



JULIE ANDREA BALLESTEROS HERNANDEZ

**APLICAÇÃO DO LASER DE CO<sub>2</sub> PARA REMOÇÃO DE ÁCIDOS E  
ENXOFRE DOS PETRÓLEOS PESADOS E DESENVOLVIMENTO DE  
METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES  
TERMO-FÍSICAS**

CAMPINAS  
2013





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**JULIE ANDREA BALLESTEROS HERNANDEZ**

**APLICAÇÃO DO LASER DE CO<sub>2</sub> PARA REMOÇÃO DE ÁCIDOS  
E ENXOFRE DOS PETRÓLEOS PESADOS E  
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE  
CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMO-FÍSICAS**

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da  
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutora,  
na área de Desenvolvimento de Processos e Produtos.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DE  
DOUTORADO DEFENDIDA POR JULIE ANDREA BALLESTEROS  
HERNANDEZ E ORIENTADA PELO PROF. DR. RUBENS MACIEL  
FILHO.

A handwritten signature in blue ink, which appears to read "Rubens Maciel Filho", is written over a horizontal line. Below the line, the name "Prof. Dr. – Rubens Maciel Filho" is printed in a black, sans-serif font.

Prof. Dr. – Rubens Maciel Filho

CAMPINAS  
2013

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

B212a Ballesteros-Hernandez, Julie Andrea  
Aplicação do laser de CO<sub>2</sub> para remoção de ácidos e enxofre dos petróleos pesados e desenvolvimento de metodologias de caracterização das propriedades termo-físicas / Julie Andrea Ballesteros Hernández. -- Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Rubens Maciel Filho.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo. 2. Lasers de dióxido de carbono. 3. Calorimetria diferencial de varredura. 4. Destilação molecular. 5. Radiação. I. Maciel Filho, Rubens, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: CO<sub>2</sub> laser application for acid and sulfur removal of heavy oils and development of characterization methods of thermo-physical properties

Palavras-chave em Inglês: Oil, Carbon dioxide lasers, Differential scanning calorimetry, Molecular distillation, radiation

Área de concentração: Engenharia Química

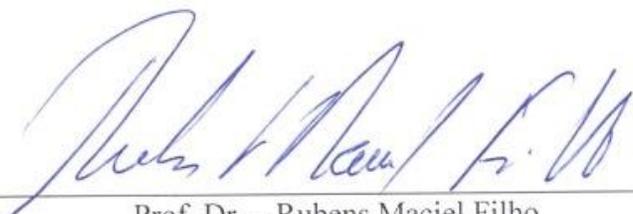
Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: Gilvan Anderson Gadioli Fischer, Christiane de Arruda Rodrigues, Rodrigo Alvarenga Rezende, Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

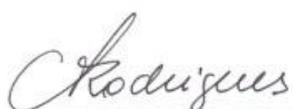
Data da defesa: 22-03-2013

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

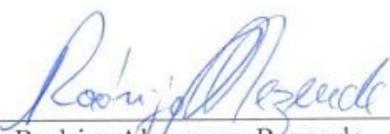
Tese de Doutorado defendida por Julie Andrea Ballesteros Hernandez e aprovada em (22) de (março) de (2013) pela banca examinadora constituída pelos doutores:

  
Prof. Dr. – Rubens Maciel Filho

  
Dr. Gilvan Anderson Gadioli Fischer

  
Pr<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Christiane de Arruda Rodrigues

  
Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

  
Dr. Rodrigo Alvarenga Rezende

Campinas, 22 de Março de 2013



## **DEDICATÓRIA**

A minha mãe Esperanza que sempre estará no meu coração, a meu pai Juan, a minha irmã Johanna e a meu sobrinho Said.



## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, pelo apoio incondicional, a meus pais pela educação e formação que me ofereceram desde criança e a minha irmã pela coragem de ficar sozinha em casa.

Ao meu namorado e companheiro Mauricio, pelo carinho e a companhia nestes últimos anos aqui no Brasil e fora dele também.

À minha irmã de coração Kerstin por se preocupar sempre por mim e a minha mãe de coração Françoise que sempre pensa em mim.

Ao meu orientador Rubens Maciel Filho, por acreditar em mim, pela amizade e por todos os conhecimentos transmitidos.

Ao professor Baudilio Coto, a Raúl Gimenez e a Longinos Velasco pelo apoio e por me ajudar no meu estágio em Madri.

Ao professor Marcos Eberlin, ao Clécio Klitzke e ao laboratório ThoMson pela colaboração e o apoio.

À minha amiga Julie Katerine e meu amigo Jhon, pela companhia, as conversas e o carinho sempre oferecido, e aos meus amigos de petróleo especialmente ao Omar, Carlos e Cíntia.

À minha amiga Aline, dona do meu sotaque que sempre me escutou, me corrigiu e apesar da distância, sempre esteve presente; à Mariane por me acompanhar e apoiar e sempre me escutar.

Aos meus companheiros do LOPCA e LDPS que colaboraram e sempre me escutaram, em especial ao André, Fernando, Viktor, Cibelem, Rodrigo, Mylene, Ingrid, Paulinha, Anderson e Érica.

Aos Drs. Viktor Cárdenas, Gilvan A. Gadioli Fischer, Rodrigo A. Rezende, Christiane de Arruda Rodrigues por aceitarem participar da minha banca de defesa. Obrigada pela leitura cuidadosa e pelas sugestões de enorme valor para a finalização deste trabalho.

À FAPESP pela oportunidade e o apoio financeiro.

*“Siga sua plenitude, e o Universo lhe abrirá portas onde só havia paredes.”*

*Joseph Campbell*



## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo principal, estudar e propor uma nova metodologia para a remoção de ácidos e enxofres dos petróleos pesados o que poderia evitar problemas de corrosão, geração de outros componentes de alta toxicidade e/ou para a prevenção de problemas futuros relacionados com o processo de destilação. Outro objetivo deste trabalho é também propor metodologias de caracterização de petróleos brasileiros a partir da determinação de propriedades termo-físicas e físico-químicas. A proposta consiste no desenvolvimento de procedimentos para a remoção de ácidos e enxofres por meio da radiação de laser de CO<sub>2</sub> no petróleo e na determinação de propriedades termo-físicas por meio da calorimetria diferencial de varredura (DSC), como capacidade calorífica, entalpia, temperatura de aparecimento e desaparecimento de parafinas, teor de parafinas, e propriedades físico-químicas, como densidade, massa molar, viscosidade, entre outras, importantes na modelagem matemática de processos de exploração e refino de petróleos. Este conjunto de técnicas de caracterização possibilita obter informações necessárias para tomadas de decisões no desenvolvimento de processos. Neste contexto, foi feito um planejamento experimental para o uso do laser de CO<sub>2</sub> sobre um petróleo cru para avaliar, com análises dos componentes polares por ESI FT-ICR MS, a remoção de ácidos e enxofre do petróleo, e foram obtidos resultados apreciáveis. Além disso, dois petróleos crus foram caracterizados por meio das suas propriedades termo-físicas como calor específico, entalpia, condutividade térmica e suas propriedades físico-químicas, como a densidade, viscosidade e massa molar. Também foram analisados cortes e resíduos da destilação molecular por meio de calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria (TG), osmometria de pressão de vapor (VPO), ressonância magnética nuclear (RMN), cromatografia a líquido de alto desempenho (HPLC) e microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), obtendo propriedades como a temperatura de aparecimento e desaparecimento de parafinas, a curva de precipitação de parafinas, a porcentagem de parafinas, a temperatura de transição vítrea, a estabilidade térmica, a massa molar, a estrutura das moléculas e a porcentagem de aromáticos presentes nas amostras. Os resultados mostraram que existe uma

diminuição da intensidade relativa dos compostos de O<sub>2</sub> (ácidos carboxílicos) para todos os ensaios com o laser de CO<sub>2</sub>, obtendo-se um máximo de remoção de 41,3% e uma diminuição em alguns casos para os compostos de enxofre com um máximo de remoção de 9,1%.

**Palavras-Chave:** Petróleo; Laser de CO<sub>2</sub>; Calorimetria Diferencial de Varredura; Destilação molecular, radiação.

## ABSTRACT

This project has as its main focus, to study and to propose a new method for removing acids and sulfurs of heavy oil to prevent corrosion problems and the generation of other components of high toxicity and / or for the prevention of future problems related to the process of distillation and furthermore to propose methods for characterization of Brazilian oils from the determination of thermophysical properties and physicochemical. The proposal is the development of procedures for the removal of acids and sulfurs by CO<sub>2</sub> laser radiation in oil and the determination of thermophysical properties by differential scanning calorimetry as heat capacity, enthalpy, temperature of appearance and disappearance of paraffins, paraffin content, and physicochemical properties such as density, molar mass, viscosity, among others, which are important in the mathematical modeling of exploration and refining processes of petroleum. This can be done by a set of characterization techniques which lead us to get information necessary for the development of processes. In this context, an experimental design was done considering the use of CO<sub>2</sub> laser for a crude oil to evaluate with analyzes of polar components by ESI FT-ICR MS the removal of acids and sulfur from the oil, and significant results were obtained. Furthermore, the crude oils were characterized by their thermophysical properties such as specific heat, enthalpy, heat conductivity and its physicochemical properties such as density, viscosity and molar mass. Moreover molecular distillation residues and cuts were analyzed by means of differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), vapor pressure osmometry (VPO), nuclear magnetic resonance (NMR), high performance liquid chromatography (HPLC), polarized light microscopy (PLM), obtaining properties such as the temperature of appearance and disappearance of paraffins, the curve of precipitation of paraffins, the percentage of paraffins, the glass transition temperature, thermal stability, molar mass, structure molecules and percentage of aromatics present in the samples. The results show that there is a decrease in the relative intensity of O<sub>2</sub> compounds (carboxylic acids) for all tests with CO<sub>2</sub> laser, giving a maximum

removal of 41.3% and a decrease in some cases for the compounds sulfur with a maximum removal of 9.1%.

The characterizations presented in this work are of great importance not only to the general knowledge of currents and crude oil, but also to the process modeling and to prevent future problems.

**Keywords:** Oil, CO<sub>2</sub> Laser; Differential Scanning Calorimetry; Molecular distillation, radiation.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>xxi</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xxv</b>
<b>LISTA DE NOMENCLATURAS .....</b>	<b>xxvii</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Organização desta Tese.....	3
<b>CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1. O Petróleo .....	5
2.1.1. Origem e formação. ....	6
2.1.2. Composição química. ....	8
2.1.3. Classificação e tipos de Petróleos.....	11
2.1.4. Métodos de caracterização.....	13
2.1.5. Garantia de escoamento.....	15
2.1.5.1. Caracterização dos petróleos por meio das propriedades de frio.....	20
• Temperatura inicial de aparecimento e desaparecimento das parafinas. ....	20
• Ponto de fluidez.....	21
• Ponto de gelificação.....	22
• Temperatura de transição vítrea (Tg).....	22
• Curva de precipitação de parafinas.....	22
2.1.6. Petroleômica. Análise dos constituintes do petróleo. ....	22
2.1.6.1. Ionização por <i>Electrospray</i> .....	24
2.1.6.2. Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS).....	26
2.1.6.3. Análise dos dados em petroleômica. ....	27
2.1.7. Reservas, Produção e Consumo.....	34

2.1.8. O “Pré-sal” .....	39
2.1.9. Refino do Petróleo. ....	42
2.2. Aspectos gerais da corrosão por compostos de enxofre. ....	53
2.2.1. Conversão de tióis a H <sub>2</sub> S. ....	53
2.2.2. Conversão de sulfetos e bissulfetos a H <sub>2</sub> S e tióis. ....	54
• Sulfetos (R-S-R) .....	54
• Bissulfetos (R-S-S-R) .....	54
2.3. Aspectos gerais da corrosão por ácidos naftênicos. ....	55
2.3.1. Química dos ácidos Naftênicos. ....	56
2.3.1.1. Número de Acidez Total (TAN) ou Índice de acidez (IAT).....	57
2.3.2. Mecanismo de corrosão por ácidos naftênicos. ....	58
2.4. O Fenômeno de radiação .....	59
2.4.1. Fontes de radiação laser.....	60
2.4.1.1. Processos de Geração de Laser.....	61
2.4.1.2. Aplicações. ....	63
2.4.2. Processos de radiação térmica .....	65
2.4.2.1. Radiação química de hidrocarbonetos .....	66
2.5. Considerações finais sobre o capítulo.....	68
<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>71</b>
3.1. Fonte de radiação laser de CO <sub>2</sub> .....	76
3.2. Reator utilizado para a irradiação. ....	79
3.3. Caracterização das propriedades termo-físicas e físico-químicas.....	80
3.3.1. Análise Elementar.....	81
3.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetric</i> (DSC) .....	82
3.3.3. Cromatografia de Permeação em Gel, ( <i>Gel Permeation Chromatography</i> , GPC).....	93
3.3.3.1. Calibração convencional.....	96
3.3.3.2. Calibração Universal .....	97
3.3.4. Osmometria de pressão de vapor (VPO) .....	99
3.3.5. Microscopia Ótica de luz polarizada (MOLP).....	103
3.3.6. Ressonância Magnética Nuclear (RNM).....	105

