfaltos livres de maltenos, carbenos e carboides**, ficam em solução com o tolueno.



Figura 3.3 Extração *Soxhlet* dos asfaltos utilizando tolueno como solvente. Depois de 2h o solvente foi ficando incolor

O solvente foi recuperado por rotoevaporação. O balão contendo asfaltenos foi seco na estufa a aproximadamente 105°C por 30min segundo a norma ASTM D-6560 (2005) e colocado em repouso a temperatura ambiente no dessecador durante 20 a 30min. O balão foi pesado e segundo a norma calculou-se o teor de asfaltenos (Equação 3.2) da fração RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ e RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$, amostras de asfaltenos “B” e “A” respectivamente, as mesmas foram então coletadas e guardadas para posterior análise e caracterização.

$$A = 100(M/G) \quad (\text{Equação 3.2})$$

na qual:

A = Teor de asfaltenos, (% m/m)

M = massa de asfaltenos, (g)

G = massa da amostra inicial, (g)

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

Neste item serão descritas as técnicas analíticas que foram utilizadas para caracterização dos asfaltenos. A massa molar média e a distribuição da massa molar média foram analisadas por cromatografia de permeação em gel (do inglês, *Gel permeation chromatography*, GPC). O espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *Dynamic Light Scattering*, DLS) foi a técnica utilizada na medição de tamanho de partícula, bem como, a evolução da agregação das moléculas com o tempo (em solução). Além disso, os grupos funcionais das amostras de asfaltenos foram identificados através dos diversos modos vibracionais das ligações químicas presentes nas amostras pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR). A morfologia da superfície, a microestrutura e composição elementar dos asfaltenos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

3.4.1. Cromatografia de permeação em gel

A massa molar média, a distribuição de massa molar média, assim como a análise qualitativa do método de separação de asfaltenos foram realizadas com ajuda do sistema cromatográfico marca VISCOTEK TDAMax™ modelo 302 (conjunto tetra detector; IR/UV/Viscosímetro/espalhamento de luz estático, LALS e RALS) e o VISCOTEK GPCmax™ modelo VE2001 (modulo integrado de; auto-amostrador/bomba/desgaseificador). O equipamento é controlado pelo software *OmniSEC 4,5* e o sistema está Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado da Faculdade de Engenharia Química na Universidade Estadual de Campinas (LOPCA/FEQ/UNICAMP).

Diversos autores investigaram condições de trabalho variadas para a caracterização dos asfaltenos por GPC (ISACSSON & ZENG, 1997; LUCENA *et al.* 2004; ISLAS-FLORES *et al.* 2006; YASAR *et al.* 2007; ASHOORI *et al.* 2010), sendo que alguns deles mudaram a fase móvel (Tetrahidrofurano (THF) ou clorofórmio) e, também usaram filtros (Millipore Corp.) com diferentes tamanhos de poro, desde 2 a 4,5µm. Utilizaram volumes de injeção e fluxo desde 20 a 150µl e desde 0,1 a 1mL/min respectivamente. Os estudos foram desenvolvidos com diversos arranjos de colunas de gel.

A complexidade das análises de GPC não está no uso do equipamento em si, mas sim no desenvolvimento do método de análise adequado, ou seja, definição da fase móvel ideal, do fluxo da amostra, da concentração da amostra, do volume de injeção, do tempo de análise, da escolha das colunas, buscando obter resultados confiáveis e que possam ser reproduzidos.

3.4.1.1. Desenvolvimento do método para análise de petróleo e asfaltenos

Os métodos usados para testes preliminares e teste final têm como fase móvel THF grau HPLC, a temperatura do forno onde ficam os detectores foi de 40°C e as colunas utilizadas, do tipo GPC/SEC orgânicas, com tamanho de partícula do recheio de 5µm. Todas as amostras foram dissolvidas em THF e filtradas através de membranas 0,45µm (*Millipore Corp.*). A seguir se apresentam os arranjos de colunas, tipos de calibração e padrões usados, dos três testes preliminares e do método final.

3.4.1.1.1. Métodos utilizados nos testes preliminares

O método usado no **primeiro teste preliminar** utilizou duas colunas em série, sendo uma coluna oligomérica 100-3k marca PHENOMENEX e uma coluna LMW (>20K) marca VISCOTEK, fluxo de 0,3mL/min, volume de injeção de 20µL, comprimento de onda do UV de 400nm, tempo de corrida de 80 minutos para cada amostra (Figura 3.2). A calibração do equipamento foi “*Triple detector*” (detectores IR, viscosimétrico e espalhamento de luz) utilizando dois padrões de poliestireno (PS) de massa molar conhecida, 99K e 280K Da. Foram analisadas amostras de asfaltenos nas seguintes concentrações: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5mg/mL.

Tabela 3.2 Método e conjunto de colunas utilizado no **primeiro teste preliminar**, para a análise dos asfaltenos por GPC/SEC

TESTE PRELIMINAR 1	ARRANJO DE COLUNAS	FAIXA DE MASSA MOLAR (Da)	FLUXO (mL/min)	VOL. INJEÇÃO (µL)	λ UV (nm)	T DE RETENÇÃO (min)	CALIBRAÇÃO GPC
“Qualitativo”	VISCOTEK (LMW)* PHENOGE ^{LM} ™** 50Å	>20K 100-3K	0,3	20	400	80	“Triple detector” (2 Padrões; PS99K e PS280K)

* LMW: Baixa massa molar (do inglês, *Low molecular weight*)

** Phenogel^{LM}™: Coluna não-aquosa de exclusão de tamanho para GPC da marca PHENOMENEX

A tabela 3.3 apresenta o método utilizado para as análises no **segundo teste preliminar**. Nesta etapa, três colunas PHENOGE^{LM}™ GPC/SEC em série da marca PHENOMENEX, sendo o tamanho de poro das partículas da primeira coluna de 100Å, seguida de duas de 50Å (Tabela 3.3), fluxo de 0,8mL/min, volume de injeção das amostras de 20µL, o comprimento de onda para o detector UV de 340nm, tempo de retenção de 40 minutos para cada amostra. A curva de calibração foi feita da mesma maneira descrita no primeiro teste preliminar.

Tabela 3.3 Método e conjunto de colunas utilizado no **segundo teste preliminar**, para a análise dos asfaltenos por GPC/SEC

TESTE PRELIMINAR 2	ARRANJO DE COLUNAS	FAIXA DE MASSA MOLAR (Da)	FLUXO (mL/min)	VOL. INJEÇÃO (µL)	λ UV (nm)	T DE RETENÇÃO (min)	CALIBRAÇÃO GPC
“Qualitativo”	PHENOGEL™ 100Å	500-6K	0,8	20	340	40	“Triple detector” (2 Padrões; PS99K e PS280K)
	PHENOGEL™ 50Å	100-3K					
	PHENOGEL™ 50Å	100-3K					

O **terceiro teste preliminar** utilizou colunas novas todas da marca PHENOMENEX. O arranjo de colunas utilizado foi do tipo orgânico “PHENOGEL GPC/SEC *columns*”, instalando em série uma pré-coluna tipo “*Guard Column*” com a única função de proteger as duas colunas analíticas da tabela 3.4 durante a rotina de análises. A pré-coluna tem 50mm de comprimento e 7,8mm de diâmetro interno e a camada do recheio é tipo “*Linear/Mixed*”, cada coluna analítica tem 300mm de comprimento e 7,8mm de diâmetro interno, a primeira com tamanho de poro de 100Å apropriado para uma faixa de massa molar 500 – 6K Da., e a segunda com tamanho de poro de 50Å apropriado na faixa de 100 – 3K Da (Tabela 3.4).

O método do teste preliminar 3 está descrito na tabela 3.4, mudando o arranjo de colunas o fluxo, o volume de injeção, tempo de retenção e o método de calibração. A curva de calibração convencional foi feita com os seguintes padrões de PS de diversas massas molares numéricas (Mn), PS580; PS1300; PS2497; PS5460; PS8664; PS12347; PS16953; PS28500; PS99448 e PS273733. O detector utilizado para a montagem da curva de calibração e o método, mesmo na avaliação dos resultados foi o UV.

Tabela 3.4 Método e conjunto de colunas utilizado no **terceiro teste preliminar**, para a análise dos asfaltenos por GPC/SEC

TESTE PRELIMINAR 3	ARRANJO DE COLUNAS	FAIXA DE MASSA MOLAR (Da)	FLUXO (mL/min)	VOL. INJEÇÃO (µL)	λ UV (nm)	T DE RETENÇÃO (min)	CALIBRAÇÃO GPC
Análise “Quantitativa”	PHENOGEL™ Pré-coluna	Linear/ Mixed	0,7	100	340	65	“Convencional” (10 padrões PS)
	PHENOGEL™ 100Å	500-6K					
	PHENOGEL™ 50Å	100-3K					

3.4.1.2. Método final para análise de petróleo e asfaltenos

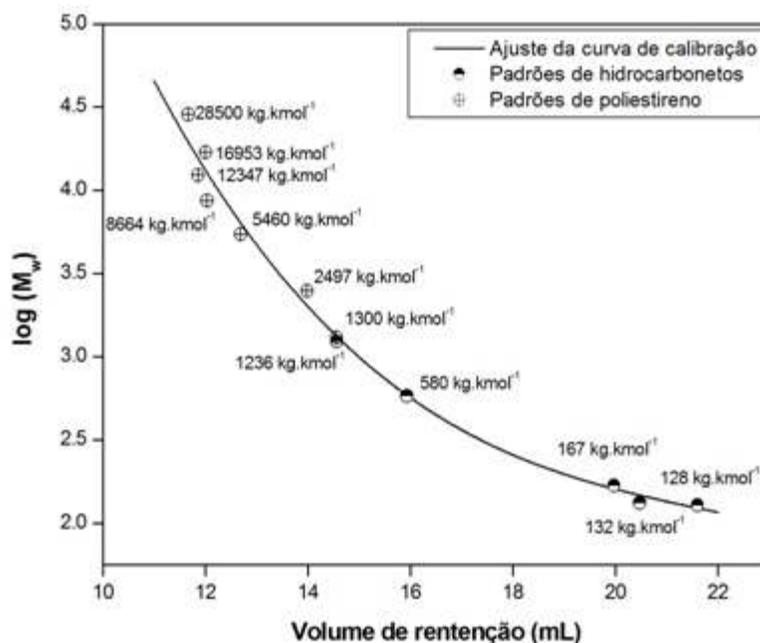
O método desenvolvido para a análise definitiva (tabela 3.5) foi levemente modificado em relação ao teste preliminar 3. O forno foi mantido a 40°C, fluxo de 0,7mL/min, comprimento de onda do detector UV de 340nm, tempo de corrida de 65 minutos e o volume de injeção mudou novamente para 20µL. A fase móvel foi THF e todas as amostras foram dissolvidas em THF e filtradas através de membrana de 0,45µm (Millipore Corp.). O arranjo de colunas foi o mesmo do teste preliminar 3.

Tabela 3.5 Método e conjunto de colunas utilizado no teste final, para a análise dos asfaltenos por GPC/SEC

TESTE FINAL	ARRANJO DE COLUNAS	FAIXA DE MASSA MOLAR (Da)	FLUXO (mL/min)	VOL. INJEÇÃO (µL)	λ UV (nm)	T DE RETENÇÃO (min)	CALIBRAÇÃO GPC
Análise “Quantitativa”	PHENOGEL™ Pré-coluna	Linear/ Mixed	0,7	20	340	65	“Convencional” (8 padrões PS e Hidrocarbonetos) (TOVAR, 2011)
	PHENOGEL™ 100Å	500-6K					
	PHENOGEL™ 50Å	100-3K					

As análises do teste final nesta dissertação utilizam a curva de calibração mista desenvolvida por TOVAR (2011). Os detectores utilizados para a determinação da distribuição de massa molar foram calibrados numa curva de massa molar *vs* volume de retenção usando os seguintes padrões de poliestireno (PS 580, PS1300, PS2497, PS5460, PS8664, PS12347, PS16953 e PS28500) e padrões de hidrocarbonetos (naftaleno, tetralina, carbazol, heptamolibdato de amônio). A figura 3.4 mostra a curva de calibração de Log (M_w), contra o volume de retenção para esses compostos utilizando THF como fase móvel. Esta curva foi ajustada utilizando uma equação cúbica (Equação 3.3), com um coeficiente de regressão quadrático (R²) de 0,98.

$$\log(M_w) = 18.568 - 2.120V_p + 0.093V_p^2 - 1.410 \times 10^{-3}V_p^3 \quad \text{Equação (3.3)}$$



Fonte: TOVAR (2011)

Figura 3.4 Curva de calibração convencional do GPC/SEC, utilizando padrões de PS e hidrocarbonetos

3.4.2. Espalhamento de luz dinâmico

A técnica de espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *Dynamic light scattering*, DLS) foi utilizada para avaliar a variação de tamanho das macromoléculas e quantificar a evolução da agregação das moléculas com o tempo. O sistema de análise utilizado foi o modelo 802DLS da marca VISCOTEK, os dados são analisados pelo software *OmniSIZE*. A amostra de asfalto foi diluída em THF a 0,1mg/mL (o valor foi escolhido após ensaios de concentração) e filtrada através de uma membrana de 0,45 μ m (Millipore Corp.). A mesma amostra foi dividida em três, sendo a primeira amostra analisada logo após a dissolução, a segunda após 3h e uma última análise após 5h da dissolução para avaliar a formação dos agregados de asfaltos.

3.4.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Nas análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR) foi utilizado um equipamento da BOMEM modelo MB-102 e os dados foram obtidos com o auxílio do programa *Spectra Calc*. As condições das análises são: Transmittância; número de varreduras (*scans*) = 16; resolução = 4cm⁻¹; região = 4000 - 300cm⁻¹. Essas análises foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (CAQI/IQSC/USP).

Este espectrofotômetro permite a análise de amostras na forma de pó, filmes, líquidos e gases. Para cada tipo de material existem técnicas específicas de preparo de amostras, acessórios e ou celas apropriadas para se efetuar as análises. As amostras de asfaltos foram secas em estufa a uma temperatura de 60°C por aproximadamente 24 horas. Depois de seca, parte dela foi levada para trituração na presença de brometo de potássio (KBr) para a confecção de pastilhas (1mg de amostra para 100mg de KBr) e posterior análise no equipamento de infravermelho (PANTOJA, 1998).

3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Para preparar as amostras de asfaltenos obtidos primeiramente estas foram secas em estufa e uma pequena quantidade foi então colocada sobre um porta-amostra “*stub*” previamente preparado com fita de carbono. Após este procedimento estas amostras foram levadas para a metalização com ouro (20nm).

A morfologia da superfície, a microestrutura e composição elementar dos agregados de asfaltenos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) no microscópio LEO/LEICA-ZEISS modelo 440i acoplado a um analisador OXFORD modelo 7060. O equipamento possui imagem digital com aumento de 5 vezes a 300.000 vezes, com os detectores: Elétrons secundários (do inglês, *Secondary electrons*, SE), retro-espalhamento de elétrons (do inglês, *Back-scattered electrons*, BSE) e SCM (do inglês, *Specimen current measurements*). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP.

A MEV foi usada para determinar a estrutura e morfologia dos asfaltenos e das estruturas de carbono obtidas nas sínteses. Pela técnica de EDX foi possível fazer uma análise da composição química dos produtos da reação para determinar os elementos químicos presentes nas estruturas de carbono e também nos asfaltenos.

3.5. PRODUÇÃO DE ÓLEO BÁSICO

Partindo da corrente de óleo destilado da destilação molecular (ODDM) foi realizada, a desaromatização a furfural (FF) e desparafinação a metil isobutil cetona (MIBC) do óleo em uma montagem experimental de bancada operada à pressão atmosférica e temperaturas de -7 a 80°C. O gasto energético envolvido nesse processo se resumiu ao aquecimento e resfriamento do reator e do sistema de agitação magnético. Apesar da simplicidade do processo em escala de bancada, é uma representação, do processo de refino para produção de óleos lubrificantes que vem sendo realizado na indústria, pelas etapas de extração de óleos básicos residuais (desaromatização e desparafinação).