3.3.7. Termogravimetria (TG).....	110
3.3.8. Cromatografia a líquido de alto desempenho, <i>High Performance/Pressure Liquide Chromatography</i> (HPLC).....	115
3.3.9. Determinação da densidade e da viscosidade.....	117
3.3.10. Destilação Simulada (SIMDIS).....	119
3.3.11. Análise dos constituintes do petróleo depois da irradiação.....	123
3.4. Planejamento de Experimentos.....	123
3.5. Considerações finais sobre o capítulo.....	125
<b>CAPÍTULO 4. ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DOS PETRÓLEOS S E R. ....</b>	<b>127</b>
4.1. Caracterizações antes da irradiação com laser de CO <sub>2</sub> .....	127
4.1.1. Análise Elementar.....	127
4.1.2. Temperatura de Craqueamento (decomposição do petróleo).....	128
4.1.3. Calor Específico.....	129
4.1.4. Entalpia.....	130
4.1.5. Condutividade Térmica.....	131
4.1.6. Massa Molar.....	133
4.1.7. Viscosidade.....	138
4.1.8. Densidade e massa específica.....	139
4.1.9. Temperatura de ebulição e curvas de destilação.....	140
4.2. Análise dos constituintes do petróleo após a irradiação com o laser de CO <sub>2</sub> . ....	145
4.2.1. Análise estatística.....	155
<b>CAPÍTULO 5. ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DOS CORTES E RESÍDUOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR. ....</b>	<b>161</b>
5.1. Análise Elementar.....	161
5.2. Determinação da WAT e WDT.....	162
5.3. Curva de precipitação de parafinas.....	167
5.4. Quantidade total de parafinas precipitadas.....	169
5.5. Temperatura de transição vítrea.....	173
5.6. Termogravimetria (TG).....	174

5.7. Osmometria de pressão de vapor (VPO) .....	178
5.8. Ressonância Magnética Nuclear (RNM) .....	179
5.9. Cromatografia a líquido de alto desempenho (CLAD).....	181
5.10. Microscopia Ótica de luz polarizada (MOLP).....	182
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>185</b>
6.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	189
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>191</b>
<b>Anexo A – RESÍDUOS GERADOS .....</b>	<b>211</b>
<b>Apêndice A – PUBLICAÇÃO DE TRABALHOS.....</b>	<b>213</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Evolução da matéria orgânica durante a sedimentação, litificação dos sedimentos e da geração de petróleo. ....	8
Figura 2.2 – Estrutura química: (a) Piridina, (b) Indol. ....	10
Figura 2.3 – Estrutura química do Furano. ....	10
Figura 2.4 – Estrutura química de alguns compostos sulfurados no petróleo cru. (a) Mercaptano, (b) Tiofenol, (c) Tiofeno, (d) Benzotiofeno.....	11
Figura 2.5 a) Parafina Macrocrystalina e b) Parafina microcrystalina. ....	16
Figura 2.6 – Variação da temperatura de fusão de <i>n</i> -parafinas em função do número de átomo de carbono, —■— <i>n</i> -parafinas pares, —▲— <i>n</i> -parafinas ímpar.....	19
Figura 2.7 - Compostos típicos ionizados seletivamente por electrospray.....	23
Figura 2.8 - Ilustração esquemática de uma fonte de ionização por “ <i>Electrospray</i> ”.....	25
Figura 2.9 - Exemplificação do funcionamento de uma cela de ICR. ....	27
Figura 2.10 - Duas expansões de um espectro de ESI(-) FT-ICR MS de petróleo. Na expansão inferior as séries de sinais estão espaçadas em 14.01565 Da. Na expansão superior ilustra os espaçamentos dos sinais em 2.01565 Da.....	29
Figura 2.11 - Histograma mostrando as classes identificadas em duas diferentes amostras de petróleo. Nota-se também a distribuição dos compostos em relação ao DBE para a classe N. ....	30
Figura 2.12 - Distribuição do número de carbonos para quatro classes de compostos identificados em uma amostra de petróleo por ESI FT-ICR MS. ....	30
Figura 2.13 - Gráfico de Kendrick para classe N dos constituintes polares obtidos a partir dos dados de ESI (+) FT-ICR MS de uma amostra de petróleo.....	32
Figura 2.14 - Comparação entre duas amostras de petróleo por ESI (+). Relação H/C, N/C e O/C para as classes N, NO e NO <sub>2</sub> . ....	33
Figura 2.15 - Gráficos de números de carbono vs. DBE de uma amostra de Diesel por ESI(+) FT-ICR MS.....	33
Figura 2.16 – Reservas provadas de petróleos, segundo regiões geográficas, (bilhões barris) ....	35
Figura 2.17 – Produção de petróleos, segundo regiões geográficas em 2011, (milhões de barris/dia).....	36
Figura 2.18 – Participação de países no consumo mundial de petróleo em 2011. ....	37
Figura 2.19 – Distribuição percentual das reservas provadas de petróleo, segundo Unidades da Federação.....	37
Figura 2.20 – Distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo – 2011	38

Figura 2.21 – Distribuição percentual da produção de derivados não energéticos de petróleo – 2011 .....	39
Figura 2.22 – Mapa da Petrobrás mostrando a região do Pré-Sal.....	40
Figura 2.23 – Distribuição das camadas .....	41
Figura 2.24 – Esquema simplificado do processo de refino.....	43
Figura 2.25 – Esquema da Destilação Fracionada do Petróleo com as principais aplicações.....	47
Figura 2.26 – Composto estérico com enxofre obstaculizado.....	49
Figura 2.27 – Composto enxofrados nos diferentes tipos de combustíveis.....	50
Figura 2.28 – Regiões críticas de dano nas unidades de destilação.....	55
Figura 2.29 – Equipamento para emissão de laser no laboratório Kastler-Brossel .....	60
Figura 2.30 – Esquema dos componentes principais do laser .....	62
Figura 3.1 - Sistema Laser de CO <sub>2</sub> implantado no LOPCA/FEQ.....	76
Figura 3.2 - Laser de CO <sub>2</sub> 50W. ....	77
Figura 3.3 - Esboço dos cabeçotes galvanométricos e da lente convergente.....	78
Figura 3.4 - Reator para a irradiação do petróleo. ....	79
Figura 3.5 – Montagem do sistema Laser de CO <sub>2</sub> para irradiação do petróleo. ....	80
Figura 3.6 – Calorímetro diferencial de varredura DSC823e.....	83
Figura 3.7 – a) Termograma de resfriamento e b) aquecimento.....	85
Figura 3.8 – Determinação do <i>onset</i> . ....	86
Figura 3.9 – Determinação da $T_g$ .....	91
Figura 3.10 – Mecanismo de separação do GPC.....	95
Figura 3.11 – Passos da amostragem da GPC/SEC.....	96
Figura 3.12 – Curva de calibração.....	97
Figura 3.13 – Esquema do Osmômetro de Pressão de vapor. ....	99
Figura 3.14 – Osmômetros de pressão de Vapor Knauer, K-7000 (esq), Type 11 (dir.).....	102
Figura 3.15 – Mecanismo da ação do polarizador.....	103
Figura 3.17 – Microscópio ótico Nikon Eclipse 80i.....	105
Figura 3.17 – Esquema da instalação de RMN.....	108
Figura 3.18 – Fotografia do equipamento de <sup>1</sup> H RMN. ....	108
Figura 3.19 – Identificação dos sinais de <sup>13</sup> C RMN. ....	109
Figura 3.20 – Termograma de a) TG e b) DTG.....	111
Figura 3.21 – Processo de decomposição térmica em única etapa. ....	112
Figura 3.22 – Processo de perda de massa em única etapa.....	113
Figura 3.23 – SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. TA instruments. ....	114
Figura 3.24 – Esquema detalhado de um HPLC.....	116
Figura 3.25 – Células de Medição completa (1- Elemento Peltier, 2- Célula de Viscosidade, 3- Célula de Densidade).....	118
Figura 3.26 – Foto do viscosímetro Stabinger SVM 3000 Anton Paar.....	119
Figura 3.27 - Sistema cromatográfico utilizado para a técnica HT-SimDis-GC .....	122

Figura 4.1 - Varredura do DSC para as amostras dos petróleos S e R. ....	129
Figura 4.2 - Calor específico vs. Temperatura dos petróleos S e R. ....	130
Figura 4.3 - Entalpia vs. Temperatura dos petróleos S e R. ....	131
Figura 4.4 - Variação da condutividade térmica para os petróleos S e R. ....	133
Figura 4.5 - Perfil obtido por GPC para o petróleo S. ....	135
Figura 4.6 - Curva de calibração para a determinação da constante do padrão. ....	136
Figura 4.7 - Curva dos petróleos S e R para a determinação da massa molar. ....	137
Figura 4.8 - Curva de calibração obtida por HT-SimDis GC. ....	142
Figura 4.9 - Curva PEV dos petróleo S e R. ....	143
Figura 4.10 – Porcentagem de número de carbonos dos petróleos R e S. ....	145
Figura 4.11 - Resultados para o modo positivo por ESI FT-ICR MS. ....	147
Figura 4.12 - Resultados para o modo negativo por ESI FT-ICR MS parte A. ....	148
Figura 4.13 - Resultados para o modo negativo por ESI FT-ICR MS parte B. ....	149
Figura 4.14 - Resultados para o modo negativo por ESI FT-ICR MS parte C. ....	150
Figura 4.15 – Distribuição da intensidade relativa das classes de compostos identificados por ESI(-)FT-ICR MS para o petróleo S. ....	151
Figura 4.16 – Porcentagem relativas das classes de compostos identificados por ESI(-)FT-ICR MS para o petróleo S. ....	152
Figura 4.17 – Diagramas de número de carbono <i>versus</i> DBE para os compostos da classe S identificados por ESI (-) FT-ICR MS para o controle, e os ensaios 1, 2, 3, 4 e 5. ....	153
Figura 4.18 – Diagramas de número de carbono <i>versus</i> DBE para os compostos da classe S identificados por ESI (-) FT-ICR MS para os ensaios 6, 7, 8 e 9. ....	154
Figura 4.19 – Grafico Pareto das variáveis independentes estudadas para os compostos de O <sub>2</sub> . ....	157
Figura 4.20 – Superfícies de resposta para o planejamento 2 <sup>3</sup> ....	159
Figura 5.1 – Termograma para o cálculo de a) WAT e b) WDT da alimentação. ....	162
Figura 5.2 – Termogramas para o cálculo de a) WAT y b) WDT. 1) Corte 400-523 °C. 2) Corte 400-549 °C. 3) Corte 400-662 °C. ....	163
Figura 5.3 – Termogramas para o cálculo de a) WAT y b) WDT. 1) Resíduo 523 °C+. 2) Resíduo 549 °C+. 3) Resíduo 662 °C+. ....	164
Figura 5.4 – Traçado da linha base segundo LÉTOFFÉ no termograma obtido no aquecimento. ....	165
Figura 5.5 – Curva de precipitação de parafinas para a alimentação. ....	167
Figura 5.6 – Curva de precipitação de parafinas para os cortes. 1) Corte 400-523 °C. 2) Corte 400-549 °C. 3) Corte 400-662 °C. ....	168
Figura 5.7 – Curva de precipitação de parafinas para os resíduos. 1) 523 °C. 2) 549 °C. 3) 662 °C. ....	169
Figura 5.8 – Distribuição de parafinas para a alimentação a) resfriamento b) aquecimento. ....	170
Figura 5.9 – Distribuição de parafinas para os cortes a) resfriamento b) aquecimento. 1) Corte 400-523 °C. 2) Corte 400-549 °C. 3) Corte 400-662 °C. ....	171

Figura 5.10 – Distribuição de parafinas para os resíduos a) resfriamento b) aquecimento. 1) Resíduo 523 °C. 2) Resíduo 549 °C. 3) Resíduo 662 °C. ....	172
Figura 5.11 – Termograma de TG dos cortes. ....	175
Figura 5.12 – Termograma de TG da alimentação e dos resíduos. ....	175
Figura 5.13 – Termograma de TG das correntes (corte e resíduos ) 523 °C. ....	176
Figura 5.14 – Termograma de TG das correntes (corte e resíduos ) 549 °C ....	176
Figura 5.15 – Termograma de TG das correntes (corte e resíduos ) 662 °C ....	177
Figura 5.16 – Espectro de <sup>13</sup> C RMN para o corte 400-562 °C ....	179
Figura 5.17 – WAT obtida por MOLP, DSC e programa de cálculo do PETROLAB.....	183
Figura 5.18 – WDT obtida por MOLP, DSC e programa de cálculo do PETROLAB.....	183
Figura 5.19 – Fotos do microscópio a) antes e b) depois das rampas a 25 °C. 1. Alimentação. 2. Corte 400-523°C. 3. Corte 400-549°C. 4.Corte 400-662 °C.....	184
Figura A.1 – Rótulo resíduo químico. ....	212

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição química do petróleo por elementos (GRUSE, 1960). .....	9
Tabela 2.2 – Tipo de petróleo em função da sua densidade (MINPLAN). .....	12
Tabela 2.3 – °API sugerido por algumas instituições/setores da indústria petrolífera. ....	12
Tabela 2.4 – Classificação dos óleos crus em função do fator de Watson. ....	13
Tabela 2.5 – Tipo de petróleo em função da sua densidade. ....	13
Tabela 2.6 – Métodos de análise físico-químicos usados para a caracterização de cortes pesados de petróleo. ....	14
Tabela 2.7 – Características dos depósitos macro e microcristalinos.....	17
Tabela 2.8 – Reservas provadas de petróleo (ANP, 2012). ....	35
Tabela 2.9 – Principais produtos do petróleo. ....	45
Tabela 2.10 – Produtos e Subprodutos combustíveis (ANP, 1998). ....	46
Tabela 2.11 – Classes de compostos que contem enxofre no petróleo (SCHUIT AND GATES, 1973). ....	49
Tabela 2.12 –Resumo dos processos de dessulfurização para gasolina e diesel, (BLUMBERG, 2003).....	52
Tabela 2.13 – Energias de dissociação das ligações químicos simples do carbono, (GRAY, 1994). ....	53
Tabela 2.14 –Estruturas mais comuns nos ácidos naftênicos (TURNBULL, 1998). ....	57
Tabela 2.15 – Tipos de laser e seus comprimentos de onda correspondentes. ....	65
Tabela 3.1 –Reagentes sólidos utilizados no projeto.....	71
Tabela 3.2 –Reagentes líquidos utilizados no projeto. ....	72
Tabela 3.3 –Gases utilizados no projeto.....	72
Tabela 3.4 –Petróleo R. ....	72
Tabela 3.5 –Petróleo S.....	73
Tabela 3.6 –Condições de operação para a Destilação molecular. ....	73
Tabela 3.7 –Resultados da Destilação Molecular.....	74
Tabela 3.8 –Caracterizações dos cortes e resíduos da destilação Molecular. ....	74
Tabela 3.9 – Técnicas de caracterização aplicadas no desenvolvimento do projeto. ....	75
Tabela 3.10 – Características do Laser de CO <sub>2</sub> modelo LR50. ....	77
Tabela 3.11 - Comparação dos quatro diferentes métodos de medição do Cp.....	89
Tabela 3.12 – Características do set de colunas do GPC.....	98
Tabela 3.13 –Deslocamentos em função do próton presente na molécula. ....	107
Tabela 3.14 –Deslocamento em função do tipo de carbono.....	109

Tabela 3.15 – Métodos de Destilação Simulada.....	120
Tabela 3.16 - Condições do injetor e detector no método utilizado na técnica HT – SimDis-GC .....	122
Tabela 3.17 - Padrões comerciais utilizados na técnica HT-SimDis-GC.....	122
Tabela 3.18 – Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para o petróleo S.....	124
Tabela 4.1 – Análise elementar dos petróleos S e R.....	127
Tabela 4.2 - Condutividade térmica a diferentes temperaturas para os petróleos S e R.....	132
Tabela 4.3 - Massas molares para os petróleos S e R por GPC.....	134
Tabela 4.4 - Conteúdo de asfaltenos nos petróleos S e R.....	136
Tabela 4.5 - Viscosidade dinâmica obtida para os petróleo S e R.....	138
Tabela 4.6 - Viscosidade cinemática obtida para os petróleo S e R.....	138
Tabela 4.7 - Densidades a diferentes temperaturas para os petróleos S e R.....	140
Tabela 4.8 - Densidades 20 °C/4 °C dos petróleo S e R.....	140
Tabela 4.9 – Classificação das frações segundo a faixa de ebulição.....	144
Tabela 4.10 – Distribuição dos PEV dos petróleos R e S segundo as faixas de ebulição.....	144
Tabela 4.11 – Porcentagem dos hidrocarbonetos dos petróleos R e S.....	145
Tabela 4.12 – Intensidade relativa das classe de compostos identificados por ESI(-)FT-ICR MS para o petróleo S.....	150
Tabela 4.13 – Variação da intensidade relativa das classe de compostos identificados por ESI(-)FT-ICR MS para o petróleo S.....	151
Tabela 4.14 – Tabela dos efeitos para os compostos de O <sub>2</sub> .....	156
Tabela 4.15 – Tabela dos efeitos para os compostos de O <sub>2</sub> .....	156
Tabela 5.1 – Análise elementar dos cortes e resíduos da destilação molecular.....	161
Tabela 5.2 - Valores de WAT e WDT.....	166
Tabela 5.3 - Valores do ponto de fluidez.....	166
Tabela 5.4 – Porcentagem total de <i>n</i> -parafinas precipitadas (p/p).....	173
Tabela 5.5 – Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ).....	173
Tabela 5.6 – Comparação das porcentagens de destilado.....	177
Tabela 5.7 – Massa molar dos corte e a alimentação obtida por VPO.....	178
Tabela 5.8 – Estimativa da massa molar dos resíduos.....	178
Tabela 5.9 – Resultados para <sup>1</sup> H RMN.....	180
Tabela 5.10 – Resultados para <sup>13</sup> C RMN.....	180
Tabela 5.11 – Porcentagem de aromáticos para os cortes, a alimentação e um resíduos.....	181
Tabela 5.12 – WAT e WDT para os cortes do petróleo por microscopia e DSC.....	182

## LISTA DE NOMENCLATURAS

### Letras Latinas

<b><i>A</i></b>	Área da seção transversal	$m^2$
<b><i>B</i></b>	Campo magnético uniforme	
<b><i>C</i></b>	Capacidade Calorífica	[J/°C]
<b><i>c</i></b>	Número de carbonos	
<b><i>C<sub>p</sub></i></b>	Calor específico	[J/g.°C]
<b><i>m</i></b>	Massa	[g]
<b><i>m</i></b>	Molalidade da dissolução	[mol <sub>sto</sub> /Kg <sub>ste</sub> ]
<b><i>m<sub>s</sub></i></b>	Massa do soluto	[g]
<b><i>m<sub>d</sub></i></b>	Massa do solvente	[g]
<b>%D</b>	Porcentagem de Destilado	
<b><i>E</i></b>	Energia	[eV]
<b><i>F</i></b>	Força do campo magnético	
<b><i>H</i></b>	Entalpia	[J/g]
<b><i>h</i></b>	Número de hidrogênios	
<b><i>i</i></b>	Corrente	[A]
<b><i>K<sub>a</sub></i></b>	Constante do padrão para a medição da massa molar por VPO	[mV.Kg/mol]
<b><i>K<sub>f</sub></i></b>	Constante crioscópica	
<b><i>K<sub>p</sub></i></b>	Constante da amostra para a medição da massa molar por VPO	[mV.Kg/g]
<b><i>K<sub>uop</sub></i></b>	Fator de caracterização de Watson	
<b><math>\overline{M}_n</math></b>	Massa molar numérica média	[mol/g]
<b><i>M<sub>w</sub></i></b>	Massa molar ponderal média (GPC)	
<b><i>M<sub>WD</sub></i></b>	Distribuição de massa molar	
<b><i>n</i></b>	Número de nitrogênios	
<b><i>P</i></b>	Pressão	[μbar]

$q$	Carga do íon	
$Q$	Vazão de alimentação	[g/h]
$Q_A$	Calor	[J]
$P$	Pressão	[μbar]
$r$	raio	
$R$	Resistência elétrica do disco termoelétrico	[Ohm]
$R_o$	Resistência de referência, V/A	[Ohm]
$R_h$	Raio hidrodinâmico	
$R_g$	Raio de giro	
$T$	Temperatura, ponto de congelamento do solvente quando contém o soluto em dissolução	[°C, K]
$t$	tempo	[s]
$T_b$	Temperatura de ebulição média	[K]
$T_c$	Temperatura de cristalização	
$T_f$	Ponto de congelamento do solvente puro	[°C]
$T_g$	Temperatura de Transição vítrea	[°C]
$T_{pp}$	Ponto de fluidez	
$V$	Velocidade o íon	
$V_h$	Volume hidrodinâmico	
$V_R$	volume de retenção	
$W$	Massa do petróleo ou derivado	
$x$	Altura da amostra	[m]
$X_a$	Concentração da amostra	[g <sub>sto</sub> /Kg <sub>ste</sub> ]
$\Delta R$	Varição da resistência, V/A	[Ohm]
$\Delta s$	Tensão	[mV]
$\Delta T$	Varição da Temperatura	[°C]
$\Delta T_f$	Descenso crioscópico	[°C]

---

### Letras Gregas

$\gamma$	Densidade relativa	
$\nu$	Viscosidade cinemática, CST	[mm <sup>2</sup> /s]

$\mu$	Viscosidade dinâmica	[Kg/m.s, <i>mPa.s</i> ]
$k$	Condutividade Térmica	[W/m.K]
$\rho$	Densidade	[Kg/m <sup>3</sup> ]
$\alpha$	Constante de proporcionalidade	
$w_i$	Concentração molal do soluto	[mol/Kg]
$w_p$	Concentração molal do padrão	[mol/Kg]
$W_c$	Frequência Ciclotrônica	
$\lambda$	Condutividade Térmica	[W/m.K]
$\lambda_o$	Comprimento de onda	[Å]
$\theta$	Delta de temperatura	[°C]

### Subscrito

<b>DM</b>	Destilação Molecular
<b>alim</b>	Alimento
<b>cond</b>	Condensador
<b>corte</b>	Corte ou destilado obtido da destilação molecular
<b>Res</b>	Resíduo da destilação molecular
<b>asf</b>	Asfaltenos

### Abreviações

<b>AC</b>	Alquilação Catalítica
<b>ATE</b>	Alto Teor de Enxofre
<b>BTE</b>	Baixo Teor de Enxofre
<b>CC</b>	Craqueamento Catalítico
<b>CD</b>	Compact Disc
<b>CP</b>	Cloud point
<b>C<sub>n</sub>H<sub>m</sub></b>	Hidrocarboneto
<b>CT</b>	Craqueamento Térmico

<b>DA</b>	Destilação Atmosférica
<b>DBE</b>	Doubel Bond Equivalent
<b>dir</b>	direita
<b>DV</b>	Destilação a Vácuo
<b>DVD</b>	Digital Versatile Disc
<b>esq.</b>	esquerda
<b>FE</b>	Fase estacionária
<b>FM</b>	Fase móvel
<b>GLP</b>	Gás liquefeito de petróleo
<b>HC</b>	Hidrocraqueamento
<b>HDS</b>	Hidrodessulfurização
<b>HDT</b>	Hidrotratamento de derivados
<b>HD-DVD</b>	High Density Digital Versatile Disc
<b>IAT</b>	Índice de Acidez Total
<b>IP</b>	Índice de polidispersão
<b>IR</b>	Índice de Refração
<b>IV</b>	Viscosidade Intrínseca
<b>NAN</b>	Número de Acidez Naftênica
<b>NN</b>	Número de Neutralização
<b>PEV</b>	Pontos de ebulição Verdadeiros
<b>PFE, FBP</b>	Ponto Final de Ebulição
<b>PIE, IBP</b>	Ponto Inicial de Ebulição
<b>PP</b>	Pour point
<b>QAV</b>	Querosene para aviação
<b>RAT</b>	Resíduo da destilação atmosférica
<b>RC</b>	Reforma Catalítica
<b>RV</b>	Resíduo de fundo da destilação a vácuo
<b>SG</b>	Gravidade Específica
<b>TAN</b>	Total Acid Number
<b>TG</b>	Tratamento de gás

<b>u.m.a.</b>	Unidade de massa atômica
<b>YAG</b>	yttrium aluminium garnet

---

### **Siglas**

<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>API</b>	American Petroleum Institute
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>BP</b>	British Petroleum
<b>CENPES</b>	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
<b>CEPETRO</b>	Centro de Estudos de Petróleo
<b>CDTECH</b>	Community Development Technologies
<b>CG</b>	Cromatografia Gasosa
<b>CLAD</b>	Cromatografia a líquido de alto desempenho
<b>CLAE</b>	Cromatografia a líquido de alta eficiência
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetric
<b>DTG</b>	Termogravimetria Derivada
<b>ESI</b>	Ionização Electrospray
<b>EXAFS</b>	Raios X de estrutura fina estendida
<b>FCC</b>	Fluid Catalytic Cracking
<b>FEQ</b>	Faculdade de Engenharia Química
<b>FID</b>	Detector de Ionização de Chama
<b>FT-ICR MS</b>	Espectrometria de massas de ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier
<b>GPC</b>	Cromatografia de Permeação em Gel
<b>HEET</b>	Hydrocarbon Enhancement Electron-beam Technology
<b>HPLC</b>	High Performance/Pressure Liquid Chromatography
<b>LASER</b>	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
<b>LD</b>	Dessorção a Laser
<b>LDPS</b>	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
<b>LOPCA</b>	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado

<b>MALDI</b>	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization
<b>MS</b>	Espectrometria de massa
<b>MOLP</b>	Microscopia Ótica de Luz Polarizada
<b>NASA</b>	National Aeronautics and Space Administration
<b>NMR</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>OPEP</b>	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
<b>PETROBRAS</b>	Petróleo Brasileiro S/A
<b>PETROLAB</b>	Laboratório de Caracterização da Universidad Rey Juan Carlos
<b>Py-GC</b>	Pirólisis – Cromatografia Gasosa
<b>SAP</b>	Saturados, Aromáticos e resinas Polares
<b>SARA</b>	Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos.
<b>SEC</b>	Cromatografia de Exclusão de Tamanho
<b>SIMDIS</b>	Destilação Simulada
<b>TAN</b>	Total Acid Number
<b>TIAC</b>	Temperatura Inicial de Aparecimento de Ceras
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>UNICAMP</b>	Universidade Estadual de Campinas
<b>UV-VIS</b>	Ultra Violeta - Visível
<b>VPO</b>	Osmometria de Pressão de Vapor
<b>WAT</b>	Wax Appearance Temperature
<b>WDT</b>	Wax Disappearance Temperature
<b>WPC</b>	Wax Precipitation Curve
<b>XANES</b>	Espectroscopia de Absorção de Raios X
<b>XPS</b>	Espectroscopia de Foto-elétron de Raios X

---

# **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. Introdução**

Entre os compostos orgânicos que formam o petróleo encontram-se principalmente hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. e o comportamento de uma mistura desse tipo depende principalmente de seus constituintes, das quantidades relativas desses constituintes e das condições termodinâmicas nas quais ela se encontra.