O reator (célula de vidro) utilizado no processo foi desenhado considerando a quantidade limitante de amostra. A figura 3.5 apresenta o reator que consiste de um vaso cilíndrico com uma única boca de alimentação e descarga, de diâmetro interno de 30mm; o volume útil da câmara interna do vaso é de 100mL, recoberta por jaqueta dotada de uma entrada e uma saída onde água foi o fluido do sistema de aquecimento e resfriamento. O conteúdo da câmara foi agitado por agitação magnética. Neste reator foram realizados tanto os ensaios de desaromatização quanto de desparafinação.



Figura 3.5 Reator (Célula de vidro) utilizado nos ensaios de desaromatização a furfural e desparafinação a metil isobutil cetona. Etapa de cristalização de parafinas, resfriamento a -7°C

As siglas usadas nesta dissertação para referir-se a, amostras e produtos, são apresentadas na tabela 3.6. Lembrando que o nome fantasia para cada tipo de petróleo foi dado por SANTOS (2005).

Tabela 3.6 Siglas das matérias-primas utilizadas no processo de produção de óleo básico e dos produtos do processo de desaromatização e desparafinação de óleo destilado da destilação molecular

RESÍDUO DE VÁCUO (CEMPES/PETROBRAS)		RESÍDUO DM (SANTOS, 2005)		SIGLAS UTILIZADAS		
Tipo de Petróleo (Nome Fantasia)	T (°C ⁺)	T _{DM} (°C)	TAE (°C)	Matéria-prima	Óleo desaromatizado	Óleo desaromatizado e desparafinado
Alfa	420	340	720	ODDM I*	ODDM_DA I**	ODDM_DA_DP I***
Gama	545	340	720	ODDM II*	ODDM_DA II**	ODDM_DA_DP II***
Alfa	565	340	720	ODDM III*	ODDM_DA III**	ODDM_DA_DP III***
Omega	560	340	720	ODDM IV*	ODDM_DA IV**	ODDM_DA_DP IV***

* Óleo destilado da destilação molecular: I; II; III e IV fazem referencia ao tipo de petróleo

** Óleo destilado da destilação molecular, desaromatizado

*** Óleo destilado da destilação molecular, desaromatizado e desparafinado

A figura 3.6 apresenta as etapas do processo de obtenção de óleo básico em escala bancada realizado no LOPCA/FEQ/UNICAMP.

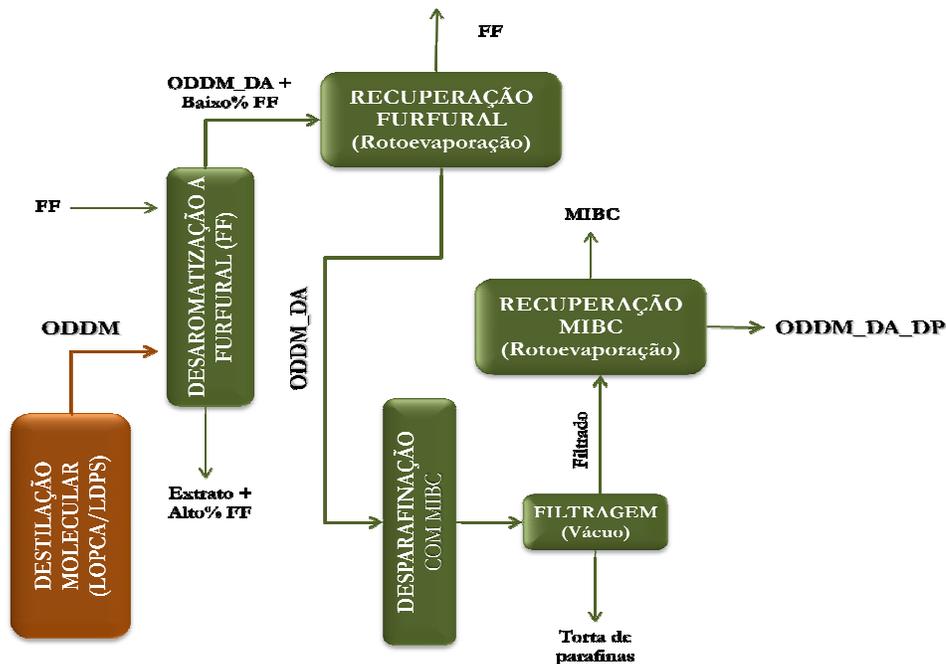


Figura 3.6 Diagrama do processo realizado para a obtenção de óleo básico no LOPCA/FEQ/UNICAMP

3.5.1. Desaromatização a furfural do óleo destilado da destilação molecular

A amostra ODDM foi pré-aquecida a 60°C e alimentada no reator com a mesma temperatura de 60°C, controlada por banho ultratermoestabilizado marca MARCONI modelo MA-184. Após isso, o furfural foi injetado no topo, sendo que a relação em volume de óleo/solvente foi de 6:4. A câmara dentro do reator foi desaerada, para evitar a possível formação de compostos ácidos de alto poder corrosivo. O sistema foi mantido em agitação magnética para melhorar o contato entre o furfural e o ODDM, a temperatura permaneceu constante por 2h e em seguida repouso por mais 30min. Pelo contato entre o óleo e o furfural, surgem duas fases que foram separadas usando funil de separação. Pelo topo, sai a fase refinado, de menor densidade, constituída majoritariamente de óleo desaromatizado e uma parte de furfural. No fundo do funil, sai a fase extrato, de maior densidade, constituída majoritariamente de furfural e o restante é resíduo aromático. Na tabela 3.4 são mostradas as variáveis operacionais utilizadas na extração com furfural.

Tabela 3.4 Variáveis operacionais utilizadas na extração com furfural

AMOSTRA	T _{EXTRAÇÃO} (°C)	ÓLEO/FF (Vol)	t _{EXTRAÇÃO} (h)	t _{REPOUSO} (min)	t _{SEPARAÇÃO} (h)	
ODDM I	#1	70	25/16	2	30	24
		60	25/16	+1,5	+30	+24
	#2	70	25/16	2	30	24
ODDM II	#1	80	25/16	2	30	24
	#2	85	25/25	2	30	24
ODDM III	#1	80	25/16	2	30	24
ODDM IV	#1	80	25/16	2	30	24

T_{EXTRAÇÃO}: Temperatura de extração

t_{EXTRAÇÃO}: Tempo de extração

t_{REPOUSO}: Tempo de repouso no reator, sem agitação

t_{SEPARAÇÃO}: Tempo de separação, no funil de separação, temperatura ambiente

#1,#2 Ensaio #1 e/ou #2 da mesma amostra ODDM

A recuperação do solvente do refinado foi realizada por evaporação onde o refinado que sai do funil vai para o sistema de rotoevaporação, com temperatura de aproximadamente 150°C e pressão de -400mmHg, sendo que quase todo o furfural é evaporado.

3.5.2.Desparafinação a metil isobutil cetona do óleo destilado da destilação molecular

A metodologia de separação de parafinas se descreve a continuação e a temperatura e tempos de cada etapa da desparafinação a MIBC se apresenta na tabela 3.5

Tabela 3.5 Etapas do processo de desparafinação do óleo destilado da destilação molecular (desaromatizado). Solubilização a 26°C, homogeneização a 50°C, cristalização a 23°C e uma segunda cristalização a -7°C

AMOSTRA		SOLUBILIZAÇÃO		HOMOGENEIZAÇÃO		CRISTALIZAÇÃO 1		CRISTALIZAÇÃO 2		REPOUSO	
		T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
ODDM_DA I	#1	26	13	47	15	23	15	-5	120	-5	10
	#2	26	20	50	15	23	15	-7	120	-7	10
ODDM_DA II	#1	26	13	50	15	23	15	-7	120	-7	10
ODDM_DA III	#1	26	13	50	15	23	15	-7	120	-7	30
ODDM_DA IV	#1	26	13	52	15	23	15	-7	120	-7	10

#1,#2 Ensaio #1 e/ou #2 da mesma amostra ODDM

A amostra de óleo destilado desaromatizado ODDM_DA foi pesada e colocada no reator, o MIBC foi injetado no topo, a relação em volume de óleo/MIBC foi de 1:1. O processo foi feito a pressão atmosférica, com agitação magnética em diferentes temperaturas, onde os primeiros 13 minutos à temperatura ambiente ocorreu a solubilização do óleo, passada a solubilização, o reator foi aquecido a temperatura aproximada de 50°C por 15 minutos, garantindo uma mistura (Homogeneização) de óleo/MIBC acima do ponto de fluidez. A fase de cristalização das n-parafinas começa com uma primeira etapa de resfriamento do reator a 23°C por 15 minutos, seguido de adição de 3 partes de MIBC. A adição vem antes de passar à segunda etapa de resfriamento a -7°C com agitação por 2h, na qual as n-parafinas cristalizam na sua totalidade. Após as 2h, a mistura permaneceu em repouso por 10 minutos sob a mesma temperatura. Logo após o repouso, a filtração das n-parafinas foi realizada em um sistema simples de filtração a vácuo, adicionando-se mais 3 partes de MIBC, borrifando o solvente para a lavagem da parte de óleo entranhado na torta de parafina.

Todo o filtrado coletado (mistura de ODDM_DA_DP/MIBC), cuja relação final em volume óleo/MIBC foi de 1:7, foi para o sistema de rotoevaporação. Nesta etapa o filtrado foi submetido a duas condições de separação, a primeira onde boa parte do solvente foi vaporizado (temperatura e

pressão aproximadas de 100°C e -400mmHg) e uma segunda onde o restante do MIBC foi coletado (temperatura e pressão aproximadas de 125°C e -550mmHg). Nessas condições quase todo o MIBC é vaporizado, permanecendo apenas uma ligeira quantidade residual no óleo desparafinado. Em seguida, o ODDM_DA_DP foi então pesado e coletado, finalizando a obtenção do óleo básico desejado, prosseguindo-se com as análises de caracterização.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS BÁSICOS

Para a caracterização dos óleos básicos produzidos foram realizadas análises de viscosidade, índice de viscosidade e densidade, como mostrado a seguir.

3.6.1. Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado e no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP, sendo utilizado para esta análise o viscosímetro *Stabinger* (Rotacional), modelo SVM 3000 da empresa ANTON PAAR, comumente usado para a medição da viscosidade cinemática especialmente em derivados de petróleo. Como visto na literatura e especificado em seu manual, este equipamento utiliza o método ASTM D-7042 (2011) que é equivalente ao ASTM D-445 (2011). Este equipamento é composto de uma célula de viscosidade e de densidade e fornece os valores de viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica e densidade, a diferentes temperaturas. Permite a medição em uma temperatura fixa a 40 e 100°C (Índice de viscosidade), ou em diferentes temperaturas, com a mesma amostra em um único teste. Um único capilar cobre toda a faixa de viscosidade.

O equipamento funciona da seguinte forma: coloca-se a amostra de óleo em um tubo termostaticado que gira a uma velocidade constante determinando-se assim a viscosidade dinâmica. Em seguida a amostra passa para outra célula, também termostaticada à mesma temperatura usada no cálculo da viscosidade dinâmica, onde é então, determinada a densidade relativa. Dividindo-se do

valor encontrado na viscosidade dinâmica pelo valor da densidade relativa, obtém-se o valor da viscosidade cinemática (ASTM D-7042, 2011).

3.6.2. Índice de viscosidade

Conforme mostrado no item 3.6.1 o equipamento utilizado para cálculo da viscosidade mede também o I.V seguindo os mesmos princípios. Logo, as medidas I.V também foram realizadas no equipamento *Stabinger*, sendo medidas as viscosidades cinemáticas a 40°C e a 100°C e calculando o I.V de acordo com a equação 3.3 a partir destes resultados obtidos (ASTM D-2270, 2010).

$$IV = [(L - U) / (L - H)] \times 100 \quad \text{Equação (3.3)}$$

onde:

H: viscosidade a 40°C de um óleo de IV=100 de viscosidade a 100°C igual a do óleo em análise (mm²/s)

L: viscosidade a 40°C de um óleo de IV=0 de viscosidade a 100°C igual a do óleo em análise (mm²/s)

U: viscosidade a 40°C do óleo em análise (mm²/s)

3.6.3. Densidade

Conforme descrito na seção 3.6.1 o equipamento utilizado para cálculo da viscosidade mede também a densidade, podendo ser adotado para estas análises.

3.7. CONCLUSÃO

Neste capítulo foram apresentados os procedimentos e metodologias utilizadas para que os objetivos deste trabalho fossem atingidos. Foram descritas as matérias-primas (frações ultrapesadas de petróleo provenientes da DM) e os procedimentos para extração dos asfaltenos do resíduo ultrapesado da DM, bem como, para desaromatização e desparafinação do destilado da DM. Além disso, descrevem-se também as técnicas para caracterização dos produtos obtidos. Os resultados dessas análises são apresentados no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4
ASFALTENOS: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. ASFALTENOS: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos todos os resultados das análises realizadas com as diferentes técnicas às quais foram submetidos os asfaltenos. Lembrando que as amostras de asfaltenos “A” e “B” foram obtidas pela norma ASTM D-6560 (2005) e a amostra “C” pela norma ASTM D-3279 (2007) a partir de duas frações ultrapesadas, uma das frações, RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ e outra, ainda mais pesada, RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$, ambas provenientes de RV do petróleo GAMA 545°C^+ .

4.1. SEPARAÇÃO DE ASFALTENOS

Em relação aos asfaltenos os dados da separação são apresentados na tabela 4.1. A amostra “A” que foi separada (ASTM D-6560 ,2005) da fração RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ tem maior teor de asfaltenos do que a amostra “B”, separada da fração RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ pelo mesmo método de separação. O anterior se esperava devido às origens das matérias-primas, pois o RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ com TAE= 720°C é uma fração mais pesada do que a fração RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ com TAE= 650°C

Tabela 4.1 Teor de asfaltenos e insolúveis em *n*-heptano provenientes das frações RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ e RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$

	ASTM D-3279* (2007)		
	ASTM D-6560** (2005)		
	RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$	RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$	
	A	B	C
Massa do resíduo (g)	9,749	9,974	7,438
Massa de asfaltenos (g)	1,077	0,785	0,772
	<i>A</i> (% m/m)		<i>NHI</i> (% m/m)
(% m/m)	11,047	7,870	10,379

* Standard test method for *n*-heptane insolubles (solvente: *n*-heptano)

** Standard test method for determination of asphaltenes (Heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products (solventes: *n*-heptano e tolueno).

A: Teor de asfaltenos contidos na fração de origem, (%m/m). ASTM D-6560 define asfaltenos como: *material orgânico livre de n-parafinas, insolúvel em n-heptano e solúvel em tolueno quente*

NHI: Teor de insolúveis em *n*-heptano, (%m/m). ASTM D-3279 define asfaltenos como: *componentes insolúveis em n-heptano*

Note-se também que a % m/m da amostra “C” é maior do que a % m/m da amostra “B” mesmo sendo provenientes da mesma matéria-prima (RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$). Essa diferença é devida ao tipo de separação, a amostra “C” pode conter traços de maltenos ou resinas que não foram retirados nas lavagens com *n*-heptano em excesso, entretanto, a amostra “B” além de ser submetida à precipitação com *n*-heptano (ASTM D-3279, 2007), foi também submetida a outra separação com tolueno como solvente extrator (ASTM D-6560, 2005).

A tabela 4.2 apresenta a caracterização pelo método SARA (**S**aturados, **A**romáticos, **R**esinas e **A**sfaltenos) do resíduo de vácuo GAMA 545°C^{+} . Mesmo sendo técnicas diferentes as usadas para quantificar o teor de asfaltenos nas frações GAMA 545°C^{+} , RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ e RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ mais uma vez se afirma que quanto mais pesada a fração de petróleo, maior será o teor de asfaltenos. Cada processo de fracionamento ao qual um mesmo petróleo é submetido vai provocar um aumento no teor de asfaltenos.

Tabela 4.2 Caracterização pelo método SARA da fração do resíduo de vácuo do petróleo GAMA 545°C^{+}

RESÍDUO DE VÁCUO (CEMPES/PETROBRAS)		SARA			
Tipo de Petróleo (Nome Fantasia)	T ($^{\circ}\text{C}^{+}$)	%S	%A	%R	%ASF
Gama	545	22	55	21	1,4

Fonte: SANTOS (2005)

4.2. CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL

O método final para análise de petróleos e asfaltenos por GPC/SEC passou por vários testes preliminares. No transcurso foram resolvidas diferentes situações nas quais foi necessário treinamento e capacitação na técnica de GPC/SEC, problemas como entupimento das colunas, pressão alta, separação dos picos, escolha das condições do método, testes com diferentes detectores, calibração do equipamento, entre outros, o que fez com que o método fosse sendo alterado fazendo possível o estudo qualitativo e quantitativo.

4.2.1. Testes preliminares

O **primeiro teste** foi de aprimoramento, buscando melhoria de sinal e conseqüente aumento de precisão dos cálculos de integração dos picos para determinação das massas molares. A coluna da marca VISCOTEK não foi mais tomada em conta por não cumprir com as especificações físicas necessárias para análise de macromoléculas como asfaltenos, com este método o sinal do detector de espalhamento de luz estático ficou fora de escala com algumas concentrações. O que significou preparar soluções mais diluídas de asfaltenos em THF.

Problemas de entupimento de colunas devido a contaminação externa, alta pressão no sistema GPC/SEC e perda de eficiência das colunas se apresentaram nos **segundos testes**. Foi realizada a limpeza das colunas tentando recuperá-las. Fase móvel em contra corrente, injeções de 200 a 400 μ L de tolueno, acetona e álcool (grau HPLC), purga de detectores, purga da bomba, limpeza e troca de filtros. A tabela 4.3 apresenta as pressões reportadas pelo sistema antes e depois da limpeza das colunas. Após recuperação de colunas foi calculada a eficiência e comparada com a eficiência reportada pelo fornecedor (PHENOMENEX) no certificado de garantia da qualidade de cada coluna. Notou-se uma queda no valor da eficiência de 22,0 % para PHENOGEL™ 100Å e de aproximadamente 25,24% para as PHENOGEL™ 50Å.

Tabela 4.3 Pressões reportadas para diferentes fluxos antes e depois da limpeza das colunas, sempre com THF como fase móvel, temperatura ambiente 26°C e tempo de retenção de 10min

ARRANJO DE COLUNAS	FAIXA DE MASSA MOLAR (Da)	FLUXO (mL/min)							
		0,1		0,5		0,8		1,0	
		PRESSÃO (psi)							
		ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS
PHENOGEL™ 100Å	500-6K	68	42	428	133	860	220	1270	263
PHENOGEL™ 50Å	100-3K	64	40	572	131	1349	211	MPE	260
PHENOGEL™ 50Å	100-3K	436	52	1312	218	MPE	334	MPE	501

MPE: Erro de máxima pressão (do inglês, *Max pressure error*)

Com o detector IR não foi possível obter dados quantitativos válidos. O LALS é uma inovação na tecnologia de espalhamento de luz e é o único método de detecção em GPC que fornece a massa molar absoluta sem extrapolação ou correção, mesmo assim precisa de um sinal do detector viscosimétrico para análise quantitativa das massas molares usando a calibração *Triple detector*. Essa calibração realizada no sistema GPC/SEC com PS99K e PS280K não foi suficiente para a quantificação dos asfaltenos. Os asfaltenos em solução têm viscosidade muito baixa e o detector viscosimétrico não reporta sinal confiável para estas análises.

Foram adquiridas novas colunas e padrões de PS para o desenvolvimento do **terceiro teste preliminar**, lembrando que as três colunas do segundo teste preliminar foram recuperadas após vários testes e mesmo assim não foi possível obter resultados quantitativos devido à eficiência danificada de todas as colunas. O detector utilizado para a montagem da curva de calibração convencional com 10 PS e na avaliação dos resultados foi o UV. Os resultados dos testes estão reportados em GORDILLO *et al.* (2010a, b). A tabela 4.4 apresenta os dados obtidos nas análises no sistema GPC/SEC para as amostras “B” e “C”. Cada uma em concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5mg/mL. A amostra “A” não foi considerada por problemas nas medições.

Os valores da distribuição da massa molar média (do inglês, *Molecular weight distribution*, MWD) foram muito semelhantes para as duas amostras de asfaltenos. Os resultados da tabela 4.4 apresentam as massas molares médias numérica (M_n) de 1395 a 1481Da; a massa molar média ponderal (M_w) de 1522 a 1597Da. e a massa molar z-média (M_z) de 1605 a 1763Da. O volume de retenção do ápice do pico da amostra “B” varia de 13,552 a 13,594mL e da amostra “C” varia de 13,645 a 13,704mL.

Tabela 4.4 Testes preliminares no sistema GPC/SEC das amostras “B” e “C”, calibração convencional com padrões de PS de Mn conhecidas (580 a 273K), detector UV a 340nm

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (mg/mL)	VOL. DE RETENÇÃO DO ÁPICE DO PICO (mL)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)
“C”	0,5	13,704	1395	1522	1605
	1,0	13,645	1408	1537	1637
	1,5	13,652	1417	1541	1629
	2,0	13,648	1421	1543	1623
	2,5	13,657	1424	1546	1625
“B”	0,5	13,552	1453	1578	1740
	1,0	13,571	1466	1589	1763
	1,5	13,557	1476	1590	1666
	2,0	13,564	1481	1597	1756
	2,5	13,594	1477	1587	1656

Mn: Massa molar média numérica, medida em Dalton (Da) que corresponde a $g^{*}mol^{-1}$

Mw: Massa molar média ponderal, medida em Dalton (Da) que corresponde a $g^{*}mol^{-1}$

Mz: Massa molar z-média, medida em Dalton (Da) que corresponde a $g^{*}mol^{-1}$

A avaliação dos resultados permitiu a escolha da concentração de 1,0mg/mL, concentração usada nas análises das amostras de asfaltenos nesta dissertação. A figura 4.1 apresenta o cromatograma que compara “B” e “C” com o sistema calibrado com padrões de PS de massa molar conhecida desde 580 a 273K.

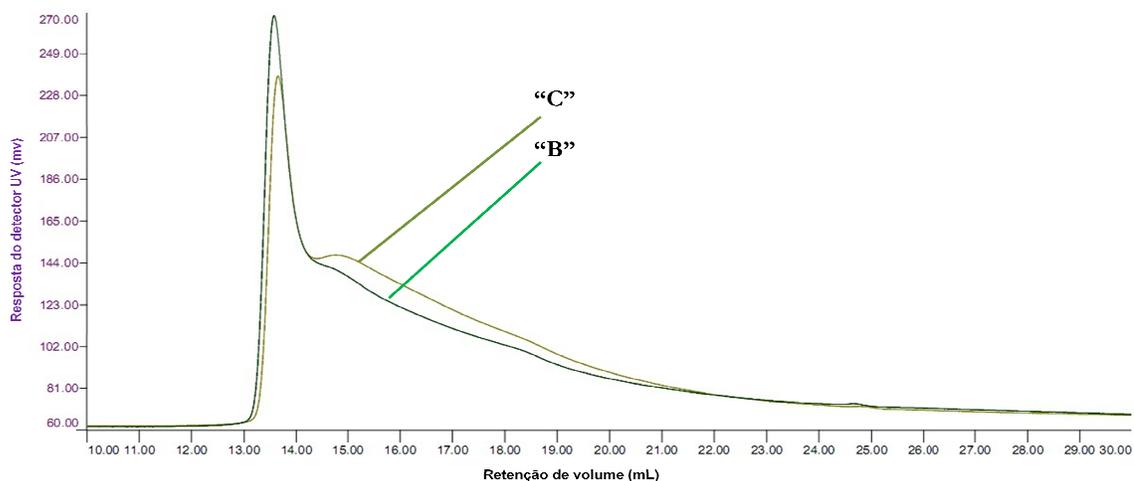


Figura 4.1 Cromatograma do sistema GPC/SEC das amostras “B” e “C”, ambas com concentração de 1,0mg/mL, curva de calibração convencional com padrões de PS de Mn conhecidas (580 a 273K), detector UV a 340nm

O cromatograma da figura 4.1, que compara às amostras “B” e “C” em uma mesma concentração, permite observar que o pico da amostra “B” aparece com volume de retenção um pouco inferior, o que indica massas molares maiores, ou seja, os cromatogramas das amostras “C” estão deslocados para a direita em comparação à amostra “B”. Esse relativamente pequeno deslocamento influencia nos Mw, Mn e Mz, sendo que na MWD o Mn faz referência aos de baixa massa molar e Mz aos de alta massa molar.

A amostra “C” (NHI), devido ao processo de separação anteriormente descrito no capítulo 3, apresenta na região de baixa massa molar maior dificuldade comparado com a amostra “B” de retornar à linha de base, o que indica, segundo STRAUSZ *et al.* (2002) a presença de resinas ou maltenos na superfície da macromolécula que não foram totalmente extraídas dos asfaltenos.

O detector de espalhamento de luz estático de baixo ângulo – LALS – fornece uma medição direta da massa molar absoluta e elimina a necessidade da calibração de colunas, mesmo assim precisa de um sinal do detector viscosimétrico para análise quantitativa das massas molares. A natureza das amostras de asfaltenos de viscosidade baixa não ajuda no sinal do detector viscosimétrico, o que impede a obtenção de dados quantitativos da MWD, porém a análise qualitativa é realizada com ajuda do LALS. A sobreposição dos cromatogramas dos detectores UV e LALS é mostrada na figura 4.2.

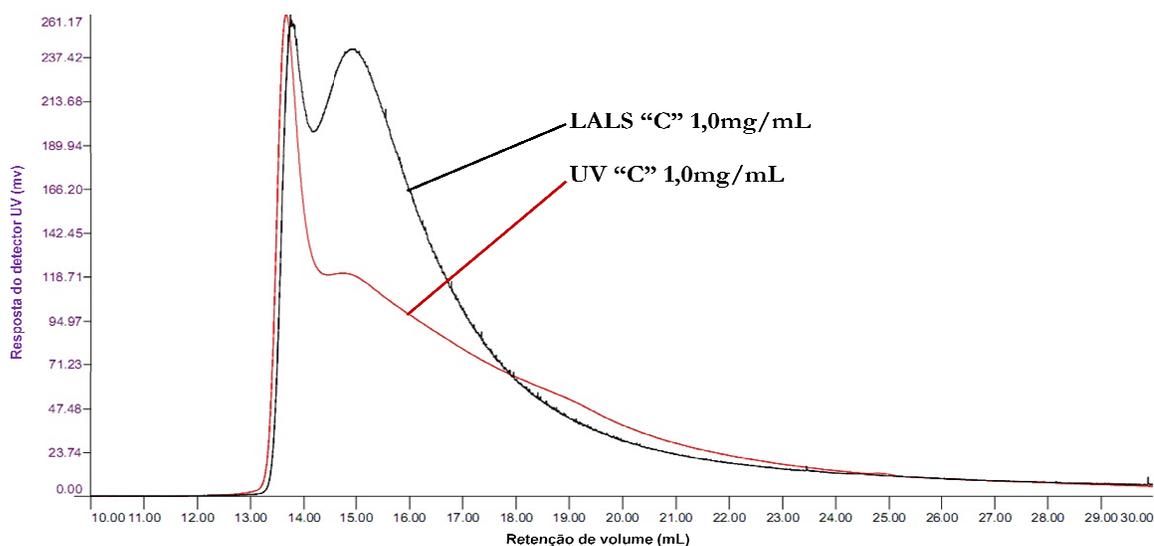


Figura 4.2 Cromatograma do sistema GPC/SEC da amostra “C”, com concentração de 1,0mg/mL, curva de calibração convencional com padrões de PS de M_n conhecidas (580 a 273K), detector UV a 340nm e LALS.

Os cromatogramas obtidos com o detector LALS mostraram um excelente sinal, dando uma idéia das associações intermoleculares dos asfaltenos, monômeros de moléculas covalentes de asfaltenos, resinas ou maltenos com massas molares menores do que os asfaltenos presentes nas amostras. Segundo a figura 4.2 o detector UV mostra o ápice do pico dos asfaltenos em 13,75mL e das resinas ou maltenos 14,77mL, o que é corroborado com o detector LALS, mostrando 13,76mL para o ápice do pico dos asfaltenos e 14,91mL para as resinas ou maltenos (GORDILLO, 2010a). A diferencia no sinal dos detectores na região de 14,5 a 17,5mL é devido à sensibilidade do detector.

4.2.2. Análise de asfaltenos pelo método final

Os cromatogramas do sistema GPC/SEC apresentados nas figuras 4.3 a 4.5 correspondem as amostras de asfaltenos “A”; “B” e “C”, comparadas com a fonte de onde elas provem, RDM $T_{DM}=280^{\circ}C$ e $T_{DM}=340^{\circ}C$, além disso se apresenta o asfalteno padrão (P) cedido pela REPLAN/PETROBRAS S.A, do qual, se sabe que provem do RV sem informação de como foi extraído, nem da massa molar ou de outras propriedades. Todas as amostras foram diluídas em THF cada uma em concentração de 1,0mg/mL, o detector utilizado foi o UV a 340nm. As correntes do RDM a $T_{DM}=280^{\circ}C$ e $T_{DM}=340^{\circ}C$ e os asfaltenos extraídos dessas correntes (“A”; “B” e “C”), junto

com o asfalto “P”, foram analisados utilizando o método final descrito na tabela 3.5 e a curva de calibração mista com padrões de PS e hidrocarbonetos apresentada na figura 3.4, ambas na seção 3.4.1.2 nesta dissertação.

A figura 4.3 apresenta o RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ com as amostras obtidas a partir dele, a amostra “C” que foi precipitada com *n*-heptano seguindo a norma ASTM D-3279 (2007) e a amostra “B” que também foi precipitada com *n*-heptano seguindo a mesma norma e depois extraído com tolueno seguindo a norma ASTM D-6560 (2005), aliás, o asfalto “P” é também comparado com o “C” e o “B”.

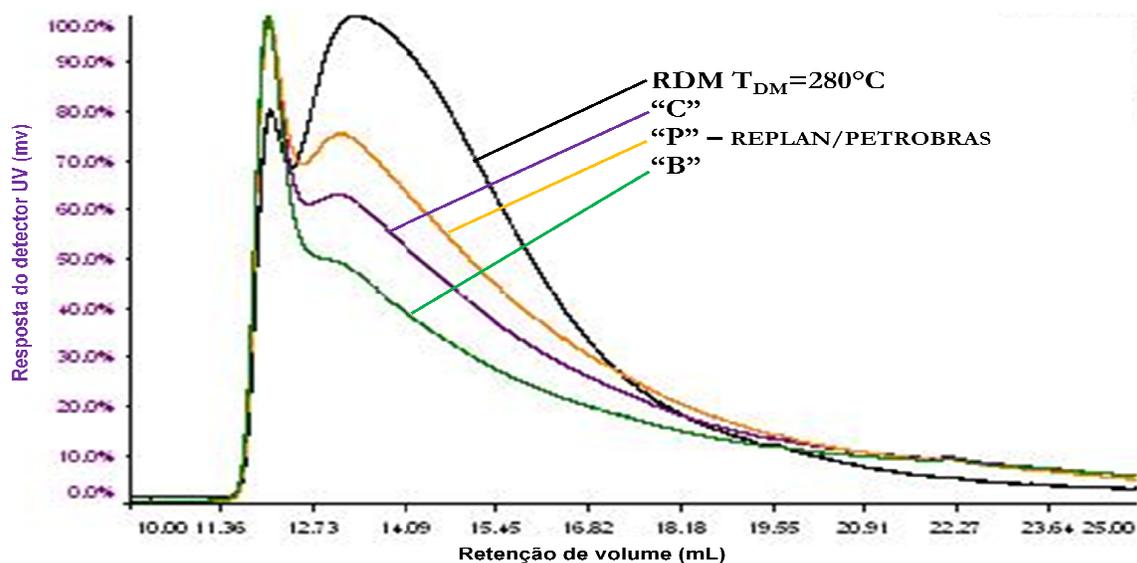


Figura 4.3 Cromatograma do sistema GPC/SEC das amostras “B”; “C” e “P” comparadas com o RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$, todas com concentração de 1,0mg/mL, detector UV a 340nm e curva de calibração mista (PS e hidrocarbonetos)

Os cromatogramas das análises de frações de petróleo ultrapesado e asfaltos pelo sistema GPC/SEC podem-se dividir em regiões como, por exemplo, na figura 4.3 a região aproximada desde 11,4 a 13,00mL estariam presentes as macromoléculas (asfaltos). Conseqüentemente, aproximadamente desde 13,00 a 19,00mL estariam presentes as resinas ou maltenos e os carbenos e carboides, o que faz sentido devido que estes componentes possuem massas molares menores que os asfaltos.