Os derivados de petróleo são constituídos por frações obtidas a partir dos diversos processos de refino de petróleos. Nos derivados de petróleo podem estar presentes uma ou mais frações de diferentes processos de refino. Numerosos são os processos de refino utilizados na produção de derivados.

Nos processos de exploração e refino de petróleo encontram-se problemas com os componentes ácidos e com o enxofre presente no petróleo devido ao fato de que estes componentes podem ocasionar corrosão, formação de hidratos, ou gerar outros componentes de alta toxicidade. Isso leva à necessidade de remoção destas impurezas, normalmente, através de processos de absorção. Neste trabalho, se propõe o desenvolvimento de uma nova metodologia para a extração destes componentes não desejáveis no processamento de petróleo por meio da radiação de laser de CO<sub>2</sub>. A análise dos resultados obtidos na radiação é feita utilizando espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier, que é uma técnica de ultra-alta resolução que abriu as portas para análise da composição polar do petróleo e que tem sido utilizada atualmente no monitoramento ou caracterização de petróleos (COLATI, 2013 e FREITAS, 2013)

Entre os vários processos existentes na indústria do petróleo, cobrindo exploração e refino, problemas operacionais relacionados à vazão de líquidos e gases através das tubulações podem estar presentes. Nesta área, os estudos de garantia de escoamento pretendem assegurar a vazão

nas condições requeridas, pois em situações mais extremas isso pode ser crítico. Um exemplo disso é a exploração de petróleo em águas profundas, como é a região do pré-sal, já que no fundo do poço o petróleo se encontra a uma temperatura mais alta e no fundo do mar até a superfície a temperatura é muito mais baixa, dificultando o transporte do petróleo cru. Estudos no óleo pré-sal são importantes pelo alto conteúdo de parafinas que este apresenta. Neste contexto, no presente trabalho propõem-se também metodologias de caracterização de petróleos brasileiros a partir da determinação de propriedades termo-físicas e físico-químicas como a temperatura de transição vítrea, a porcentagem de parafinas, o calor específico, a entalpia, a condutividade térmica, a densidade, a massa molar, entre outras, propriedades importantes para a garantia de escoamento e para o melhor aproveitamento do petróleo.

A remoção de ácidos representa um avanço importante na área do petróleo já que melhora a qualidade do mesmo e evita problemas futuros nos processos de exploração e refino. O conjunto de técnicas de caracterização de petróleos crus ou frações de petróleo representa um avanço considerável no sistema da análise daquelas frações e, como consequência imediata, fornece informações necessárias para o desenvolvimento de processos e definição de políticas operacionais, que podem levar a ganhos na qualidade do produto final.

A proposta consiste no desenvolvimento de procedimentos para a remoção de ácidos e enxofres por meio da radiação de laser de  $\text{CO}_2$  no petróleo e na determinação de propriedades termo-físicas por meio da calorimetria diferencial de varredura. Estas informações são usadas na modelagem matemática de processos de exploração e refino de petróleos, já que estas propriedades são aplicadas diretamente nos balanços de massa e energia, ou são utilizadas como intermediárias no cálculo de parâmetros. Os dados destas propriedades ou parâmetros em função da temperatura a qual o material encontra-se submetido são encontrados na literatura para soluções de poucos componentes. No entanto, para soluções multicomponentes e constituídas de misturas complexas como petróleos e seus cortes e resíduos pesados, os dados disponíveis são poucos ou estão limitados a componentes de baixos valores de temperatura de ebulição. Assim, neste trabalho, é apresentado um conjunto de técnicas de caracterização que possibilitam obter informações necessárias para o desenvolvimento de processos e definições de políticas operacionais.

## 1.2. Objetivos

Neste contexto, o objetivo geral deste projeto é o desenvolvimento de uma nova metodologia para a remoção de ácidos e enxofre de petróleos brasileiros e a caracterização de petróleos através da determinação de suas propriedades termo-físicas e físico-químicas. Assim, os objetivos específicos deste trabalho são:

- ✚ Utilização do laser de CO<sub>2</sub> para remoção de ácidos e enxofre de petróleos crus e análise do potencial de remoção destes compostos através da espectrometria de massas de ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier
- ✚ Determinação das propriedades termo-físicas dos petróleos brasileiros, temperatura de craqueamento, calor específico, entalpia, condutividade térmica, por meio da calorimetria diferencial de varredura.
- ✚ Determinação das propriedades térmicas, temperatura de aparecimento e desaparecimento dos cristais, temperatura de transição vítrea, curva de precipitação de parafinas, porcentagem de parafinas e análise da instabilidade térmica de frações de petróleo (cortes e resíduos pesados) no DSC.
- ✚ Análise da estrutura das cadeias e da porcentagem de aromáticos das frações pesadas de petróleo.
- ✚ Determinação das propriedades físico-químicas tais como densidade, massa molar, viscosidade cinemática e dinâmica.

## 1.3. Organização desta Tese

Dentro deste contexto, no Capítulo 1 é apresentada uma introdução do trabalho realizado, os objetivos e a organização da tese e as principais contribuições desta Tese.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica dos principais estudos relacionados a este trabalho, na qual foram abordados o petróleo, sua origem e formação, composição química, classificação e tipos de petróleos, métodos de caracterização, garantia de escoamento, refino, reservas, produção e consumo e o “pré-sal”.

Também foi abordado o fenômeno de radiação através do uso de laser de CO<sub>2</sub>, a dessulfurização e aspectos gerais da corrosão por compostos de enxofre e por ácidos naftênicos.

O capítulo 3 apresenta a metodologia proposta e empregada no desenvolvimento do projeto, a descrição dos equipamentos e dos procedimentos experimentais abordado neste trabalho, como também os reagentes químicos empregados e algumas características das matérias primas.

O Capítulo 4 apresenta os resultados das caracterizações dos petróleos S e R (nomes fantasia) antes da irradiação através do DSC, e também são apresentados os resultados da irradiação do petróleo S para familiarização com o equipamento. Igualmente, são apresentados os resultados obtidos no processo de irradiação para o petróleos S por meio de um planejamento de experimentos e a análise do potencial de remoção de ácidos e enxofre através dos constituintes do petróleo realizada por meio da espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) e usando como mecanismo de ionização *electrospray* (ESI).

O Capítulo 5 mostra as análises e caracterizações dos cortes e resíduos da destilação molecular, obtidos a partir de um trabalho paralelo desenvolvido no laboratório por ROCHA (2012), por meio das propriedades de frio, determinando propriedades como a temperatura de aparecimento e desaparecimento das parafinas, a porcentagem de parafinas, a distribuição de *n*-parafinas, a temperatura de transição vítrea, a porcentagem de aromáticos, a análise da estabilidade térmica e das estruturas moleculares e a massa molar das correntes, conjunto de técnicas de caracterização que permitem tirar informações necessárias para o desenvolvimento de processos e importantes na garantia de escoamento. A técnica de DSC foi amplamente explorada para caracterizar os petróleos e suas frações, pois esta técnica não é comumente usada na prática. Assim ficou demonstrada a viabilidade do uso deste técnica para obter resultados de caracterizações rápidos e confiáveis e foi validado seu uso mediante outras técnicas de caracterização.

Finalmente, no Capítulo 6, são apresentadas as conclusões e sugestões para os trabalhos futuros e, para finalizar, são apresentadas as referências bibliográficas que deram embasamento para a execução deste trabalho, um anexo contendo o tratamento dos resíduos gerados e um apêndice que apresenta os trabalhos científicos gerados durante o período deste projeto.

## **CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica do presente trabalho. Abordam-se os principais aspectos relacionados ao tema de estudo proposto, como petróleo, origem e formação, composição química, classificação e tipos de petróleo, métodos de caracterização, garantia de escoamento, reservas, produção e consumo de petróleo, processo de radiação, aspectos gerais da corrosão por compostos de enxofre e ácido e petroleômica.

### **2.1. O Petróleo**

O petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil com coloração que pode variar de castanho-claro até preto.

A *American Society for Testing and Materials* (2002), ASTM, define petróleo 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".

Trata-se de um líquido de viscosidade variável com odor característico e menos denso do que a água. Com relação às suas propriedades químicas, o petróleo é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, em sua maioria parafinas (saturados), naftenos (cicloparafinas) e aromáticos, que ao mesmo tempo encontram-se misturados com quantidades variáveis de outros componentes de distinta natureza como os sulfetos orgânicos, os compostos de nitrogênio e de oxigênio. Também contém vestígios de elementos metálicos, tais como sódio, ferro, níquel, vanádio, cobre, chumbo, etc. Podem-se também encontrar pequenas quantidades de espécies organometálicas

junto com gás dissolvido, sais, água em emulsão livre, em diferentes proporções (SPEIGHT, 2001).

### **2.1.1. Origem e formação.**

O Petróleo encontra-se em depósitos subterrâneos no envoltório sedimentário em estado líquido, impregnado em rochas permeáveis e porosas, frequentemente submetido a fortes pressões. Suas características são muito variáveis, assim como sua composição química, devido às diferentes condições nas quais foi produzido e acumulado (ROJAS, 2009).

A origem do petróleo tem sido um tema de grande interesse e controvérsia no mundo científico. Duas teorias completamente opostas justificam a origem do recurso natural. Uma defende a natureza orgânica do petróleo como consequência de diferentes processos sempre a temperaturas reduzidas, enquanto que a outra promove uma origem ígnea (rocha de natureza vulcânica) e inorgânica a altas temperaturas.

Berthelot em 1986 e Mendeleev em 1877 afirmaram que o petróleo originou-se por ação da água sobre carbonetos metálicos produzindo metano e acetileno. Os demais componentes foram gerados por reações químicas posteriores (VER WIEBE, 1953). Ao não se justificar a presença de restos fósseis de animais e vegetais nos reservatórios, esta teoria foi descartada.

Uma segunda hipótese foi a formulada por Thomas Gold, que sugere que o gás metano que se encontra nos reservatórios de petróleos foi gerado com o impacto dos meteoritos durante a formação do universo (GOLD, 1999). Esta teoria, que afirma que o petróleo é de origem inorgânica ou mineral, está gerando cada dia mais adeptos, pois a NASA provou recentemente que as atmosferas de outros planetas possuem grande quantidade de hidrocarbonetos gasosos de origem inorgânica (ROBUSTILLO, 2010).

Em 1859, o geólogo Newberry postulou que os vegetais poderiam ser a origem do petróleo. Esta ideia é a mais plausível na atualidade e tem sido apoiada por vários cientistas e foi constatada no laboratório pelos alemães Engler e Hofer no ano 1909. Seus experimentos mostraram que se podia produzir petróleo a partir dos óleos minerais procedentes das plantas

(VER WIEBE, 1953). Segundo esta teoria, o petróleo se originou entre 80 e 150 milhões de anos, aproximadamente, pela decomposição anaeróbica a alta pressão do sapropel, constituído por matéria orgânica procedente do fitoplâncton e zooplâncton marinho e de outros organismos de origem vegetal ou animal, que ficaram presos em águas profundas, bem como em lagos ou em regiões próximas ao mar (SKINNER, 1991).

A matéria orgânica depositada no fundo de lagos e mares juntamente com sedimentos inorgânicos convertem-se em querogênio por ação bacteriana anaeróbica e diferentes reações bioquímicas (diagênese). O querogênio é um material polimérico com abundante carbono e hidrogênio e baixo teor de nitrogênio e oxigênio. Este querogênio fica embebido e compactado por sedimentos inorgânicos, formando as rochas madre. Na evolução geológica, o querogênio é submetido a elevadas pressões e temperatura moderadas, o que favorece processos de transformações químicas que conduzem à formação do petróleo. A natureza da matéria orgânica originária determina em cada caso as características e composição de querogênio e dos compostos de sua decomposição, seja petróleo, gás natural ou betumes (ROJAS, 2009).

Diferentemente do querogênio, que permanece formando parte da rocha sedimentária onde se formou, o petróleo migra impulsionado por altas pressões, passando por rochas adjacentes de características permeáveis. No transcurso desta migração, se produz certa adsorção seletiva de componentes segundo a natureza das distintas rochas porosas que deve atravessar até chegar ao reservatório final. Com o tempo, tem lugar o que se denomina maturação térmica, que consiste em um craqueamento a baixa temperatura, mas de larga duração (milhões de anos). Algumas moléculas formam ciclos e se aromatizam, liberando hidrogênio, outras se fissionam originando moléculas menores com maior conteúdo em hidrogênio (há uma evolução na relação C/H), e em paralelo tem lugar reações de condensação que produzem compostos de alta massa molar onde se concentram o enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais pesados.

Assim, a partir de uma série de transformações físico-químicas: diagênese, catagênese e metagênese, a matéria orgânica é transformada em querogênio, petróleo, gás até finalmente atingir um estágio de resíduo carbonoso como mostrado na Figura 2.1 (VAZ, 2011 e PETERS, 1993).