Mesmo sem saber ao certo como foi separada a amostra padrão “P”, pode-se afirmar que a amostra “P” tem maior quantidade de componentes diferentes de asfaltenos (resinas ou maltenos, carbenos e carboides) do que as amostras “C” e “B”. O que também pode significar que a amostra “P” foi separada por algum método de separação sem extração de asfaltenos por benzeno ou tolueno.

A figura 4.4 apresenta o RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ com a amostra obtida a partir dele, a amostra “B”, que foi precipitada com *n*-heptano seguindo a norma ASTM D-3279 (2007) e depois extraída com tolueno seguindo a norma ASTM D-6560 (2005).

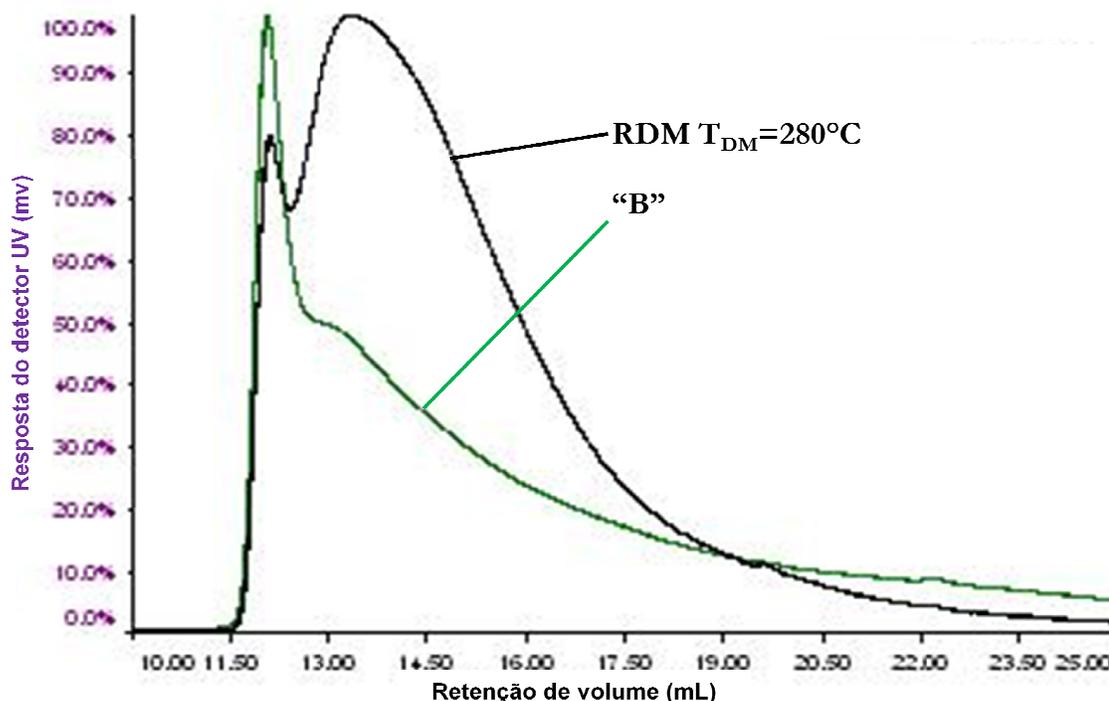


Figura 4.4 Cromatograma do sistema GPC/SEC da amostra “B” comparada com o RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$, ambas com concentração de 1,0mg/mL, detector UV a 340nm e curva de calibração mista (PS e hidrocarbonetos)

A figura 4.5 apresenta o RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$ com a amostra obtida a partir dele, a amostra “A”, a qual foi precipitada com *n*-heptano seguindo a norma ASTM D-3279 (2007) e depois extraída com tolueno seguindo a norma ASTM D-6560 (2005).

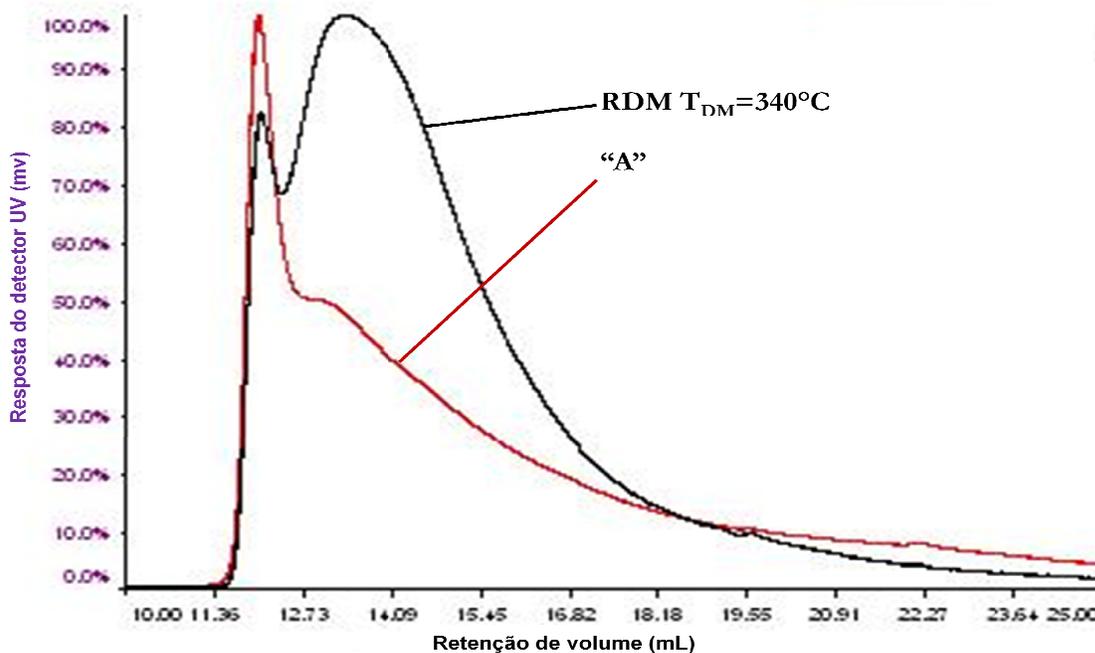


Figura 4.5 Cromatograma do sistema GPC/SEC da amostra “A” comparada com o RDM $T_{DM}=340^{\circ}C$, ambas com concentração de 1,0mg/mL, detector UV a 340nm e curva de calibração mista (PS e hidrocarbonetos)

Esses cromatogramas confirmam a eficácia dos dois processos de separação de asfaltenos utilizados. Mesmo assim, quando comparadas as amostras “C” e “B” nota-se uma diferença entre eles, o método de separação que descreve a norma ASTM D-3279 (2007) não conseguiu diluir (eliminar) a totalidade de componentes diferentes a asfaltenos sendo necessária a extração com tolueno para uma “purificação de asfaltenos”. Com esta análise qualitativa pode-se afirmar que, para uma análise rigorosa de asfaltenos em frações ultrapesadas de petróleo não é suficiente a aplicação do método de separação da norma ASTM D-3279 (2007), o mais indicado é, após a precipitação com *n*-heptano e as repetidas lavagens com *n*-heptano aplicar o método de separação da norma ASTM D-6560 (2005) para garantir a análise de “asfalteno puro”.

Observou-se que a MWD dos asfaltenos e dos resíduos ultrapesados da DM têm comportamento bimodal (quando tem mais do que um ápice).

O método final do sistema GPC/SEC permitiu determinar a MWD e a massa molar média quantitativamente. A tabela 4.5 apresenta os dados obtidos nas análises por GPC/SEC para as amostras de asfaltenos “A”; “B”; “C” e “P”. Cada uma em concentrações de 1,0mg/mL. Também foram analisados os resíduos ultrapesados de onde foram separados os asfaltenos

Tabela 4.5 Distribuição da massa molar dos resíduos da destilação molecular $T_{DM}=280^{\circ}C$ e $T_{DM}=340^{\circ}C$, do asfaleno padrão “P” e dos asfaltenos “A”; “B” e “C”

AMOSTRA	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mp (Da)	ÍNDICE DE POLIDISPERSIVIDADE (IP)	VOL. DE RETENÇÃO DO ÁPICE DO PICO (mL)	TEMPO DE RETENÇÃO DO ÁPICE DO PICO (min)
RDM $T_{DM}=340^{\circ}C$	855	3388	7862	3517	3,964	13,305	19,007
RDM $T_{DM}=280^{\circ}C$	784	3126	7563	3556	3,990	13,293	18,990
“A”	666	4232	9941	13418	6,356	11,991	17,130
“B”	629	4124	9842	13241	6,560	12,000	17,143
“C”	641	3737	9233	13135	5,830	12,010	17,157
“P”	651	3522	8813	12995	5,412	12,019	17,170

Mn: Massa molar média numérica, medida em Dalton (Da) que corresponde a $g^{*}mol^{-1}$

Mw: Massa molar média ponderal, medida em Dalton (Da) que corresponde a $g^{*}mol^{-1}$

Mz: Massa molar z-média, medida em Dalton (Da) que corresponde a $g^{*}mol^{-1}$

Mp: Massa molar do pico mas representativo, para as amostras RDM $T_{DM}=280^{\circ}C$ e RDM $T_{DM}=340^{\circ}C$, é o pico da região das resinas e para as amostras “A”; “B”; “C” e “P” é o pico dos asfaltenos

Os dados obtidos do sistema GPC/SEC após os ensaios, permitem fazer uma análise quantitativa. A massa molar média numérica e a massa molar média ponderal dos asfaltenos variou entre 641 e 666 Da, e entre 3522 e 4232 Da, respectivamente. Sendo o asfaleno “A” o mais pesado, seguido do “B”, o “C” e finalmente o “P”. Os valores de Mn e Mw dos resíduos RDM $T_{DM}=280^{\circ}C$ e RDM $T_{DM}=340^{\circ}C$ variaram entre 784 a 855Da e entre 3388 a 3126Da, respectivamente. O que diz de um RDM $T_{DM}=340^{\circ}C$ mais pesado em toda a MWD, tanto nos valores mais baixos (Mn), como nos valores de Mw e nos mais altos (Mz). Os dados também revelam o asfaleno “A” como o de maior Mw, 4232Da e, o mais pesado em cada valor da MWD o que era o esperado pela sua origem (provem da fração de petróleo mais pesada). Mesmo o asfaleno “P” sendo o mais leve, a sua MWD diz que na região de baixas massas molares possui componentes mais pesados (Mn=651Da) do que as amostras “C” e “B” (Mn=641Da; Mn=629Da), no entanto, o valor de Mz (região de altas massas molares) para o “P” é menor (Mz=8813Da) que os valores de Mz para os asfaltenos “C” e “B”

($M_z=9233\text{Da}$; $M_z=9842\text{Da}$). Os valores que prevalecem na hora de calcular o M_w para “P”; “C” e “B”, sendo eles 3522; 3737 e 4124Da respectivamente.

Além das massas molares também é mostrado o índice de polidispersividade ou polidespersão ($IP=M_w/M_n$), que reflete os desvios da distribuição de massa molar da distribuição de *Gauss* de um composto ideal único (AHMARUZZAMAN & SHARMA, 2006). O IP alto, maior do que 1,0 significa a presença de compostos diferentes.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO

O DLS foi utilizado para determinar a variação de tamanho das moléculas (diâmetro hidrodinâmico, d_h) e quantificar a evolução da agregação das moléculas (em solução) com o tempo, A amostra de asfalto escolhida para esta análise foi a que provem do resíduo mais pesado (RDM $T_{DM}=340^\circ\text{C}$), precipitada com *n*-heptano (ASTM D-3279, 2007), e depois extraída com tolueno (ASTM D-6560, 2005), a amostra “A”, de $M_w=4232\text{Da}$. A amostra foi preparada a 0,1mg/mL e analisada como descrito no capítulo 3. As distribuições de tamanho são apresentadas nas figuras 4.6 a 4.8 mostradas a seguir.

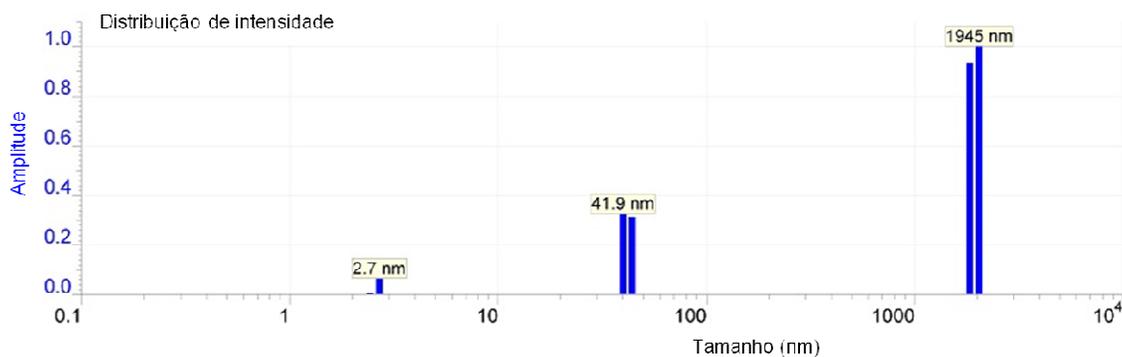


Figura 4.6 Distribuição de tamanho do asfalto “A” a 0,1mg/mL por DLS, no momento da dissolução.

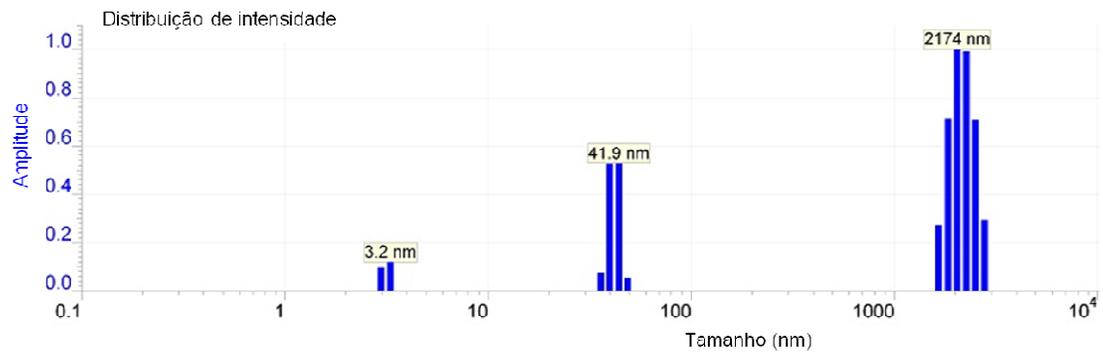


Figura 4.7 Distribuição de tamanho do asfalto “A” a 0,1mg/mL por DLS, 3h após a dissolução.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 foram observadas três distribuições de tamanho diferentes, partículas de aproximadamente 3nm ocupam 3,3% da área; as partículas de aproximadamente 42nm ocupam 23% da área, sendo relacionadas possivelmente com a presença de estruturas de carbono, e o pico principal ocupando 74% da área corresponde aos agregados de asfaltos presentes.