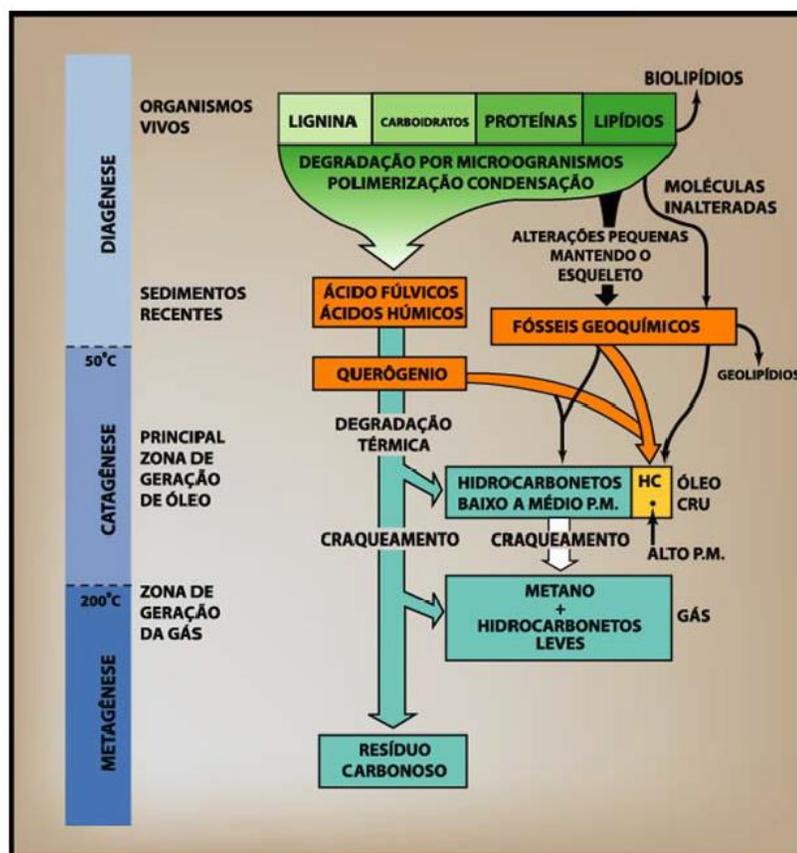


Figura 2.1 – Evolução da matéria orgânica durante a sedimentação, litificação dos sedimentos e da geração de petróleo.

Fonte: RESTLÉ, 1984.

### 2.1.2. Composição química.

Em geral, o petróleo contém uma mistura complexa de hidrocarbonetos, grupos aromáticos, parafínicos e naftênicos; com uma composição química generalizada e aproximada de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais, tal como se apresenta na Tabela 2.1 (GRUSE, 1960).

Os hidrocarbonetos saturados são conhecidos como parafinas representadas com ligações simples entre os átomos de carbono. As *n*-parafinas têm um efeito importante sobre a viscosidade, especialmente as de alta massa molar. Também são conhecidas como ceras, já que cristalizam com facilidade, mesmo a temperaturas superiores às do meio ambiente, formando suspensões que fluem com dificuldade. Os naftenos, cujos integrantes mais simples são o

ciclopentano e o ciclohexano, podem ter vários anéis na mesma molécula e ramificações alquílicas (acima de tudo metilênicas), são hidrocarbonetos saturados cíclicos. Os hidrocarbonetos que possuem mais de uma ligação simples (duas ou três) são conhecidos como insaturados ou alifáticos; as olefinas são hidrocarbonetos alifáticos com ligação dupla e os acetilenos com ligação tripla. Os aromáticos são aqueles que possuem em sua estrutura principal um ou vários anéis benzênicos, começam a aparecer nas frações leves como contaminantes, primeiramente os BTX (benzeno, tolueno e xilenos), e depois em outros compostos mais complexos. Nos destilados mais pesados, estão presentes em abundância moléculas mistas de alta massa molar com um ou vários anéis aromáticos, cadeias laterais parafínicas, mesmo vários anéis naftênicos onde aparecem ligações duplas.

Tabela 2.1 – Composição química do petróleo por elementos (GRUSE, 1960).

<i>Elemento</i>	<i>Teor (% em massa)</i>
Carbono	84,0-87,0
Hidrogênio	11,0-14,0
Nitrogênio	Até 1,6
Oxigênio	Até 1,8
Enxofre	0,05-8,0
Metais (V, Ni)	Até 1000 ppm

Os hidrocarbonetos naftênicos são os hidrocarbonetos que se encontram em maior proporção no óleo cru, variando entre 25 – 75 %. Os naftalenos monocíclicos estão presentes em grande quantidade nas frações mais leves obtidas do refino. Já os naftalenos policíclicos estão presentes nas frações pesadas (> 350 °C).

Os hidrocarbonetos aromáticos encontram-se em uma proporção de 15 – 50 % estando presentes majoritariamente nas frações pesadas ou de alto ponto de ebulição.

Os compostos polares ou compostos heteroatômicos (N, S e O) correspondem a uma proporção de até 15% do petróleo e sua presença na indústria do petróleo apresenta grandes problemas (ALTGELT, 1994). Estes compostos são constituídos por espécies contendo N, S e O com sistemas aromáticos e naftênicos e estão presentes na maioria das vezes em frações com alto ponto de ebulição, asfálticas, aromáticas e em resinas (VAZ, 2011).

Os compostos nitrogenados são classificados em básicos e não-básicos. Os compostos básicos (Figura 2.2a) são representados pelos seguintes grupos de compostos: piridina, alguns pirróis, azo (bases médias), aminas primárias (bases fortes), N-alquil-indóis e alquil-aril-aminas (bases fracas). Já os compostos não-básicos (Figura 2.2b) são representados por: indóis, carbazóis, porfirinas e pirróis. Dentro dos compostos não-básicos, os carbazóis são os mais abundantes (ALTGELT, 1994 e VAZ, 2011). O teor de nitrogênio no petróleo pode variar entre 0,02 - 1,5%.

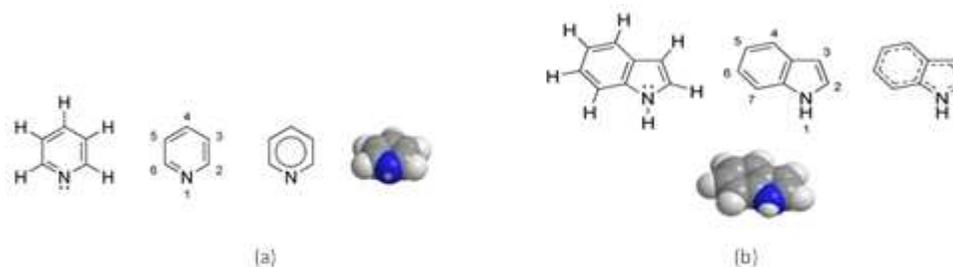


Figura 2.2 – Estrutura química: (a) Piridina, (b) Indol.  
 Fonte: CELIS, 2008

Estes compostos podem apresentar combinações com outros heteroátomos como S ou O, levando a compostos do tipo NO, NS, NOS, dentre outros.

Os compostos oxigenados no petróleo variam com um teor entre 0,05 – 3 %. Aproximadamente 20 % do oxigênio encontram-se associados aos asfaltenos e resinas, estando presente em compostos aromáticos e cíclicos como também em éteres, anidridos e furanos (Figura 2.3) (CELIS, 2008). Estes aparecem principalmente como ácidos carboxílicos e fenóis. Eles são responsáveis pela acidez (ácidos naftênicos), coloração, odor (fenóis) além da formação de emulsões, depósitos e da corrosividade das frações do petróleo. Os ácidos naftênicos e naftênicos aromáticos são os tipos mais abundantes, acompanhados por outros tipos, como poliaromáticos e os heterocíclicos (SEIFERT, 1975 e VAZ, 2011).

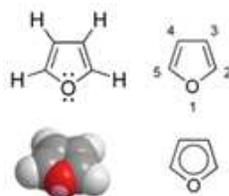


Figura 2.3 – Estrutura química do Furano.  
 Fonte: CELIS, 2008

Outros compostos oxigenados têm sido identificados, contudo em menor proporção, como cetonas, alquil ou ciclo fluorenonas e dibenzo furanos (ALTGELT, 1994 e VAZ, 2011).

A quantidade de enxofre no petróleo pode variar entre 0,1 – 5 % e aparece principalmente em forma de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) ou também em mercaptanos (a), tiofenóis (b), tiofeno (c), benzotiofeno (d), dentre outros, Figura 2.4. A presença de compostos sulfurados não favorece na qualidade dos produtos como a gasolina e o óleo diesel, além de ser um agente poluidor e corrosivo de equipamentos (CELIS, 2008).

Os compostos de enxofre, em geral, são divididos em cinco grandes classes: tióis, sulfetos, bissulfetos, sulfóxidos e tiofenos. Os compostos das quatro primeiras podem ser divididos em cíclicos e acíclicos (alquil, aril e seus derivados). Os tiofenos é a classe dentro dos compostos sulfurados com maior porcentagem no petróleo e normalmente possuem anéis aromáticos como benzo, dibenzo, naftobenzotiofenos (VAZ, 2011).

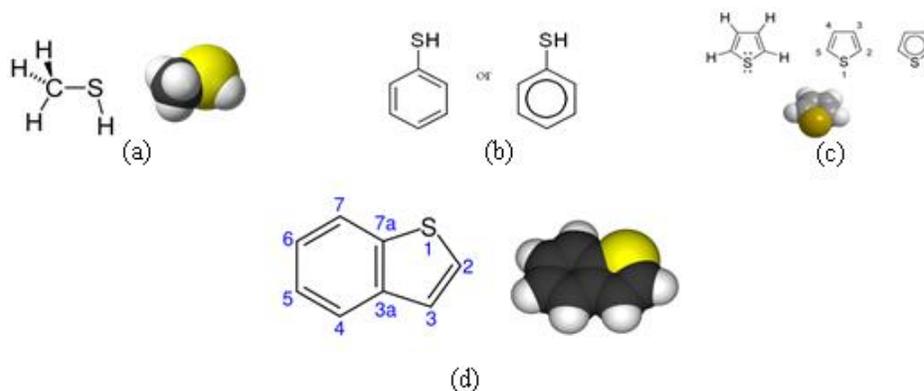


Figura 2.4 – Estrutura química de alguns compostos sulfurados no petróleo cru. (a) Mercaptano, (b) Tiofenol, (c) Tiofeno, (d) Benzotiofeno

Fonte: CELIS, 2008

No petróleo também estão presentes em menor quantidade certos metais (0,01-0,04%), tais como vanádio, níquel, zinco, mercúrio, magnésio etc.

### 2.1.3. Classificação e tipos de Petróleos.

Devido à existência de numerosos petróleos crus e de qualidades muito diversificadas, foram desenvolvidos diversos procedimentos de classificação que permitem agrupá-los em séries

de características similares e que também se podem utilizar para caracterizar os produtos que se derivam deles (SÁNCHEZ-ESCALONILLA, 2009).

A forma mais simples de classificar os petróleos crus é realizada de acordo com sua densidade ou densidade relativa. Na Tabela 2.2, os petróleos são classificados em função do parâmetro densidade de acordo com a proposta da “Comissão de Programas Científicos do Congresso Mundial do Petróleo”:

Tabela 2.2 – Tipo de petróleo em função da sua densidade (MINPLAN).

<i>Tipo de petróleo</i>	<i>° API</i>	<i>Densidade (Kg/m<sup>3</sup>)</i>
Leve	> 31,1	< 870
Médio	22,3 -31,1	920 - 870
Pesado	10,0 – 22,3	1000 – 920
Ultra-pesado	< 10	> 1000

Existem diferentes classificações de óleos crus em relação ao grau API, pois cada instituição ligada à indústria de petróleo tem uma classificação própria. Na Tabela 2.3, é apresentada uma classificação sugerida por algumas instituições.

Tabela 2.3 – °API sugerido por algumas instituições/setores da indústria petrolífera.

<b>Órgão</b>	<b>°API (Grau API)</b>			
	<b>Óleo Leve</b>	<b>Óleo Médio</b>	<b>Óleo Pesado</b>	<b>Óleo Ultrapesado</b>
<b>Alberta Government/Canadá(1)</b>	≥ 34	25 – 34	10 – 25	≤ 10
<b>U.S. Department Of Energy(2)</b>	≥ 35,1	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
<b>OPEP(3)</b>	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	≤ 10,5
<b>PETROBRAS offshore(4)</b>	≥ 32	19 – 32	14 – 19	≤ 14
<b>PETROBRAS onshore(4)</b>	≥ 32	18 – 32	13 – 18	≤ 13
<b>ANP/Brasil(5)</b>	≥ 31,1	22,3 – 31,1	12 – 22,3	≤ 12

**Fonte:** <sup>(1)</sup> Governo do estado de Alberta, Canadá. [www.gov.ab.ca](http://www.gov.ab.ca); <sup>(2)</sup> Departamento de Energia dos Estados Unidos. [www.energy.gov](http://www.energy.gov); <sup>(3)</sup> Organização dos Países Exportadores de Petróleo. [www.opec.org](http://www.opec.org); <sup>(4)</sup> Petróleo Brasileiro S.A. [www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br); <sup>(5)</sup> Agência Nacional do Petróleo. [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). TN Petróleo n° 57.