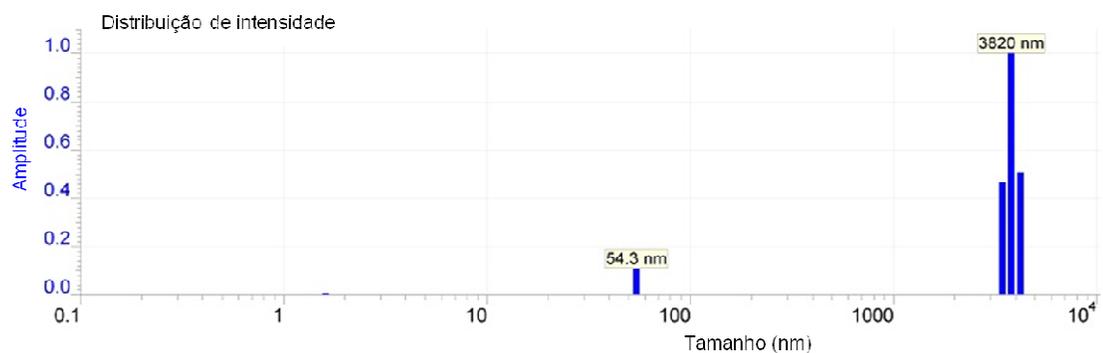


Figura 4.8 Distribuição de tamanho do asfalto “A” a 0,1mg/mL por DLS, 5h após a dissolução.

A figura 4.8 que representa a amostra que ficou de repouso por 5h. A distribuição foi diferente do que as amostras que ficaram 0h e 3h de repouso, com 5% da área devido às partículas de d_b aproximado de 54 e o restante, 95% da área, correspondente aos agregados com d_b aproximado de 3820nm, apresentando d_b maiores do que as amostras analisadas logo após a dissolução e após 3h de repouso.

A técnica de análise por DLS mostrou como as interações moleculares (do asfalto em solução) variam com o tempo. Nas análises apresentadas nas figuras 4.6 a 4.8 a distribuição de tamanho das moléculas de asfaltos varia, a porcentagem de moléculas maiores aumenta com tempo, as primeiras três horas o 74 % das moléculas da solução se manteve entre 1945 e 2174nm, passadas as cinco horas, 95% das moléculas da solução mediam aproximadamente 3820nm. Isto pode ser interpretado como crescimento dos agregados de asfaltos em solução, crescimento este que está diretamente ligado ao tempo de contato com o solvente, comprovando as teorias de agregação em sistemas de concentração e temperatura constante.

É importante observar que as teorias de agregação predizem que, em um sistema contendo um único tipo de molécula anfifílica ou micela, o d_b pode apenas aumentar ou permanecer constante em função da concentração de surfactante. Isto significa que um aumento do coeficiente de Difusão (D) nunca estará associado a uma diminuição de d_b , sendo apenas o resultado de interações repulsivas. Por outro lado, uma diminuição de D geralmente indica um crescimento das micelas, embora em alguns casos especiais possam ser o resultado de interações atrativas.

Com o uso da técnica de DLS foi possível avaliar os agregados de asfaltos, sendo uma técnica simples e promissora para o monitoramento de tamanho de partículas e dos agregados de asfaltos em função do tempo (GORDILLO, 2010a).

4.4. CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de infravermelho das amostras “A”; “B”; “C” e “P” são apresentados nas figuras 4.9 a 4.12. Por meio desta técnica é possível comprovar a obtenção dos asfaltos e ainda caracterizá-los, confirmando assim a identidade do material estudado. Os espectros de FTIR indicaram a presença dos grupos aromáticos, alifáticos, carbonilas e sulfóxidos, entre outros, concordantes com a presença de compostos naftênicos, aromáticos, saturados e olefinas, característicos dos agregados de asfaltos.

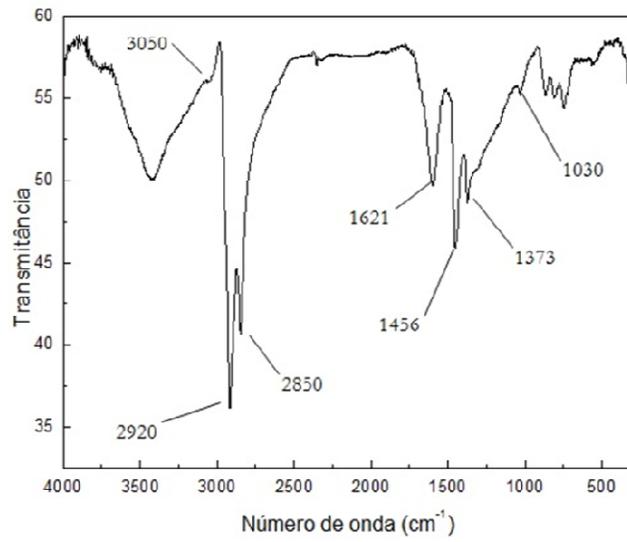


Figura 4.9 Espectro de FTIR da amostra de asfalto “A”

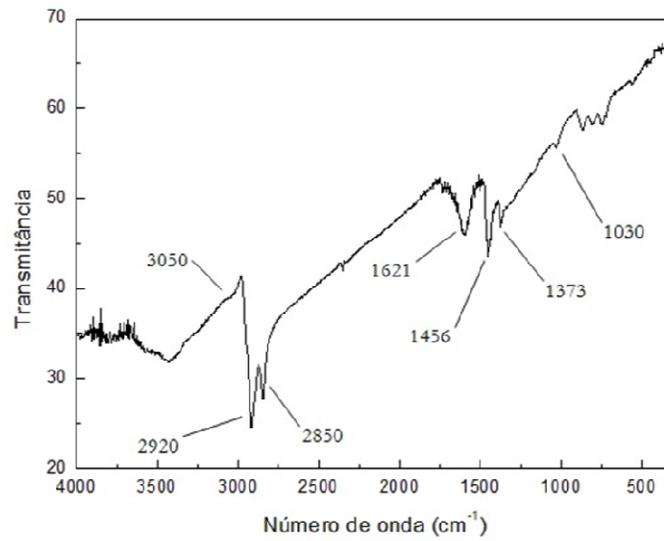


Figura 4.10 Espectro de FTIR da amostra de asfalto “B”

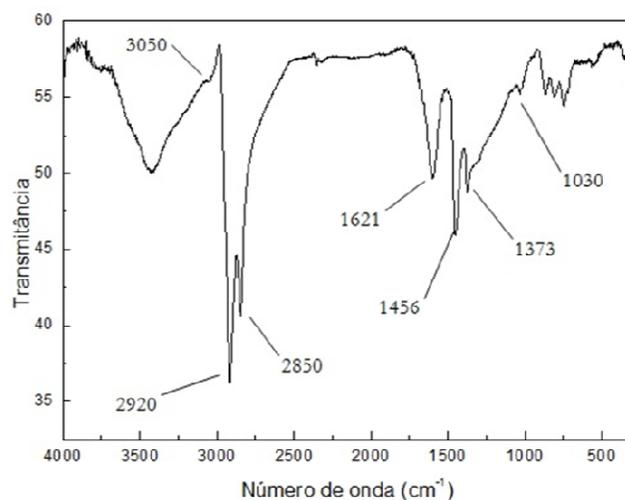


Figura 4.11 Espectro de FTIR da amostra de asfalto “C”

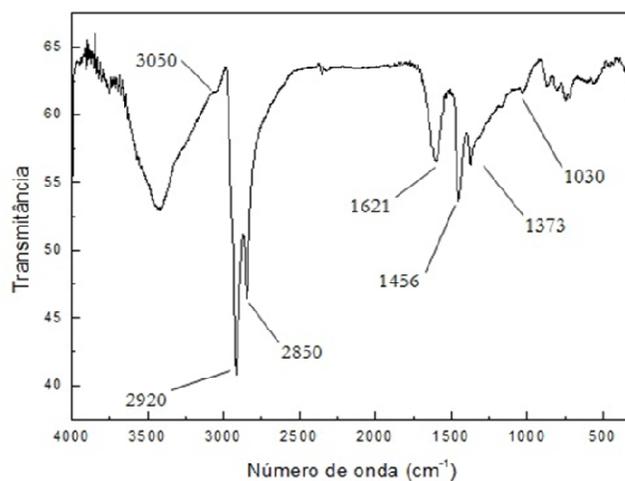


Figura 4.12 Espectro de FTIR da amostra de asfalto “P”

Todos os espectros contem as mesmas bandas de absorção, como por exemplo, o pico a 3050cm^{-1} corresponde a uma ligação dupla aromática ($=\text{C}-\text{H}$) e picos a 2920 e 2849cm^{-1} correspondem a CH_3 e CH_2 (Estiramento em um grupo alifático). A região de 1600cm^{-1} corresponde a vibrações axiais das ligações $\text{C}=\text{C}$ de grupos aromáticos. Bandas próximas a 1450 e 1370cm^{-1} correspondem à absorção do grupo metil ($-\text{CH}_3$). O pico de absorção em 1030cm^{-1} corresponde ao grupo funcional sulfóxido ($\text{C}_2\text{S}=\text{O}$), entretantes, o pico perto de 749cm^{-1} está relacionado as vibrações de quatro átomos de hidrogênio adjacentes a um anel aromático. Além disso, mais dois

picos a 807 e 860cm^{-1} relacionados com deformações aromáticas fora de plano de C-H de um átomo de hidrogênio e uma deformações aromática fora de plano de C-H de quatro átomos de hidrogênio adjacentes e o pico de 723cm^{-1} corresponde a cadeias de alquil superiores a quatro unidades de metileno.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia das amostras de asfaltenos “A”; “B” e “C” separadas dos resíduos ultrapesados RDM $T_{DM}=280^{\circ}\text{C}$ e RDM $T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$, foi analisada pelo MEV e a realização de análise química qualitativa nas amostras em observação pelo EDX. Em cada análise foram tiradas fotografias a 50, 500 e 2000 vezes o tamanho real.

As figuras 4.13 e 4.14 apresentam as imagens de MEV para as amostras “A” e “B”, precipitadas com *n*-heptano (ASTM D-3279, 2007) e depois extraídas com tolueno (ASTM D-6560, 2005). Nas figuras 4.13c e 4.14c (ampliadas 2000X) podem-se observar áreas de asfaltenos de superfície lisa não porosa, isso pode ser induzido pela extração de maltenos, carbenos e carboides (asfaltenos purificados), algumas partículas se aderem às superfícies, podendo-se tratar da tendência dos asfaltenos a se agregarem.

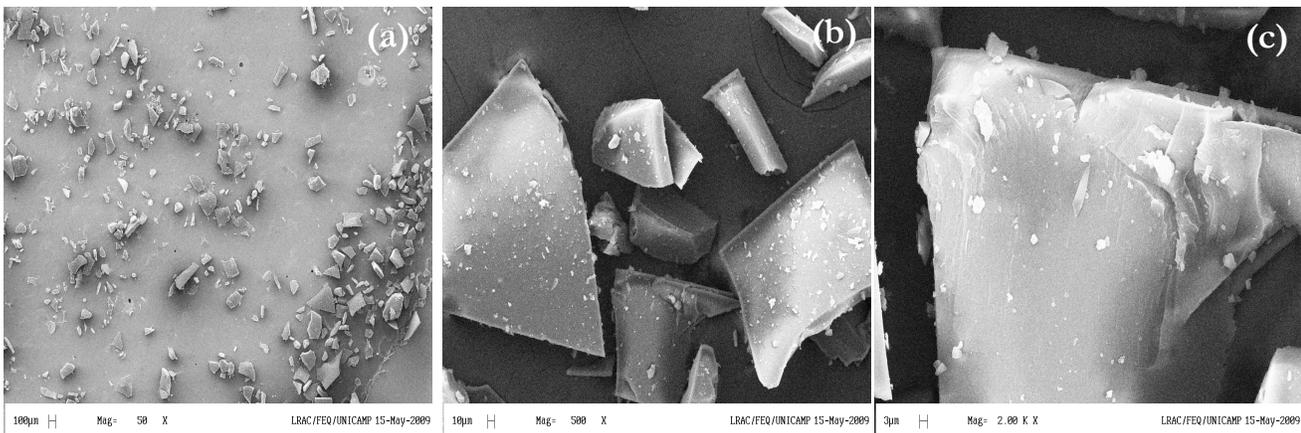


Figura 4.13 Imagens digitais de MEV da amostra “A”: (a) ampliada 50X; (b) ampliada 500X; (c) ampliada 2000X

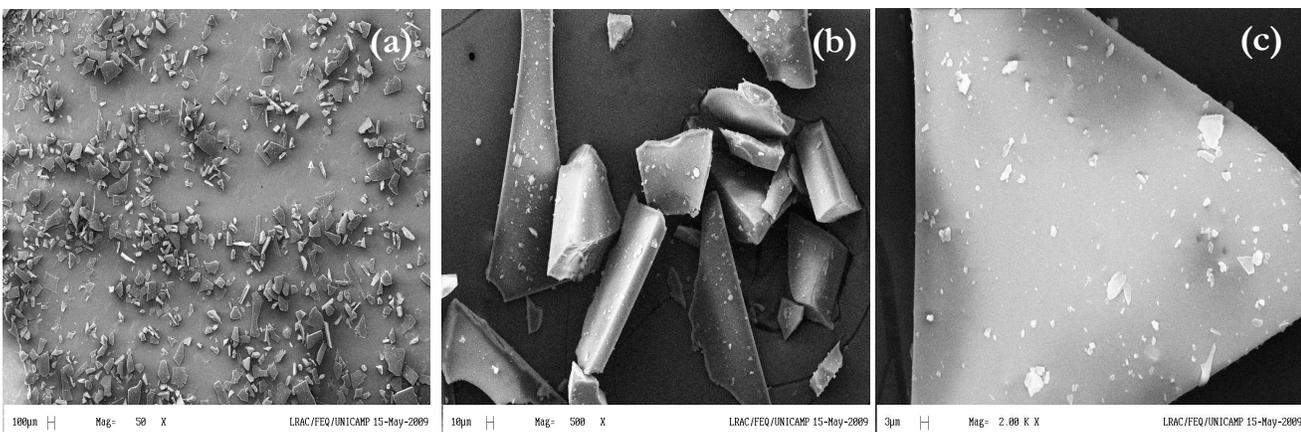


Figura 4.14 Imagens digitais de MEV da amostra “B”: (a) ampliada 50X; (b) ampliada 500X; (c) ampliada 2000X

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam as imagens de MEV para a amostra precipitada com *n*-heptano (ASTM D-3279, 2007) e a amostra padrão cedida pela REPLAN/PETROBRAS S.A, amostra “P”. Nas figura 4.15c,d e 4.16c (aumentadas 2000X) pode-se observar áreas de asfaltenos de superfície suave porosa, isso pode ser causa dos traços de resinas e maltenos que possivelmente ficaram após precipitação (asfaltenos não purificados), várias partículas se aderem às superfícies.