Outro parâmetro de caracterização dos óleos crus é denominado Fator de Caracterização  $K_{uop}$  ou fator de Watson. Trata-se de uma magnitude relacionada com o conteúdo de parafinas e é calculado a partir da temperatura de ebulição média ( $T_b$ , em Kelvin), que se obtém a partir da temperatura à que se destila 10, 30, 50, 70 e 90 % do produto estudado, e a gravidade específica do óleo cru (SG). O  $K_{uop}$  é calculado a partir da seguinte expressão (RIAZI, 2005):

$$K_{uop} = \frac{(T_b/1,8)^{1/3}}{SG} \quad (2.1)$$

Na Tabela 2.4 é apresentada a classificação dos óleos crus segundo o valor de  $K_{uop}$ :

Tabela 2.4 – Classificação dos óleos crus em função do fator de Watson.

$K_{uop}$	Tipo de cru
> 12	Parafínico
11 – 12	Naftênico
10 - 11	Aromático

Da mesma forma, existe uma terceira classificação de acordo com o tipo de hidrocarboneto que predomina no óleo cru. Esta é apresentada na Tabela 2.5 (ROBUSTILLO, 2010)

Tabela 2.5 – Tipo de petróleo em função da sua densidade.

Base	Hidrocarboneto	Aspecto	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
Parafínica	Parafinas	Baixa viscosidade e cor clara	850 Kg/m <sup>3</sup> aprox.
Asfáltica ou Naftênica	Naftenos e aromáticos	Viscosos e de cor escuro	950 Kg/m <sup>3</sup> aprox.
Mista	Toda classe de CH	-	-

#### 2.1.4. Métodos de caracterização.

Segundo ZÚÑIGA (2009), o procedimento de caracterização das frações pesadas de petróleo pode ser dividido em três etapas:

- Etapa de fracionamento preparativo: consiste na separação do corte em partes menores (sub-frações), de acordo com suas características comuns, para facilitar sua caracterização através dos métodos cromatográficos e espectroscópicos.
- Etapa de caracterização física e química global: esta etapa fornece informação sobre as propriedades físicas do corte e a composição elementar.
- Etapa de caracterização química: dependendo do tipo de informação desejada, esta etapa pode ser subdividida em caracterização química, propriamente dita e caracterização coloidal. A caracterização química fornece informação sobre a composição química e os grupos funcionais

das macromoléculas; por outro lado, a caracterização coloidal é interessante porque permite observar o estado de dispersão das entidades asfálticas, tanto no solvente orgânico usado como no próprio óleo cru. Um dos parâmetros coloidais requeridos é a massa molar média.

Na Tabela 2.6 são agrupados alguns métodos analíticos de acordo com a etapa de caracterização onde são usados (ZÚÑIGA, 2009).

Tabela 2.6 – Métodos de análise físico-químicos usados para a caracterização de cortes pesados de petróleo.

<i>Procedimento de Caracterização</i>	<i>Método</i>	<i>Informação fornecida</i>
<b>Fracionamento preparativo</b>	<i>Ponto de Ebulição Verdadeiro</i>	Temperaturas de ebulição dos cortes até 540°C (ASTM D 2892 e D5236). Definição precisa das temperaturas de ebulição dos cortes (ASTM D2887), e extensão da curva PEV (ASTM D6352, HT-750).
	<i>Destilação Simulada</i>	
<b>Caracterização física e química global</b>	<i>Massa específica (ASTM D7042 e ASTM D70)</i>	Massa específica e densidade dos cortes e dos resíduos.
	<i>Viscosidade (ASTM D7042 e Reômetro)</i>	Viscosidade dinâmica e cinemática dos cortes e dos resíduos.
	<i>Composição elementar CHN</i>	Composição dos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre.
	<i>Calorimetria diferencial de varredura</i>	Propriedades de frio: Temperatura inicial aparecimento de parafinas, Temperatura de desaparecimento de parafinas, curva de precipitação de parafinas, distribuição de <i>n</i> -parafinas. Temperatura de transição vítrea.
<b>Caracterização química.</b>	<i>Pirólises – Cromatografia Gasosa- Espectrometria de massa (Py-GC;MS).</i>	Composição geral do corte.
	<i>Análise SARA</i>	Composição de componentes saturados, aromáticos, resinas polares e asfaltenos (preditas desde IR).
	<i>Análise SAP</i>	Composição de componentes saturados, aromáticos, e resinas polares (preditas desde HPLC).
	<i>Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC).</i>	Grupos funcionais (de hidrocarbonetos poliaromáticos).
	<i>Ressonância Magnética Nuclear <sup>13</sup>C (NMR)</i>	Informação estrutural e quantificação de carbonos.
	<i>Espectroscopia IR.</i>	Grupos funcionais (CHn, OH, NH, CO) de produtos pesados como asfaltenos.
	<i>Espectroscopia de Foto-elétron de Raios X (XPS). Raios X de estrutura fina entendida (EXAFS).</i>	Funcionalidade química do enxofre, nitrogênio e elementos metálicos.
<b>Caracterização coloidal.</b>	<i>Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES).</i>	
	<i>Osmometria de Pressão de Vapor (VPO).</i>	Massa molar média dos cortes.
	<i>Cromatografia Exclusiva por Tamanho (SEC).</i>	Distribuição do volume molecular.
	<i>Espectrometria de Massa (MS).</i>	Massa molar de produtos pesados, especialmente asfaltenos.

### **2.1.5. Garantia de escoamento**

A garantia de escoamento é o estudo e a aplicação de medidas para garantir a vazão adequada de petróleo por meio de dutos e tubulações, prevenindo ou minimizando a precipitação de sólidos no fluido e os problemas que esta precipitação implica (GARCIA, 2009).

As desvantagens associadas à cristalização e deposição de frações orgânicas pesadas durante a produção, transporte e estocagem de petróleo cru podem causar perdas financeiras na indústria do petróleo. As frações orgânicas pesadas podem incluir parafinas ou ceras, resinas, asfaltenos e compostos organometálicos encontrados em óleos crus em quantidades variadas, diferentes formas e estados. A gravidade dos problemas de deposição varia grandemente e depende de fatores tais como a composição do óleo, condições operacionais no reservatório e os procedimentos de produção (BOUKADI, 2005).

As partes mais leves do cru mantém as mais pesadas, ceras e asfaltenos, em solução. Esta solubilidade depende da temperatura, pressão e composição do petróleo. A presença de partes leves aumenta a solubilidade da cera no petróleo cru. Os asfaltenos, por sua vez, atuam como inibidores da formação das ceras. Quando a temperatura do óleo diminui, como ocorre nos oleodutos na produção, a solubilidade das frações pesadas se reduz e podem precipitar como partículas sólidas de cera (ELSHARKAWY, 2000).

Em geral, a solubilidade das parafinas no óleo diminui com o aumento da fração pesada e asfaltenos. Os asfaltenos encontram-se como uma suspensão coloidal onde as resinas ficam ao redor das moléculas de asfaltenos formando uma micela e são responsáveis pela peptização (solubilidade de equilíbrio). Assim, quando no petróleo cru, o conteúdo de asfaltenos é muito elevado, estes exercem um papel de depressores e modificadores naturais dos cristais de parafina, o que faz com que a deposição seja freada, impedindo a cristalização intensiva. Portanto óleos crus com elevado conteúdo de parafina e asfaltenos não apresentam problemas de deposição de parafina (RODRÍGUEZ, 2001).

A maior parte dos petróleos crus contém compostos parafínicos de alta massa molar, que a baixas temperaturas podem dar lugar a uma fase sólida denominada cera ou parafina. A deposição

destas ceras é um dos principais problemas na indústria do petróleo já que pode afetar o comportamento reológico do óleo tornando mais difícil seu fluxo pelas tubulações e incrementando os custos nos poços de produção, linhas de fluxo, equipamentos de separação, bombeio, equipamento de processamento e transformação, dentre outros (RODRIGUEZ, 2001 e RIAZI, 2005). A presença destes depósitos sólidos aumentam a viscosidade do petróleo cru e seu acúmulo nas paredes do oleoduto pode causar o tamponamento de filtros, válvulas, que pode ocasionar até a parada da produção. A correta predição das condições que ocasiona a precipitação das parafinas implica na redução dos custos de operação (ROBUSTILLO, 2010).

As ceras derivadas do petróleo são materiais ricos em *n*-parafinas ou *n*-alcanos que fornecem propriedades valorizadas. Sua morfologia é predominantemente cristalina, sendo o grau de cristalinidade maior quanto menor for a presença de outros tipos de hidrocarbonetos (isoparafinas e naftenos). Também o tamanho dos cristais é maior quanto maior for a linearidade das moléculas (RAMOS, 1997). A cera de parafina tendo um teor elevado de *n*-parafina cristaliza na forma de "agulhas" (IP, 2002).

No petróleo podem se encontrar dois tipos de ceras, classificadas assim por sua composição, estrutura cristalina e propriedades físicas; as microcristalinas e as macrocristalinas. Figura 2.5. As ceras macrocristalinas, denominadas comumente parafinas, têm cadeias de hidrocarbonatos lineares (*n*-alcanos) com poucas ou nenhuma ramificação, com 40 até 90% de parafinas e se encontram nas frações de destilação do petróleo. O comprimento de suas cadeias varia de  $C_{20}$  até  $C_{50}$ . Possuem pontos de fusão entre 40 e 70 °C e são incolores. Suas relações H/C oscilam entre 1,96 – 2,05 e suas massas molares variam entre 350 e 420 g/mol (MARTIN, 2004 e MUSSER, 1998). Este tipo de parafinas precipita ao diminuir a temperatura, apesar do seu conteúdo não ser maior do que 2% em massa (RIAZI, 2005).

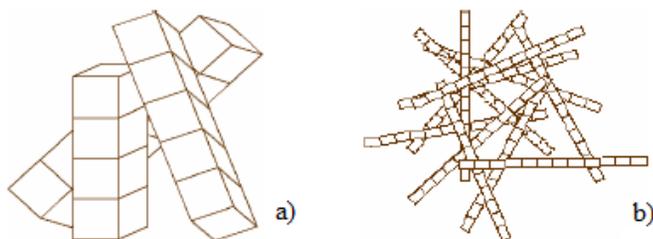


Figura 2.5 a) Parafina Macrocristalina e b) Parafina microcristalina.  
Fonte: MANSOORI, 2003

As ceras microcristalinas ou amorfas são misturas de n-alcanos com alta proporção de isoparafinas e naftenos (cicloalcanos). São chamadas desta forma porque os compostos que as constituem formam cristais pequenos e irregulares. Encontram-se nos resíduos de petróleo e possuem pontos de fusão entre 60 e 95 °C com comprimento de cadeia de 30 a 60 átomos de carbono. Sua massa molar oscila de 600 a 800 g/mol e são brancas ou incolores (MARTIN, 2004 e RIAZI, 2005).

As macrocristalinas provocam problemas na produção e no transporte, enquanto as microcristalinas são as principais contribuintes na formação de borra no fundo dos tanques de estocagem (MISRA, 1995 e CARLSON, 1994). Na Tabela 2.7 são apresentadas as características das ceras de forma resumida.

Tabela 2.7 – Características dos depósitos macro e microcristalinos.

LUGAR DE DEPOSIÇÃO	CERAS	CERAS
	MACROCRISTALINAS	MICROCRISTALINAS
	Em produção e transporte	Em fundos de tanques
<i>n</i> -parafinas (%p)	40 - 90	0 - 15
<i>i</i> -parafinas (%p)	2 - 15	15 - 30
Cicloparafinas (%p)	2 - 8	65 - 75
Ponto de fusão (°C)	40 - 70	60 - 95
Massa molar	350 - 420	600 - 800
Nº de carbonos típico	20 - 50	30 - 60

A precipitação e formação de cristais é um processo termodinâmico, enquanto a deposição é um fenômeno cinético que é influenciado pela dinâmica de fluxo, transferência de calor e massa e interações superfície-sólido. A precipitação não implica necessariamente a deposição (ROBUSTILLO, 2010).

O processo de cristalização de parafinas está dominado por três etapas diferentes: nucleação, crescimento dos cristais e aglomeração (SINGHAL, 1991).

A solubilização de parafinas é um exemplo típico de um equilíbrio entre as fases sólido-líquido e o seu comportamento pode ser explicado por meio da termodinâmica de soluções: componentes sólidos de alta massa molar dissolvidos em componentes líquido de baixa massa molar (CARNAHAN, 1989). Quando algum efeito termodinâmico altera o solvente (fase líquida), a solução torna-se sobressaturada e os sólidos tornam-se insolúvel e depositam a uma taxa

definida pela cinética e em lugares preferenciais estudados pela fluidodinâmica (SOTOMAYOR, 2008).

Termodinamicamente, a formação de depósitos de parafina pode ocorrer a qualquer temperatura entre o ponto de névoa e o ponto de fluidez (SUTTON, 1974).

Quando a temperatura da solução líquida desce até ao ponto de névoa, a energia de movimento molecular aumenta gerando aproximações entre os cristais que iniciaram a sua formação e subsequente agregação de cadeias adjacentes. As moléculas de parafina continuam-se aderindo para formar cristais ordenados. Estes cristais formam núcleos que atingem um tamanho crítico e torna-se estável, iniciando a fase de nucleação (MAJEED, 1990).