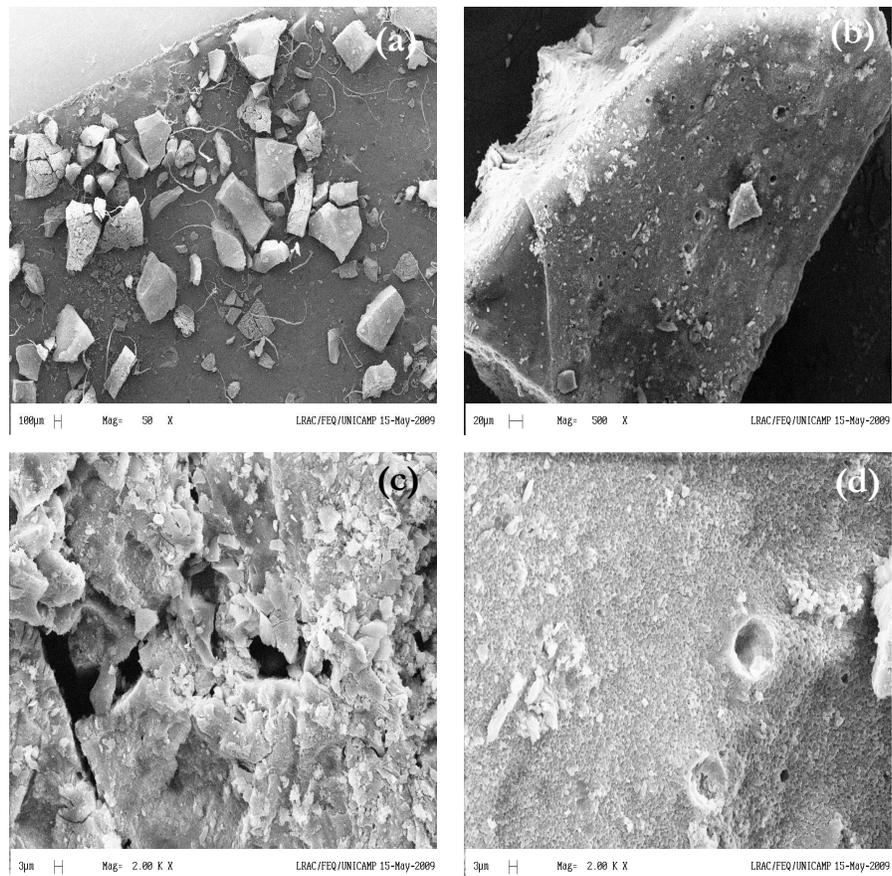


Figura 4.15 Imagens digitais de MEV da amostra “C”: (a) ampliada 50X; (b) ampliada 500X; (c,d) ampliada 2000X

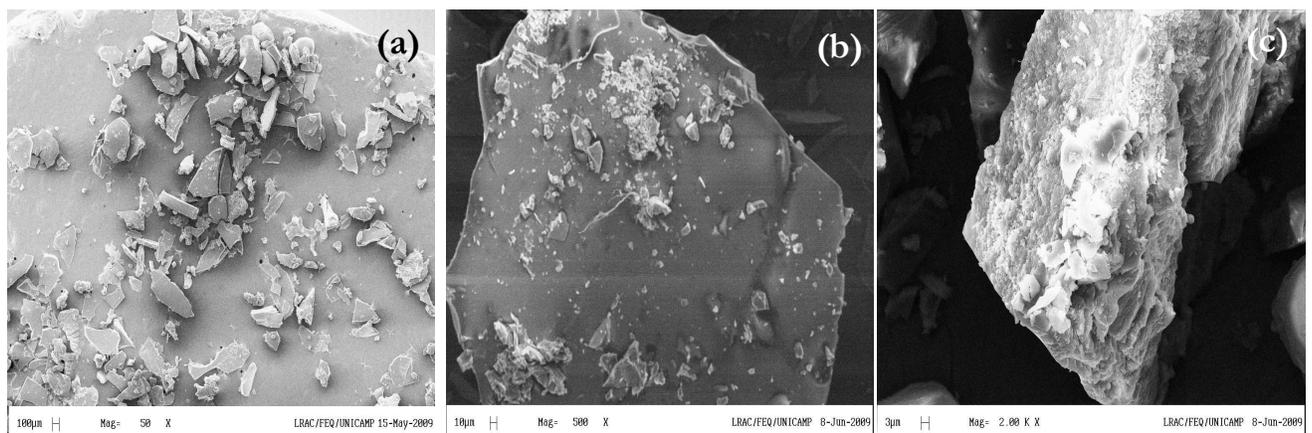


Figura 4.16 Imagens digitais de MEV da amostra “P”: (a) ampliada 50X; (b) ampliada 500X; (c) ampliada 2000X

De acordo com as imagens mostradas nas figuras 4.13 a 4.16 pode ser observado que os asfaltenos obtidos possuem morfologia semelhante, porém, as superfícies das amostras “A” e “B” são diferentes às superfícies das amostras “C” e “P”. Esta situação pode se dever aos métodos de separação das amostras. É claro que “C” e “P” contem partículas, além dos asfaltenos, responsáveis pela variação na massa molar e do aspecto da superfície. As análises de MEV também evidenciam a amostra “P” não passa por uma extração com benzeno ou tolueno, a superfície evidencia uma grande semelhança com a amostra “C”, separada pela precipitação com *n*-heptano em excesso (ASTMD-3279, 2007).

Amostras “A”; “B” e “C” foram usadas por MACÍAS-MACÍAS (2010) para a produção de esferas de carbono pelo método de deposição química de vapor (DQV), com sucesso. É válido ressaltar que há interesse dos produtores de lubrificantes em utilizar as nanoestruturas de carbono como aditivos em lubrificantes, ampliando assim a aplicação dos resíduos ultrapesados da DM.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR ENERGIA DISPERSA DE RAIOS-X

Nas figuras 4.17 a 4.20 são apresentados os espectros das amostras de asfaltenos pela técnica de EDX. Os espectros indicam a presença de Carbono, Oxigênio e Enxofre em todas as espécies produzidas nas reações, sendo o Carbono o principal componente.

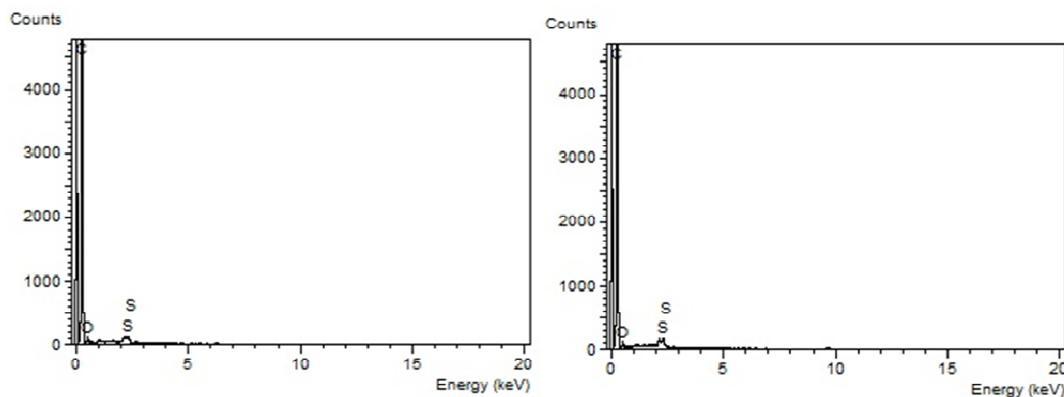


Figura 4.17 Leitura de EDX da amostra “A” em duplicata

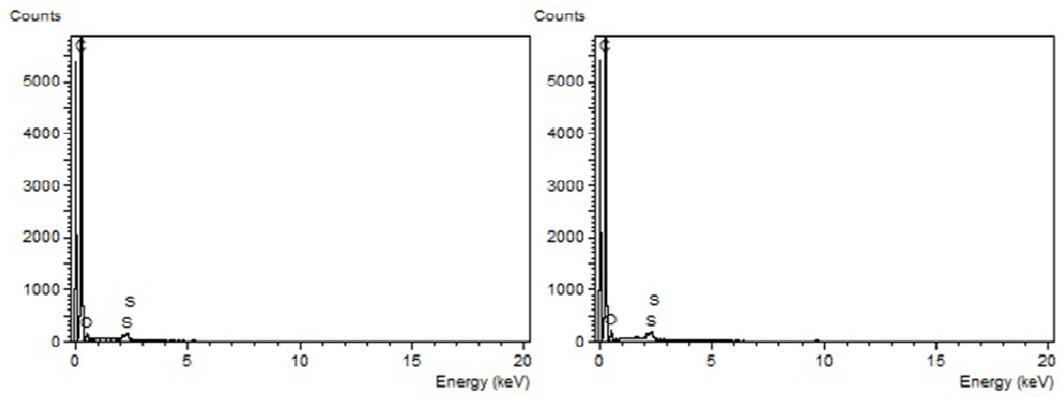


Figura 4.18 Leitura de EDX da amostra “B” em duplicata

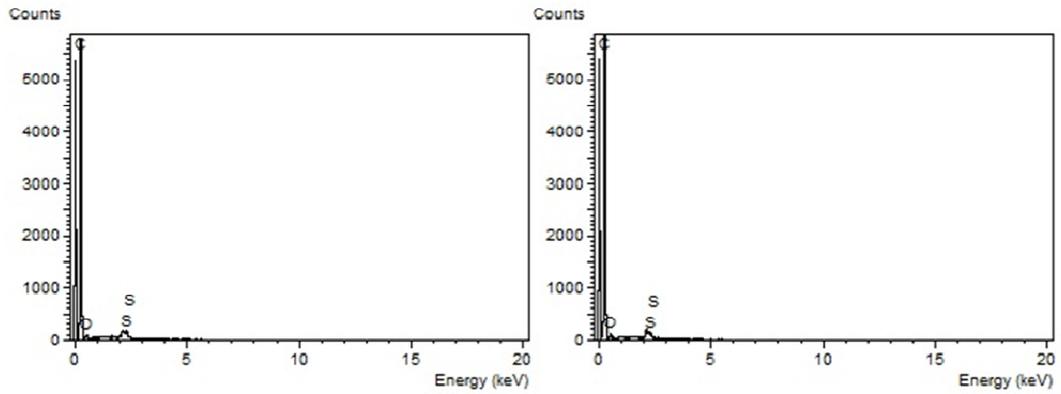


Figura 4.19 Leitura de EDX da amostra “C” em duplicata

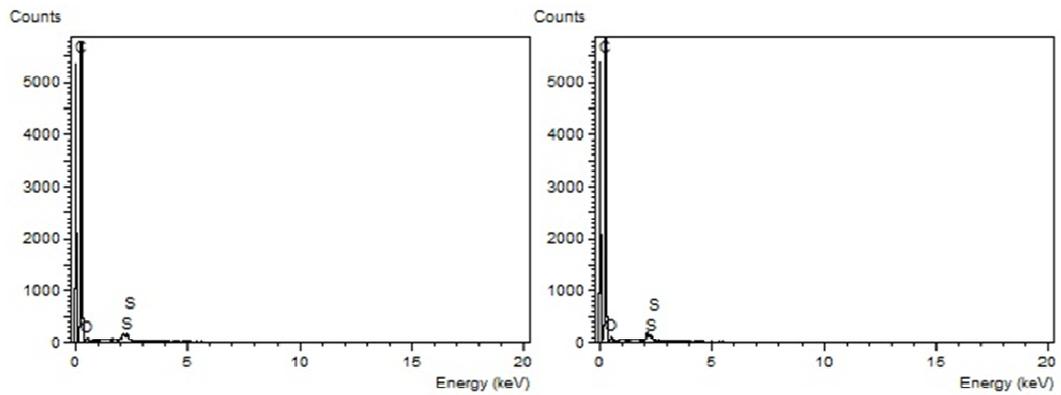


Figura 4.20 Leitura de EDX da amostra “P” em duplicata

A composição elemental das amostras “A”; “B”; “C” e “P” foi realizada em duplicata com resultados semelhantes. Todas as amostras estão constituídas principalmente de carbono (C, $\pm 91\%$), oxigênio (O) e alguns elementos inorgânicos como enxofre (S).

4.7. CONCLUSÃO

Devido aos testes preliminares foi possível estabelecer o método final para análises de petróleos e asfaltenos por GPC, método pelo qual se analisaram frações de petróleo do grupo de pesquisa, frações provenientes da destilação atmosférica, de vácuo, além das amostras provenientes de destiladores centrífugos, centrífugo reativo e de filme descendente.

A técnica de MEV apoiada pela técnica de GPC permitiram observar a estrutura digital e MWD de amostras de asfaltenos provenientes da mesma fração de petróleo e separadas por métodos diferentes (ASTMD-3279, 2007; ASTM D-6560, 2005). Essas amostras (“B” e “C”) possuem diferenças claras na superfície delas, podendo-se tratar de resinas, maltenos ou carbenos e carboides não extraídos, concluindo que para análise rigorosa de asfaltenos devem ser utilizados ambos métodos (precipitação com *n*-heptano segundo ASTM D-3279 (2007) seguida de extração com tolueno segundo ASTM D- 6560 (2005)).

CAPÍTULO 5
**PRODUÇÃO DE ÓLEOS BÁSICOS: RESULTADOS E
DISCUSSÃO**

5. PRODUÇÃO DE ÓLEOS BÁSICOS: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quatro frações de óleo destilado proveniente da destilação molecular (ODDM) foram utilizadas nesta segunda fase. A amostra ODDM I é o produto da destilação molecular do RV ALFA 420°C⁺, a amostra ODDM II do GAMA 545°C⁺, a amostra ODDM III do ALFA 565°C⁺ e a amostra ODDM IV do OMEGA 560°C⁺. Todas as amostras obtidas por SANTOS (2005) a partir dos resíduos de vácuo anteriormente mencionados, a temperatura de evaporador de 340°C ($T_{DM}=340^{\circ}\text{C}$, temperatura máxima). Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações das amostras ODDM I; II; III e IV. Também serão apresentadas as condições de processo para a desaromatização (DA) e desparafinação (DP) e a caracterização e classificação dos produtos obtidos (óleo com características de óleo básico) de acordo com a viscosidade e índice de viscosidade (I.V), bem como, a classificação dentro dos grupos API.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DESTILADO PROVENIENTE DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Os resultados da tabela 5.1 mostram as porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) medidas pelo método SARA para as amostras de ODDM I; II; III e IV, análise que proporciona um conhecimento mais detalhado das quantidades de diferentes tipos de moléculas presentes no óleos a ser processado.

Tabela 5.1 Resultados das análises SARA, metais presentes, teor de asfaltenos e teor de enxofre das quatro amostras (I; II; III e IV) de óleos destilados da destilação molecular

	SARA				ANÁLISE DE METAIS (mg/Kg)			TEOR DE ASFALTENO	TEOR DE ENXOFRE
	%S	%A	%R	%Asf	Ni	Fe	V	%Asf	%Enx
ODDM I	28	64	7,5	<1	0,82	1,00/0,45	6,60	0,78	2,86
ODDM II	22	55	21	1,4	8,80	0,67	3,00	<0,5	0,43
ODDM III	-	-	-	-	-	-	-	-	3,45
ODDM IV	24	57	19	1,2	17,00	0,18	23,00	<0,5	0,76

Fonte: Adaptação dos dados de SANTOS (2005). Com permissão

Os resultados de viscosidade cinemática e densidade dos ODDM I; II; III e IV foram medidos no viscosímetro *Stabinger* e são reportados na tabela 5.2. Não foi possível obter um valor de I.V confiável para a amostra ODDM II devido à impossibilidade do equipamento de medir a viscosidade cinemática desse óleo a 40°C, gerando assim, instabilidade nos valores.

Tabela 5.2 Dados obtidos de viscosidade, densidade, grau API e I.V das quatro amostras (I; II; III e IV) de óleo destilado da destilação molecular

	ODDM			
	I (100°C)	I (70°C)	I (60°C)	I (40°C)
API-A De. 15°C	0,952	0,951	0,951	0,951
Visc. cinemática (mm ² /s)	21,959	69,061	105,890	426,053
Densidade (g/cm ³)	0,8969	0,9155	0,9217	0,9347
SG (a 15°C)	0,952	0,952	0,952	0,952
°API			17,09	
I.V			32,0	
	ODDM			
	II (100°C)	II (70°C)	II (60°C)	II (40°C)
API-A De. 15°C	0,982	0,980	0,980	0,980
Visc. cinemática (mm ² /s)	232,875	1804,800	4583,733	55700,000
Densidade (g/cm ³)	0,9280	0,9457	0,9517	0,9644
SG (a 15°C)	0,982	0,982	0,982	0,982
°API			12,66	
I.V	-	-	-	-
	ODDM			
	III (100°C)	III (70°C)	III (60°C)	III (40°C)
API-A De. 15°C	0,984	0,983	0,983	0,984
Visc. cinemática (mm ² /s)	103,738	564,840	990,816	7681,525
Densidade (g/cm ³)	0,9306	0,9486	0,9545	0,9678
SG (a 15°C)	0,984	0,984	0,984	0,984
°API			12,25	
I.V			36,3	
	ODDM			
	IV (100°C)	IV (70°C)	IV (60°C)	IV (40°C)
API-A De. 15°C	0,975	0,974	0,974	0,973
Visc. cinemática (mm ² /s)	168,898	1359,900	3897,960	31945,500
Densidade (g/cm ³)	0,9211	0,9391	0,9451	0,9576
SG (a 15°C)	0,975	0,975	0,975	0,975
°API			13,63	
I.V	-	-	-	-

SG Densidade relativa do petróleo (densidade do petróleo/densidade da água), medida nas condições padrão (15,6°C e 1 atm).