Uma vez formados os núcleos, se a temperatura é mantida próxima ao ponto de névoa, moléculas adicionais precipitam sucessivamente sobre os locais nucleados e tornam-se parte das estruturas lamelar em crescimento. Este mecanismo é denominado processo de crescimento (RODRIGUEZ, 2001). Finalmente os cristais se aglomeram formando partículas maiores ou géis que podem modificar as propriedades reológicas do petróleo cru.

A quantidade de parafina depositada e acumulada depende também de uma série de fatores que incluem a composição química do óleo, a taxa de resfriamento, pressão e conteúdo de parafina (MAJEED, 1990 e SVENDSEN, 1993).

A perda dos constituintes mais leves nos petróleos crus também influenciam na deposição de parafinas, já que reduz a quantidade de parafina que o petróleo pode manter em solução a uma temperatura determinada. Geralmente, a parafina é mais solúvel nos constituintes leves do petróleo cru do que nos pesados. Por isto, a medida que um campo de produção específico envelhece, os constituintes mais leves se separam do petróleo fazendo com que este fique mais perto da saturação com parafina e, portanto, se agravam os problemas de deposição (ROBUSTILLO, 2010).

Em geral, as ceras precipitadas são uma mistura complexa de alcanos pesados sólidos (C<sub>18</sub>+), pequenos asfaltenos, grãos de areia, sais precipitadas, óxidos e água que ficaram presos

durante o processo de deposição. Uma vez que o ponto de névoa ou a temperatura de aparecimento dos cristais (TIAC) é atingido, começa a cristalização (SETH, 2004).

Neste projeto, foi analisada a precipitação de parafinas ou ceras e para efeito do desenvolvimento deste projeto, se denominou parafina ao conjunto de hidrocarbonetos saturados (*n*-parafinas, isoparafinas e naftenos) que contém mais de 10 átomos de carbono e que são susceptíveis a precipitar em um óleo até -120 °C.

As diferenças entre o comportamento das *n*-parafinas pares e ímpares se devem à existência de transições na fase sólida que experimentam na sua maioria as parafinas ímpar até C<sub>43</sub> (BROADHURST, 1962). Se forem representados graficamente os pontos de fusão das parafinas lineares serão obtidas duas curvas, uma superior para as parafinas com número de átomos de carbono par e a outra inferior para a ímpar, como apresentado na Figura 2.6. O ponto de fusão aumenta com o número de átomos de carbono (ROBUSTILLO, 2010).

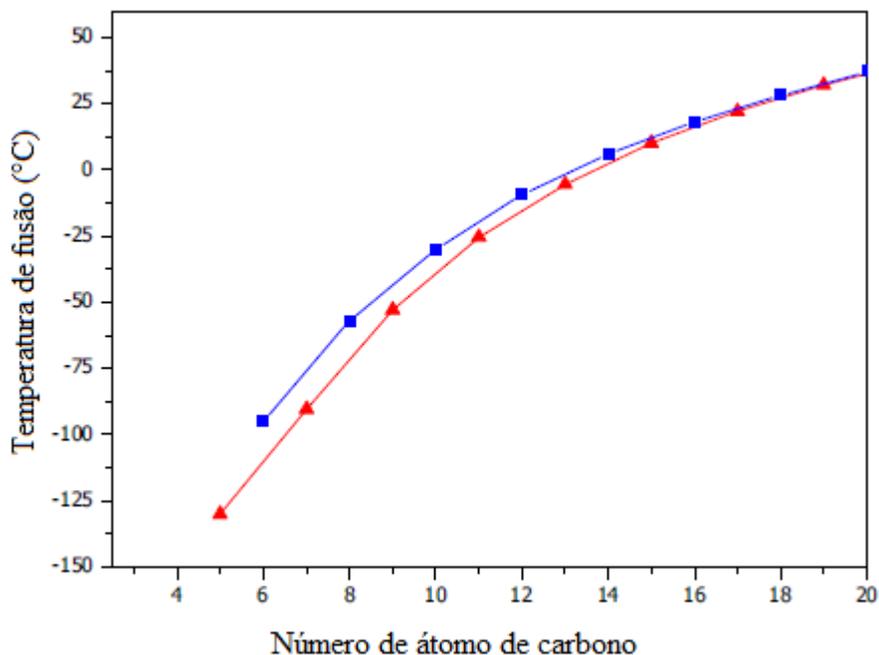


Figura 2.6 – Variação da temperatura de fusão de *n*-parafinas em função do número de átomo de carbono, —■— *n*-parafinas pares, —▲— *n*-parafinas ímpar

Fonte: Robustillo, 2010

### 2.1.5.1. Caracterização dos petróleos por meio das propriedades de frio.

O potencial de precipitação de parafinas de um fluido pode ser determinado a partir das propriedades de frio: temperatura inicial de aparecimento das ceras (TIAC) ou ponto de névoa, temperatura de desaparecimento das parafinas, ponto de fluidez, temperatura de gelificação e curva de precipitação das parafinas.

A temperatura de aparecimento de parafinas (TIAC) e a curva de precipitação de petróleos, são as variáveis fundamentais para estudar a deposição de parafinas. Por isso, o seu conhecimento é crítico para evitar ou minimizar os problemas de garantia de escoamento relacionados com a deposição de parafinas em linhas de fluxo ou tanques de estocagem. A previsão destes parâmetros permite antecipar e quantificar os problemas de deposição de parafinas, permitindo antecipar a solução adequada para atenuar os problemas de produção ou modificação do desenho de linhas de fluxo (COTO, 2009).

#### Temperatura inicial de aparecimento e desaparecimento das parafinas.

A Temperatura Inicial de aparecimento das parafinas se define como a temperatura máxima na qual existirá uma fase sólida a uma determinada pressão, provocando mudanças no comportamento reológico do petróleo. Trata-se de um ponto do diagrama de fases sólido-líquido. No entanto, a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC ou WAT: *Wax Appearance Temperature*) medida experimentalmente é aquela temperatura (sob condições normalizadas de resfriamento) na qual se observa a cristalização de parafina no seio do fluido (KARAN, 2000). Ela é dependente da composição do petróleo, da técnica de medição, da história térmica do fluido, da velocidade de resfriamento e das propriedades do fluido (relacionadas com a nucleação e o crescimento dos cristais) (HAMMAMI, 2003).

Uma vez atingida a TIAC, o fluido deixa de ter um comportamento newtoniano e começam aparecer anomalias na viscosidade. O sucessivo resfriamento da matriz do óleo dá lugar ao ponto de fluidez e ao ponto de gelificação e, finalmente, quando toda a massa da amostra for congelada, atingirá a transição vítrea (GPA, 41).

Geralmente, a TIAC é semelhante ao ponto de névoa (*Cloud point* (CP)), mas este só pode ser determinado em fluidos transparentes, já que por definição é a temperatura na qual aparece certa turbidez como consequência da formação de muito cristais de parafinas (ROBUSTILLO, 2010).

A temperatura de dissolução (WDT: *Wax Disappearance Temperature*) é a temperatura na qual toda a cera precipitada se dissolve por aquecimento do óleo. Esta temperatura não coincide com o valor da TIAC e normalmente a WDT está entre 5 e 28 °C mais alta que a TIAC (GPA, 69). Estas diferenças são atribuídas à necessidade de aumentar a energia para subresfriar o óleo e provocar o início da nucleação (HAMMAMI, 2003; BHAT, 2004, KRUKA, 1995) e aos efeitos cinéticos e de formação de cristais durante o resfriamento.

Assim, o ponto de névoa, também conhecido como a TIAC, pode ser calculado seguindo a norma ASTM D97. O problema deste método é que a determinação dos pontos de névoa depende da distribuição de parafinas no óleo. Quanto mais pesada for a parafina presente no óleo a medida estará mais longe do ponto de névoa real. Então, para óleos com n-alcenos muito pesados a detecção do ponto de névoa real é difícil (GARCIA, 2009).

### **Ponto de fluidez**

O ponto de fluidez (*Pour point* (PP)) é a temperatura mínima na qual flui o óleo às condições de ensaio. Representa a temperatura mínima à que um óleo cru pode ser armazenado ou transportado através de oleodutos. Também pode se definir como a temperatura 3 °C acima da qual o óleo pára de fluir sob ação da força da gravidade por efeito do crescimento da rede cristalina de parafinas na massa de petróleo. Pode ser determinada por meio da norma ASTM D97-11 e corresponde aproximadamente a 1,5-4,5% em peso da parafina precipitada (LI, 2005; KÖK, 2007; GARCIA, 2009). Este parâmetro varia entre -60 e 52 (SUEIRAS, 2009).

Os naftenos possuem menor ponto de fluidez do que as parafinas. As bases naftênicas com baixo conteúdo de parafinas se tornam mais espessas do que as parafínicas quando resfriadas até mesmo com a mesma viscosidade, por esta razão, o ponto de fluidez deve ser determinado pelo congelamento de todo o corpo do óleo ou pela formação de cristais parafínicos (SUEIRAS, 2009).

### ✚ Ponto de gelificação

Em contraste com o ponto de fluidez, o *gel point* (ou ponto de gelificação) é a máxima temperatura à qual não se observa movimento algum nas condições de ensaio.

Quando o fluido começa a se esfriar a temperaturas menores do que o ponto de fluidez, começa a ter um comportamento pseudoplástico e se produz uma mudança brusca na sua viscosidade (SINGH, 1999), formando-se um gel semissólido, que não se pode quebrar a menos que se aplique uma força considerável (GPA, 06 e DIRAND, 1998).

### ✚ Temperatura de transição vítrea (Tg)

É a temperatura na qual a parte do óleo que não pode cristalizar se transforma em um sólido congelado (vidro) com a mobilidade molecular drasticamente reduzida. Esta transição vêm acompanhada por um aumento rápido na viscosidade e uma diminuição na capacidade calorífica. Acima da temperatura de transição vítrea podem coexistir uma fase cristalina e uma fase líquida, abaixo da Tg somente coexistem uma fase vítrea e outra cristalina (DALIRSEFAT, 2007).

### ✚ Curva de precipitação de parafinas

A curva de precipitação de parafinas (WPC: *Wax Precipitation Curve*) é a representação da porcentagem de sólido precipitado em função da temperatura. A partir dela pode-se conhecer a temperatura do ponto de fluidez na qual o óleo pára de fluir. Pode ser determinada por métodos diretos ou indiretos. Os métodos diretos permitem obter a quantidade de parafina precipitada separando-a do óleo quando este é resfriado a uma temperatura menor do que a TIAC. Os métodos indiretos medem a mudança que se produz em alguma propriedade do fluido como consequência da precipitação de parafinas (ROBUSTILLO, 2010).

## 2.1.6. Petrolômica. Análise dos constituintes do petróleo.

Para analisar os constituintes do petróleo podem ser utilizadas uma variedade de técnicas analíticas, mas pouco é conhecido sobre a composição das espécies menos abundantes, como os compostos polares, ou sobre a composição de petróleos pesados, cuja complexidade composicional excede o poder de resolução destas técnicas analíticas. Na atualidade, a

caracterização detalhada de compostos não voláteis é possível pela geração de íons  $[(M + H)^+]$  e  $[(M - H)^-]$  por ionização química, *electrospray* (ESI), desorção a laser (LD) e MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*). FENN e ZHAN, em 2000, foram os primeiros a indicar que ESI poderia ionizar a maioria das espécies polares do petróleo e, conseqüentemente, sua detecção por espectrometria de massas. Nesta técnica, os compostos polares podem ser analisados nos dois modos de ionização dependendo da sua natureza ácida ou básica, como ilustrado na Figura 2.7 (VAZ, 2011).

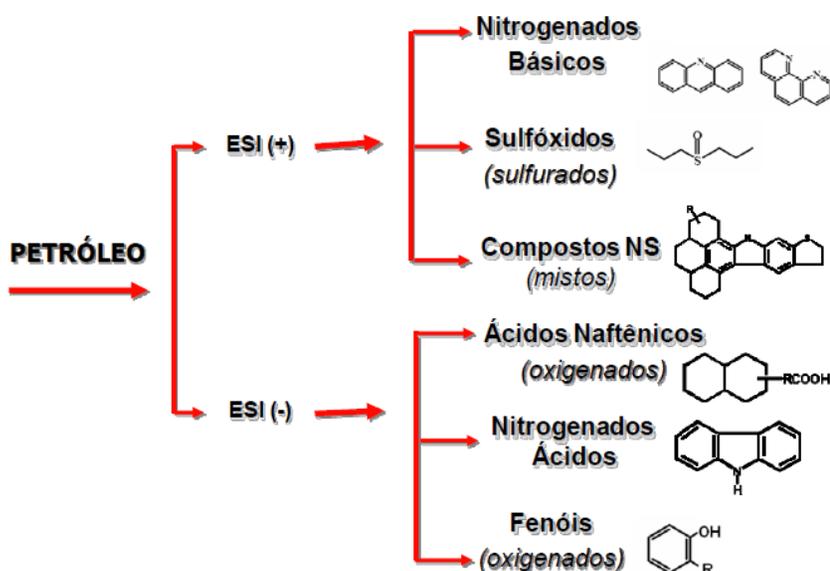


Figura 2.7 - Compostos típicos ionizados seletivamente por *electrospray* no modo positivo e negativo.