API-A De 15°C Densidade da amostra medida a 15,6°C e 1 atm. “Letra A” faz referencia ao método A (óleo pesado) do viscosímetro *Stabinger*

5.2. DESAROMATIZAÇÃO DO ÓLEO DESTILADO PROVENIENTE DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Nessa etapa do processo, como o próprio nome já diz, tem-se como meta eliminar parte dos compostos aromáticos, uma vez que esses compostos elevam o I.V, tornando os óleos mais parafínicos. As variáveis utilizadas no processo de desaromatização adotadas nessa dissertação são mostradas na tabela 5.3. Devido à diferença de densidades (óleo $0,9\pm 0,08\text{g/cm}^3$; furfural $1,159\text{g/cm}^3$) estabelece-se um escoamento contracorrente, permitindo a dissolução dos compostos aromáticos pelo furfural e a formação de duas fases, mas não sempre ocorreu a formação das duas fases dentro do funil de separação, tendo assim, que fazer ajustes nas variáveis do processo para conseguir a formação das fases e a conseqüente separação

Tabela 5.3 Variáveis do processo de desaromatização

AMOSTRA	T (°C)	ÓLEO/SOL V (mL)	t (h)	t SEM AGI (min)	t SEP (h)	SEPARAÇÃO DE FASES
ODDM I #1	70	25/16	2	30	24	Não ocorreu separação
	60	25/16	+1,5	+30	+24	Houve separação
ODDM II #2	70	25/16	2	30	24	Houve separação
	80	25/16	2	30	24	Não ocorreu separação
ODDM II #1	85	25/25	2	30	24	Houve separação
	80	25/16	2	30	24	Houve separação
ODDM III #1	80	25/16	2	30	24	Houve separação
ODDM IV #1	80	25/16	2	30	24	Houve separação

#1,#2 Ensaio #1 e/ou #2 da mesma amostra ODDM

Para avaliar a importância do aumento da relação solvente/óleo no processo de desaromatização foram testadas 2 razões mostradas na tabela 5.3, mais especificamente, para o ODDM II, para poder avaliar se com o aumento da relação solvente/óleo no processo, ocorre um aumento do I.V no óleos resultante. O aumento de solvente ajudou a formação das fases da amostra ODDM II e a possível separação de compostos aromáticos aumentando assim o I.V (Seção 5.4) apropriado para o produto final.

5.3. DESPARAFINAÇÃO DO ÓLEO DESAROATIZADO

Nesta etapa, como mencionado anteriormente, o objetivo é retirar o alto teor de parafina responsável pelo ponto de fluidez muito alto, além de um resíduo de carbono indesejável. Seguindo a metodologia para esse processo de desparafinação mostrada no capítulo 3, foi retomada a tabela 3.5 e acoplada com as porcentagens de parafinas extraídas nesta etapa que por sua vez são apresentadas na tabela 5.4

Tabela 5.4 Condições operacionais utilizadas no processo de desparafinação

AMOSTRA	SOLUBILIZAÇÃO		HOMOGENEIZAÇÃO		CRISTALIZAÇÃO 1		CRISTALIZAÇÃO 2		REPOUSO		PARAFINA EXTRAÍDA	
	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	%	
ODDM_DA I	#1	26	13	47	15	23	15	-5	120	-5	10	6,23
	#2	26	20	50	15	23	15	-7	120	-7	10	8,33
ODDM_DA II	#2	26	13	50	15	23	15	-7	120	-7	10	9,70
ODDM_DA III	#1	26	13	50	15	23	15	-7	120	-7	30	14,41
ODDM_DA IV	#1	26	13	52	15	23	15	-7	120	-7	10	6,22

#1,#2 Ensaio #1 e/ou #2 da mesma amostra ODDM

Como pode ser observado na tabela 5.4, para a amostra ODDM_DA I nota-se que mesmo mantendo as demais condições operacionais, a temperatura de cristalização 2 e do repouso (que possibilita a cristalização das parafinas) exerce influência na porcentagem de parafinas extraídas, nesse caso, quanto mais baixa a temperatura, maior é a eficiência da extração de parafinas. O que foi confirmado com o teor de parafina extraída. Por esse motivo, para as amostras ODDM_DA II, III e IV foram então submetidas a mais baixa temperatura (-7°C).

Já comparando as amostras ODDM_DA_DP I #2 e ODDM_DA_DP III oriundas de ODDM provenientes do mesmo tipo de petróleo, mas de diferentes cortes (ALFA 420°C⁺ e ALFA 565°C⁺, respectivamente), pode ser observado que a porcentagem de parafinas extraídas no ODDM_DA_DP III é de quase 43% mais do que o ODDM_DA_DP I #2, isso pode ser influenciado pelo tempo de repouso adotado (30min a -7°C) e pelo tipo fração ALFA 565°C⁺ ser mais pesada do que a fração ALFA 420°C⁺.

5.4. CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO ÓLEO BÁSICO DESAROMATIZADO E DESPARAFINIZADO

O produto final dos processos de desaromatização e desparafinação foi caracterizado com o viscosímetro *Stabinger* medindo a viscosidade cinemática e a densidade. Do mesmo modo, foi medida a densidade API, densidade relativa, grau API e índice de viscosidade. Para avaliar uma possível aplicação dos óleos básicos produzidos, bem como verificar a qualidade do processo de obtenção, foi necessária a caracterização desses óleos, como será apresentado a seguir.

Tabela 5.5 Dados obtidos de viscosidade, densidade, grau API e IV dos ODDM_DA_DP I; II; III e IV

	ODDM_DA_DP			
	I #1 (100 °C)	I #1 (70 °C)	I #1 (60 °C)	I #1 (40 °C)
API-A De. 15°C	0,940	0,939	0,939	0,938
Visc. cinemática (mm ² /s)	11,353	27,403	41,066	122,058
Densidade (g/cm ³)	0,8836	0,9028	0,9092	0,9228
SG (a 15°C)	0,940	0,940	0,940	0,940
°API			19,04	
IV			87,7	
	ODDM_DA_DP			
	I #2 (100 °C)	I #2 (70 °C)	I #2 (60 °C)	I #2 (40 °C)
API-A De. 15°C	0,936	0,935	0,935	0,935
Visc. cinemática (mm ² /s)	11,556	28,949	42,817	109,890
Densidade (g/cm ³)	0,8796	0,8990	0,9054	0,9186
SG (a 15°C)	0,936	0,936	0,936	0,936
°API			19,64	
IV			101,5	
	ODDM_DA_DP			
	II #2 (100 °C)	II #2 (70 °C)	II #2 (60 °C)	II #2 (40 °C)
API-A De. 15°C	0,965	0,963	0,963	0,963
Visc. cinemática (mm ² /s)	71,054	301,613	494,240	3902,450
Densidade (g/cm ³)	0,9097	0,9278	0,9338	0,9468
SG (a 15°C)	0,964	0,964	0,964	0,964
°API			15,22	
IV			47,4	
	ODDM_DA_DP			
	III #1 (100 °C)	III #1 (70 °C)	III #1 (60 °C)	III #1 (40 °C)
API-A De. 15°C	0,973	0,973	0,973	0,973
Visc. cinemática (mm ² /s)	29,909	89,161	152,037	547,717
Densidade (g/cm ³)	0,9188	0,9380	0,9443	0,9576
SG (a 15°C)	0,974	0,974	0,974	0,974
°API			13,78	
IV			80,9	
	ODDM_DA_DP			
	IV #1 (100 °C)	IV #1 (70 °C)	IV #1 (60 °C)	IV #1 (40 °C)
API-A De. 15°C	0,960	0,959	0,958	0,958
Visc. cinemática (mm ² /s)	56,490	239,832	404,209	2180,840
Densidade (g/cm ³)	0,9048	0,9230	0,9291	0,9422
SG (a 15°C)	0,960	0,960	0,960	0,960
°API			15,94	
IV			52,3	

A tabela 5.6 busca comparar os dados da caracterização da matéria-prima ODDM I; II; III e IV com os dados da caracterização do produto obtido ODDM_DA_DP I; II; III e IV. Os processos de desaromatização e desparafinação do óleo ODDM resultaram na diminuição dos valores de API-A De. 15°C e SG (a 15°C, 1atm) em 1,75%. A viscosidade cinemática a 98,9°C para as amostras ODDM_DA_DP I; II; III e IV diminuiu 51,71%, 30,51%, 28,83%, 33,45% respectivamente do valor da viscosidade antes dos processos de DA e DP. Assim como, o I.V depois dos processos DA e DP para as amostras de ODDM I#1; I#2 e III aumentaram aproximadamente 2,74; 3,71 e 2,23 vezes seu valor respectivamente. O interesse está nas amostras antes e depois dos processos de DA e DP, devido a isso não foi realizada a caracterização do ODDM_DA.

Tabela 5.6 Grau API e índice de viscosidade da matéria-prima ODDM e do produto ODDM_DA_DP para análise comparativa

	ODDM I	ODDM_DA_DP I	
		#1	#2
Visc. cSt 98,9°C	21,959	11,353	11,556
API-A De. 15°C	0,951	0,939	0,935
SG (a 15°C)	0,952	0,94	0,936
°API	17,09	19,04	19,64
IV	32	87,7	101,5
	ODDM II	ODDM_DA_DP II	
Visc. cSt 98,9°C	232,875	-	71,054
API-A De. 15°C	0,982	-	0,965
SG (a 15°C)	0,982	-	0,964
°API	12,66	-	15,22
IV	-	-	47,4
	ODDM III	ODDM_DA_DP III	
Visc. cSt 98,9°C	103,738	29,909	-
API-A De. 15°C	0,984	0,973	-
SG (a 15°C)	0,984	0,974	-
°API	12,25	13,78	-
IV	36,3	80,9	-
	ODDM IV	ODDM_DA_DP IV	
Visc. cSt 98,9°C	168,898	56,490	-
API-A De. 15°C	0,974	0,96	-
SG (a 15°C)	0,975	0,96	-
°API	13,63	15,94	-
IV	-	52,3	-

#1,#2 Ensaio #1 e/ou #2 da mesma amostra ODDM

Classificando os produtos obtidos, de acordo com “*The american petroleum institute, publication 1509. With permission*” apud (LYNCH, 2008) na tabela 2.7, fazendo uma análise dos valores de I.V determinados para todos os óleos básicos des arommatizados e desparafinados aqui produzidos, assumindo como base o teor de enxofre das matérias-primas utilizadas (ODDM, tabela 5.1), é possível classificar as amostras ODDM_DA_DP I e III como pertencentes ao grupo API tipo I (% enx >0,03; %Sat <90 e I.V ≥ 80 a <120), podendo assim serem aplicados como lubrificantes após aditivção para fins determinados que exijam esse tipo de classificação. Já as amostras de ODDM_DA_DP II e ODDM_DA_DP IV podem ser classificadas como pertencentes ao grupo API tipo V (Todos os óleos básicos não incluídos nos grupos I, II, III ou IV (e.x. naftênicos e sintéticos não POA’s, esters, PAG alquilaromaticos, etc.)), já que seu I.V final não se encaixa entre os grupos I a IV (é menor que 80), e, por sua vez, segundo LYNCH (2008) quando isso ocorre, pode ser dito que se trata de óleos naftênicos.

O I.V também permite indicar a natureza dos óleos básicos produzidos, conforme SANTOS (2005), na tabela 2.7, se apresenta a classificação que leva em conta o índice de viscosidade para saber se o óleo básico produzido é do tipo aromático, naftênico, misto ou parafínico. Os óleos básicos ODDM_DA_DP I e ODDM_DA_DP III são do tipo parafínico, uma vez que apresentam valores de índice de viscosidade maiores que 80. Ainda, baseado nisso, os óleos básicos ODDM_DA_DP II e ODDM_DA_DP IV podem ser classificados como naftênicos, já que apresentam valores de índice de viscosidade entre 10 e 50.

Ainda, com o intuito de seguir classificando os óleos básicos obtidos, pode ser dito que de acordo com a tabela 2.8, que dependendo da viscosidade cinemática a 37.8 °C classifica os óleos básicos como: *spindle* leve, *spindle*, neutro leve (NL), neutro médio (NM), neutro pesado (NP), brilhante (*bright stock*, BS), cilindro leve (CL) ou cilindro pesado (CP), é possível classificar as amostras ODDM_DA_DP I como **neutro pesado**. Já a amostra ODDM_DA_DP III que se origina do mesmo tipo de petróleo ALFA, porém de um resíduo mais pesado (565°C⁺), pode ser classificada como **brilhante** (*Bright stock*), o que é coerente, uma vez que esse resíduo possui maior complexidade.

Da mesma forma, as amostras ODDM_DA_DP II e ODDM_DA_DP IV podem ser classificadas como **cilindro pesado**, estando de acordo com o tipo de petróleo que originou estes óleos básicos, uma vez que os petróleos GAMA e OMEGA têm menor grau API que o petróleo ALFA (vide tabela 5.6), sendo conseqüentemente mais pesados, produzindo um ODDM também mais pesado e, assim, a mesma lógica é seguida para o óleo básico produzido.

Tabela 5.7 Classificação dos produtos obtidos dos processos de desaromatização e desparafinação da corrente de destilado da destilação molecular dos petróleos ALFA 420°C⁺; GAMA 545°C⁺; ALFA565°C⁺ e OMEGA 560°C⁺

PETRÓLEO alimentado na UDM		ODDM_DA_DP	CATEGORIA API	TIPO DE ÓLEO BÁSICO		I.V.
NOME	T(°C ⁺)					
ALFA	420	I	Grupo I	NP	Parafínico	>80
GAMA	545	II	Grupo V	CP	Naftênico	10-50
ALFA	565	III	Grupo I	BS	Parafínico	>80
OMEGA	560	IV	Grupo V	CP	Naftênico	10-50

NP	Óleo básico neutro pesado
CP	Óleo básico cilindro pesado
BS	Óleo básico brilhante, <i>bright stock</i>

5.5. CONCLUSÃO

Segundo o que foi discutido acima e, resumido na tabela 5.7, nota-se que os óleos básicos produzidos nessa dissertação apresentam coerência entre as distintas classificações, comprovando assim o sucesso do processo de obtenção empregado, valorando o ODDM, uma vez que foram produzidos óleos básicos que podem ter aplicação futura de acordo com o foco desejado, atingindo assim um dos objetivos principais deste trabalho.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. CONCLUSÕES

Uma vez que o objetivo principal desta dissertação é, a valoração dos produtos ultrapesados gerados no processo de destilação molecular (DM), foram analisados os destilados (ODDM) e resíduos (RDM) da DM, focando no uso do ODDM para produção de óleos básicos, precursores de lubrificantes, e do RDM para obtenção de asfaltenos, como precursores de nanoestruturas de carbono, dando continuidade às pesquisas do grupo. Sendo assim, a seguir são apresentadas algumas conclusões desta pesquisa.

Conclui se, que quanto mais pesado a fração de petróleo usada na separação de asfaltenos, maior será o teor de asfaltenos extraídos, asfaltenos provenientes do mesmo tipo de petróleo e da mesma fração quando precipitados pelo método ASTM D-3279 (2007) vão ter maior teor de asfaltenos (NHI) do que a mesma amostra precipitada também pelo método ASTM D3279 (2007) e depois extraída com tolueno pelo método ASTM D-6560 (2005).

Os testes preliminares de cromatografia de permeação em gel (GPC) com arranjos de colunas diferentes e com curvas de calibração “triplo detector” e “convencional” com poliestirenos de massa molar conhecida, serviram para o aprimoramento das condições do método e da curva de calibração mista (poliestirenos e hidrocarbonetos) usada na análise qualitativa e quantitativa de frações de petróleo do grupo de pesquisa provenientes dos destiladores moleculares centrífugo, centrífugo reativo e de filme descendente. Assim, foi possível determinar a massa molar dos asfaltenos utilizando a calibração convencional do GPC com mistura de padrões conhecidos de poliestirenos de baixa massa molar e padrões de hidrocarbonetos, o que permitiu comparar os métodos utilizados para a separação dos asfaltenos e avaliar satisfatoriamente estes compostos.

Com o uso da técnica de DLS foi possível avaliar a tendência (em solução) dos asfaltenos a se agregar com o tempo, sendo uma técnica simples e promissora para o monitoramento de tamanho de partículas.

Adicionalmente, as técnicas MEV/EDX e FTIR permitiram a caracterização completa dos asfaltenos. Foi possível observar a morfologia concluindo que para análise rigorosa de asfaltenos devem ser utilizados ambos os métodos, precipitação com *n*-heptano segundo ASTM D-3279 (2007) seguida de extração com tolueno segundo ASTM D- 6560 (2005). Além disso, os espectros de FTIR que indicaram a presença dos grupos aromáticos, alifáticos, carbonilas e sulfóxidos, entre outros, concordantes com a presença de compostos naftênicos, aromáticos, saturados e olefinas, característicos da composição dos asfaltenos.

Quanto à produção de óleo base a partir do destilado da DM, observou-se que a etapa de desaromatização fez que os I.V's dos ODDM I e III aumentaram aproximadamente de duas a quatro vezes seu valor. Aliás, considerando a porcentagem de parafinas obtida no processo de desparafinação, pode ser concluído que para a etapa de cristalização de parafinas, temperaturas menores e tempos de repouso maiores, influenciam positivamente na extração das mesmas.

Nota-se que os óleos básicos produzidos nesta dissertação apresentam coerência entre as distintas classificações, comprovando assim o sucesso do processo de obtenção empregado na etapa de desaromatização e desparifinação, valorando o ODDM, uma vez que foram produzidos óleos básicos que podem ter aplicação futura de acordo com o foco desejado.

Assim, a presente dissertação alcançou os objetivos inicialmente propostos de agregar valor às frações ultrapesadas de petróleo, contribuindo com a comunidade científica e com os avanços em valoração do petróleo pesado, que é tão comum no Brasil e ainda necessita de melhoras no processo.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o desdobramento da pesquisa realizada nesta dissertação, são propostas algumas sugestões para trabalhos futuros, a saber:

- Avaliar a curva de calibração mista do GPC com amostras de hidrocarbonetos e polímeros de massas molares conhecidas separadas e misturadas;
- Aditivação dos óleos produzidos de características de óleo básico com esferas de carbono provenientes da corrente de resíduo ultrapesado (resíduos da DM);
- Estudo da oxidação e do comportamento reológico do produto com características de óleo básico aditivado com esferas de carbono;
- Melhorar a etapa de recuperação de furfural, buscando as condições de evaporação do solvente residual no óleo;
- Análise da distribuição da massa molar dos destilados da DM antes e depois do processo de obtenção do óleo básico para fins comparativos;
- Caracterização dos óleos básicos por outras técnicas, como por exemplo, cor, ponto de fluidez, teor de enxofre, estabilidade oxidativa, complementando o estudo aqui realizado e direcionando para uma futura aplicação dos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. Processos de Refino. Curso de formação de engenheiros de petróleo da Petrobras. Rio de Janeiro: Petrobras, 2002.

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 (ENQUALAB). Rede Metrológica do Estado de São Paulo (REMESP), SP, Brasil, junho 2005.

AHMARUZZAMAN, M., SHARMA, D. K. Characterization of liquid products obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with plastics. *Energy & Fuels*, v.20, p.2498-2503, 2006

ALI, F. A., GHALOUM, N., HAUSER, A. Structure representation of asphaltene GPC fractions derived from Kuwaiti residual oils. *Energy & Fuels*, v20, p.231-238. 2006.

ANDREWS, R., JACQUES, D., RAO, A. M., DERBYSHIRE, F., QIAN, D., FAN, X., DICKEY, E. C., CHEN, J. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chemical Physics Letters*, v.303, p.467-474, 1999.

ANTON PAAR. Reference Manual, Stabinger Viscometer, SVM 3000 / G2, firmware version: 2.0.8, 2009.

AMYX, J. W., BASS, D. M., WHITING, R. L. Petroleum reservoir engineering - Physical properties. New York: Mc Graw-Hill Book Company, p.610, 1960.

ASHOORI, S., ABEDINI, A., ABEDINI, R., QORBANI-NASHEGHI, KH. Comparison of scaling equation with neural network model for prediction of asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* v.72 p.186–194, 2010.

ASTM International, D92-05. Standard test method for flash and fire points by Cleveland open cup tester, november 2010.

ASTM International, D93-11. Standard test methods for flash point by Pensky-Martens closed cup tester. 2011.

ASTM International, D445-11. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity), may 2011.

ASTM International, D1500-07. Standard test method for ASTM color of petroleum products (ASTM color scale), december 2007.

ASTM international, D2270-10. Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100°C. 2010.

ASTM International D3279-07. Standard test method for n-heptane insolubles, 2007.

ASTM International D4124-09. Standard test method separation of asphalt into four fractions, august 2009.

ASTM International D6560-00 (Reapproved 2005)/IP143-01. Standard test method for determination of asphaltenes (Heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. 2005.

ASTM International, D7042-11. Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by stabinger viscosimeter (and the calculation of kinematic viscosity), march 2011

AWAJA, F., PAVEL, D. Design aspects of used lubricating oil re-refining. Elsevier. 2006.

BRINGEL, R. M. Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos. Fortaleza: Departamento de química orgânica e inorgânica, Universidade Federal de Ceará. 2007. Dissertação (Mestrado).

CARRETEIRO, R. P., BELMIRO, P. N. A. Lubrificantes e lubrificação industrial. Editora Interciência. 2006.

CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. Lubrificantes e lubrificação. São Paulo: Ed. MAKRON. Books, 1998.

CENTENO, G., TREJO, F., ANCHEYTA, J., CARLOS, A. Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en um sistema a presión. Journal of the Mexican Chemical Society. v.48, p.179-188. 2004.

CHANG, S. H., ROBINSON, P. R. Practical advances in petroleum processing. Springer Science. 2006.

CHEVRON BRASIL LTDA. Fundamentos de lubrificação. Chevron Corporation, junho 2005.

CONCAWE, Product dossier nº 97/108, p.1-51. Disponível em:

http://www.concawe.be/Download/Reports/Rpt_97-108.pdf. Acesso em: 2008.

DETTMAN, H., INMAN, A., SALMON, S. Chemical characterization of GPC fractions of athabasca bitumen asphaltene isolated before and after thermal treatment. Energy & Fuels. v.19, p.1399-1404. 2005.

FARAH, M. A. Caracterização do petróleo e seus produtos. Apostila, Programa de trainees PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, janeiro 2003.

GORDILLO, C. A., MACÍAS-MACÍAS, C., SBAITE, P., TOMIE-KOROISHI, E., BERNARDO-HENRIQUES, C., MACIEL-FILHO, R. Caracterização de Asfaltenos Obtidos a Partir de Frações Ultrapesadas de Petróleo por Meio de GPC e DLS. Proceedings Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2010a.

GORDILLO, C. A., MACÍAS-MACÍAS, C., SBAITE, P., TOMIE-KOROISHI, E., BERNARDO-HENRIQUES, C., MACIEL-FILHO, R. Caracterização de Asfaltenos Obtidos a Partir de Frações Ultrapesadas de Petróleo por Meio de FTIR, RMN e MEV. Proceeding Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2010b.

HOCKING, M. B. Handbook of chemical technology and pollution control. Handbook of chemical technology and pollution control. Elsevier Science & Technology Books. Capítulo 18. 3ª edição, January 2006.

IP 143/04. Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. Standard methods for analysis and testing of petroleum and related products, v.1, Institute of petroleum, London 2004.

ISLAS-FLORES, C. A., BUENROSTRO-GONZALEZ, E., LIRA-GALEANA, C. Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography. Fuel, v.85, p.1842-1850, March 2006.

ISACSSON, U., ZENG, H. Relationships between bitumen chemistry and low temperature behaviour of asphalt. Construction and building materials, v.11, n.2, p.83-91, 1997.

KIDENA, K., KAMIYAMA, Y., NOMURA, M. A possibility of the production of carbon nanotubes from heavy hydrocarbons. Fuel Processing Technology, v.89, p.449-454. 2008.

LIMA, F. S. G., ARAÚJO, M. A. S., BORGES, L. E. P. Determination of the carcinogenic potential of lubricant base oil using near infrared spectroscopy and chemometrics. Tribology International, v.36, p.691-696. 2003.

LINAN, L. Z., LIMA, N. M. N., BATISTELLA, C. B., MEDINA, L., MACIEL-FILHO, R., MACIEL, M. R. W. Correlação para prever as massas moleculares de cortes pesados de petróleo. Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química, v.v, p.67-72, 2008.

LOPES, M. S., WINTER, A., BATISTELLA, C. B., MACIEL-FILHO, R., MACIEL, M. R. W., MEDINA, L. Extensão da curva PEV- Ponto de ebulição verdadeiro obtidas pelo processo de destilação molecular. Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química, v.xxx, p.69-73, 2008.

LOPES, M. S., SBAITE, P., MACIEL, M. R. W., MACIEL-FILHO, R., MEDINA, L. C. Destilação molecular de resíduos de petróleo e uso de osmometria de pressão de vapor para determinação de massa molar das frações pesadas obtidas. Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química, v.327, p.30, 2010

LUBRI-NORTE. Lubri-Norte Lubrificantes Ltda. Disponível em:

http://www.ronet.com.br/lcfdores/comp_ad.html. Atualizado em: 1997. Acesso em: Abril 2008.

LUCENA, M. C. C., SOARES, S. A., SOARES, J. B. O uso da técnica HP-GPC na caracterização de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS. Proceedings 3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gas, 2004.

LUO, P., GU, Y. Characterization of a heavy oil-propane system in the presence of absence of asphaltene precipitation. Fluid Phase Equilibria, v.277, p.1-8, march 2009.

LYNCH, T.R. Process chemistry of lubricant base stocks. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group. 1ª edição. 2008.

MACÍAS MACÍAS, C. Projeto e construção de um reator para produção de nanoestruturas de carbono. Síntese e caracterização de esferas de carbono produzidas a partir de resíduo da destilação molecular de petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. Dissertação (Mestrado).

MACÍAS-MACÍAS, C., GORDILLO, C. A., SBAITE, P., MACIEL-FILHO, R. Production of carbon spheres by a non-catalytic indirect pyrolysis of petroleum molecular distillation residue. Carbon Submitted. 2011.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. Apostila sem data.

MALVERN. Dynamic light scattering: An introduction in 30 minutes. Malvern Instruments ltd. Disponível em: www.malvern.com.uk. Acesso em: November 2009

NAVARRO-QUINTERO, L. C., RUDOLF SEIDL, P., TASIC, L., LEAL, K. Z., MENEZES, S. M. C., NUNES, E. C. A. Caracterização de subfrações de asfaltenos de resíduos de vácuo obtidas usando misturas heptano-tolueno (HEPTOL). 4º PDPETRO, Campinas, SP, outubro 2007.

NAVARRO-QUINTERO, L. C. Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, novembro 2009. Tese (doutorado).

NEALE, M. J. Lubrication and reliability handbook. Butterworth-Heinemann publications. Woburn. 2001.

PANTOJA, M. F. Síntese eletroquímica e caracterização de polímeros provenientes de misturas de anilina e o-metoxianilina. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1998. Dissertação (Mestrado).

PECORA, R. <http://www.isbnlib.com/preview/0306417901/Dynamic-Light-Scattering-Applications-of-Photon-Correlation-Spectroscopy>. 1985.

PÉREZ-HERNÁNDEZ, R., MENDOZA-ANAYA, D., MONDRAGÓN-GALICIA, G., SPINOSA, M. E., RODRÍGUEZ-LUGO, V., LOZADA, M., ARENAS-ALATORRE, J. Microstructural study of asphaltene precipitated with methylene chloride and n-hexane. Fuel, v.83, p.977-982, 2003.

PETKOV, P., TASHEVA, J., STRATIEV, D. Extraction approach for desulphurization and dearomatization of middle distillates. Petroleum & Coal, v.46, p.13-18. 2004

SATO, S., TAKANOHASHI, T., TANAKA, R. Estimation of the structural parameter distribution of asphaltene using preparative GPC technique. Heavy Hydrocarbon Resources, p.65-74, january 2005.

SBAITE, P., WINTER, A., BATISTELLA, C. B., MACIEL-FILHO, R., MACIEL, M. R. W., GOMES, A., KUNERT, R., MEDINA, L., BITTENCOURT, C. P., LEITE, L. M. Caracterização de correntes de resíduos pesados de petróleos obtidas pelo processo de destilação molecular. *Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química*, v.285, p.70-73, 2006. (A)

SBAITE, P., BATISTELLA, C. B., WINTER, A., MACIEL-FILHO, R., MACIEL, M. R. W., GOMES, A., MEDINA, L., KUNERT, R. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation and optimization. *Petroleum Science and Technology*, v.24, n.3, p.275-283, março 2006. (B)

SBAITE, P., BATISTELLA, C. B., WINTER, A., VASCONCELOS, C. J. G., MACIEL, M. R. W., MACIEL-FILHO, R., GOMES, A., MEDINA, L., KUNERT, R. True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation. *Petroleum Science and Technology*, v.24, n.3, p.265-274, august 2006. (C)

SANTOS, P. S. D. Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. Tese (Doutorado).

SERGEANT, G. D., STUBINGTON, J. F., BARRETT, D., PHILLIPPS, I. Characteristics of a lubricating oil base stock produced from rundle shale oil. *Fuel processing technology*, v.41 p.147-157, 1995.

SKOOG, D. A. *Principios de análisis instrumental*. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España, 5ª edição, 2002.

STRAUSZ, O. P., PENG, P., MURGICH, J., About colloidal nature of asphaltene and the MW of covalent monomeric units. *Energy & Fuels*, v16, p.809-822, may 2002.

SPEIGHT, J. G., LONG, R. B., TROWBRIDGE, T. D. Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. *Fuel*, v.63, n.5, p.616-620, may 1984.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 4ª edição, 2006.

RAMOS, A. C. S. Asfaltenos em petróleos Brasileiros: Agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, janeiro 2001. Tese (Doutorado).

RAO, R. N. Computer-assisted analytical techniques in quality assurance of fuels and lubricants. Trends in analytical chemistry, v.21(3), p.175-186, 2002.

ROCHA, A. M. J., PIMENTEL, M. F., MARTORELLI, S. Estimativa da incerteza associada à determinação da viscosidade cinemática de óleos lubrificantes. Metrologia-2003-Metrologia para Vida, v.Setembro, p.01-05, 2003.

TOJIMA, M., SUHARA, S., IMAMURA, M., FURUTA, A. Effect of asphaltene on stability of residual oil. Catalysis Today, v.43, p.347-351. 1998.

TOVAR, L. P. Modeling and simulation of the centrifugal reactive molecular distillation: Development, assessment and application to upgrading heavy petroleum fractions. 2011 (*em andamento*), 450p. Ph. D. Tese (Doctorate of Chemical Engineering) – School of Chemical Engineering, State University of Campinas, Campinas, 2011.

TREJO, F., CENTENO, G., ANCHEYTA, J. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. Fuel, v.83, p.2169-2175, July 2004.

VAKILI-NEZHAAD, G. R., MODARRESS, H., MANSOORI, G. A. Solvent extraction of aromatic components from lube-oil cut by n-methylpyrrolidone (NMP). Chem. Eng. Technol., v.22, 1999.

VISCOTEK. Setting the standard for GPC: Complete guide for GPC/SEC/GFC instrumentation and detection technologies. Viscotek corporation. 2006.

YASAR, M., AKMAZ. S., GURKAYNAK, M. A. Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltenes. Fuel, v.86, p.1737-1748, january 2007.

ZAVIDOV, V. I., SHAPCHENKO, N. I., DAL, V. I. Degree of extraction of various hydrocarbon groups with furfural from gas oil produced by coking. Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel (do inglês Chemistry and technology of fuels and oils) v.1, p.29-30, january 1966.