Fonte: VAZ, 2011

Devido à seletividade do processo de ESI, tem sido possível identificar milhares de espécies que compõem diferentes classes de compostos nas análises por ESI FT-ICR MS do petróleo e seus derivados (HUGHEY, 2001; HUGHEY, 2002). A ionização dos nitrogenados não-básicos (como os pirrólicos) e ácidos naftênicos é favorecida na análise no modo negativo por ESI, já no modo positivo se favorece a ionização de nitrogenados básicos como os compostos homólogos da piridina. É importante ressaltar que ESI leva a uma especificação química de classes, realizada sem a utilização de técnicas de separação, uma vez que os compostos da classe N, nitrogenados, identificados no modo positivo são diferentes dos identificados no modo negativo, embora ambos pertençam à classe N. (VAZ, 2011).

Devido à ultra-alta resolução fornecida pelo FT-ICR MS que rapidamente identifica a classe de heteroátomos correta, existe um grande sucesso da especiação de classes por ESI. Esta identificação é feita mesmo para espécies isobáricas que podem apresentar diferenças de massas uma da outra de até 3,4 mDa (VAZ, 2011).

A técnica de ESI FT-ICR MS tem sido aplicada com muito êxito na caracterização de petróleos pesados, de cortes de destilação de petróleos, de resíduos de vácuo e na avaliação de processos de remoção de compostos heteroatômicos como N e S de derivados de petróleos (SHI, 2010; FU, 2006; SMITH, 2009, KLEIN 2006 e VAZ, 2011).

ESI FT-ICR MS abriu as portas para análise da composição polar do petróleo, considerado a mistura orgânica de maior complexidade, constituído tipicamente por milhares ou até dezenas de milhares destes compostos. Esta técnica concretizou o surgimento do termo petroleômica (RODGERS, 2005; MARSHALL, 2008 e VAZ, 2011).

Petroleômica, portanto, é um termo utilizado para descrever o estudo dos componentes presentes no petróleo com a maior abrangência possível e como estes componentes afetam as propriedades e a reatividade de um óleo específico. O objetivo principal é o de prever as propriedades e o comportamento do petróleo a partir da sua composição com finalidade de fornecer respostas para diversas questões em toda cadeia da indústria petrolífera, desde a exploração até o refino, para assegurar o controle da qualidade dos combustíveis (VAZ, 2011).

#### **2.1.6.1. Ionização por *Electrospray***

Na ionização por *electrospray* (ESI), moléculas de baixa ou alta massa molar, alta polaridade e complexidade estrutural são facilmente ionizadas e analisadas por espectrometria de massas. Nesta técnica, as espécies do analito são ionizadas em solução e transferidas para a fase gasosa como entidades isoladas, geralmente na forma de moléculas protonadas ou cátions (modo positivo) ou, ainda, de moléculas desprotonadas ou ânions (modo negativo). Um esquema típico de uma fonte de ESI é apresentado na Figura 2.8 (VAZ, 2011 e COLE, 2000).

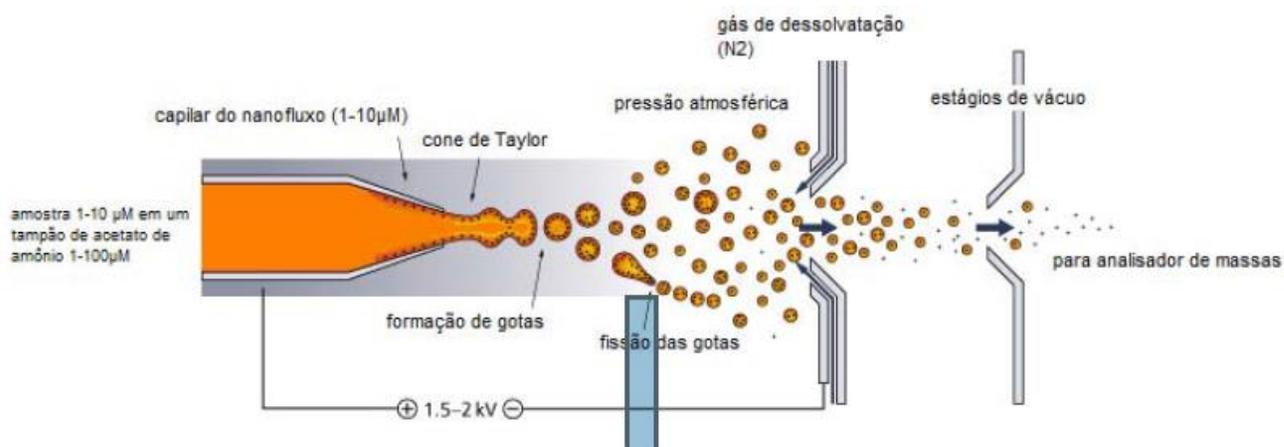


Figura 2.8 - Ilustração esquemática de uma fonte de ionização por “*Electrospray*”.  
 Fonte: VAZ, 2011.

ESI é produzido aplicando um campo elétrico forte, sob pressão atmosférica, ao líquido que passa pelo capilar em um fluxo baixo ( $1-10 \mu\text{Lmin}^{-1}$ ). O campo elétrico é obtido pela diferença de potencial aplicada ( $1 - 4 \text{ kv}$ ) entre o capilar e o contra-eletrodo, separado por  $0,3 - 2 \text{ cm}$ , produzindo um campo elétrico na ordem de  $10^6 \text{ Vm}^{-1}$ . Este campo induz o acúmulo de cargas na superfície do líquido ao final do capilar, onde serão formadas gotas altamente carregadas. Um gás injetado coaxialmente permite a dispersão das mesmas, formando o *spray* em um espaço limitado. Essas gotas atravessam uma corrente de gás quente (gás de dessolvatação), sendo o mais comum nitrogênio, ou passam por um capilar aquecido para remover as últimas moléculas de solvente (KEBARLE, 2000 e VAZ, 2011).

O solvente evapora e o volume das gotas é reduzido, provocando um aumento na repulsão entre os íons de mesma carga, formando, assim, gotas carregadas com apenas um íon (modelo CRM – *Charged Residue Model*) ou os íons são “ejetados” das gotas para fase gasosa (modelo IEM – *Ion Evaporation Model*) (KEBARLE, 1993 e VAZ, 2011).

O resultado do acúmulo de cargas nas gotas e da modificação de cargas pelo processo eletroquímico que ocorre no capilar é refletido pelas cargas dos íons gerados por ESI. Estas cargas não refletem o estado de cargas dos compostos em solução (VAZ, 2011).

### 2.1.6.2. Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS)

No início da década dos 70, o desenvolvimento do FT-ICR MS tornou possível a obtenção de espectros com ultra-alta resolução (poder de resolução  $m/\Delta m_{50\%} > 100000$ ) em poucos segundos. A alta resolução na determinação das  $m/z$  (relação massa-sobre-carga) no analisador de ICR deve-se ao movimento ciclotrônico de íons (MARSHALL, 1998 e COMISAROW, 1974). Esse movimento é devido ao deslocamento de um íon presente em um campo magnético uniforme,  $B$ ; no qual estará sujeito a uma força dada pela equação.2.2 (VAZ, 2011).

$$F = qv * B \quad (2.2)$$

Onde  $B$  é o campo magnético uniforme, e  $q$  e  $v$  são a carga do íon e a velocidade, respectivamente. O campo magnético faz com que os íons tenham um movimento ciclotrônico, isto é, uma trajetória circular com raio ( $r$ ). A equação 2.3 apresenta uma relação inversa entre o raio da trajetória circular de um íon e o campo magnético, indicando que campos magnéticos altos criam trajetórias iônicas com raios pequenos (VAZ, 2011).

$$r = mv/qB \quad (2.3)$$

Nesta equação  $m$  e  $r$  correspondem à massa e o raio da trajetória do íon, respectivamente. Já na equação 2.4, conhecida como equação ciclotrônica, a frequência ciclotrônica é denotada por  $W_c$ , e descrita como:

$$W_c = qB/m \quad (2.4)$$

Observando a equação 2.4, nota-se que todos os íons com mesma relação massa-sobre-carga ( $m/q$ ) terão a mesma frequência ciclotrônica independente de suas velocidades (VAZ, 2011).

Assim, a ultra-alta resolução é devido, à quantidade de voltas que um determinado íon percorre ao ser excitado na presença de um campo magnético. Por exemplo, um íon de 100 Da percorre a distância de  $\sim 30$  Km durante um período de observação de 1 s em uma cela de ICR com um magneto de 3 T (30000 Gauss). Além disso, pode-se concluir das equações 2.3 e 2.4, que quanto maior o campo magnético, menor será o raio ciclotrônico de um íon e maior será sua

frequência ciclotrônica, portanto, maior será o poder de resolução (MARSHALL, 1998 e VAZ, 2011).

Na Figura 2.9 pode-se observar, resumidamente, a sequência de passos para aquisição de um espectro no analisador de ICR. Os íons gerados por uma fonte de ionização como ESI são aprisionados na cela de ICR. Neste momento cada íon começa a se movimentar em uma determinada posição devido à ação do campo magnético uniforme. Contudo, o sinal do ICR é detectável apenas se os íons apresentarem um movimento sincronizado (em fase). Com a finalidade de obter essa sincronia, aplica-se um campo elétrico (r.f) espacialmente uniforme de magnitude igual da frequência ciclotrônica tornando o movimento dos íons espacialmente coerente e detectável. O sinal de ICR (domínio de tempo) é resultante, portanto, da corrente oriunda da indução (detecção) de uma imagem oscilante de uma carga ao se aproximar dos dois eletrodos condutores opostos paralelamente. Aplicando a transformada de Fourier de um sinal de ICR digitalizado no domínio de tempo é obtido o espectro em domínio de frequência, em seguida, este é transformado em domínio de  $m/z$ .

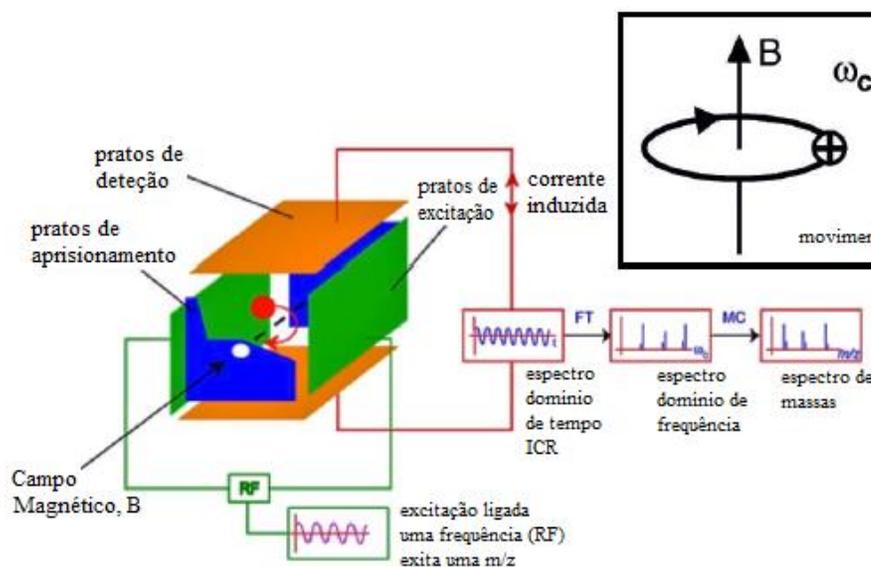


Figura 2.9 - Exemplificação do funcionamento de uma cela de ICR.

Fonte: VAZ, 2011.

### 2.1.6.3. Análise dos dados em petroleômica.

Dependendo da identificação de repetições no espectro e da altíssima exatidão obtida nas análises de petróleo com ESI FT-ICR MS podem atribuir-se fórmulas moleculares para os íons

identificados nestes complexos espectros de massa, mas tem que se ter em conta o aumento do número de possíveis fórmulas elementares com aumento da massa, assim, para íons com massa maior que  $\sim 300$  Da há diversas possibilidades de fórmulas moleculares (RODGERS, 2000 e VAZ, 2011).

Para abordar os dois tipos clássicos de repetições em espectros de massa de petróleo é apresentada a Figura 2.10, onde podem-se observar dois segmentos de um espectro de ESI FT-ICR MS. Na expansão inferior, famílias de sinais são espaçadas em 14.01565 Da (massa das unidades CH<sub>2</sub>). Estas espécies devem, portanto, ser íons de uma mesma *classe* (mesmo número de heteroátomos N<sub>n</sub>, S<sub>s</sub>, O<sub>o</sub>) e mesmo *tipo* (mesmo número de anéis mais duplas ligações, mas com diferentes números de grupo -CH<sub>2</sub>). Na expansão superior, encontram-se séries de sinais espaçadas em 2.01565 Da (massa de dois hidrogênios). Estas espécies são, portanto íons com mesma classe e número de carbono, mas de diferentes *tipos* (diferentes números de anéis mais duplas ligações). O valor do DBE (do inglês *Double Bond Equivalent*, número de anéis mais número de duplas ligações) retrata os tipos de compostos, calculado conforme a equação 2.5 (VAZ, 2011):

$$DBE = c - (h/2) + n/2 + 1 \quad (2.5)$$

Onde  $c$  é o número de carbonos,  $h$  é o número de hidrogênios e  $n$  é o número de nitrogênios. Por exemplo, o carbozol, de fórmula molecular C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N, apresenta DBE igual a 9. Desse modo, esta molécula é classificada como pertencente à *classe* N com DBE 9 e com 12 átomos de carbono (VAZ, 2011).

Estes dois tipos de espaçamento são importantes já que uma vez identificados uma pequena quantidade de compostos, o perfil de distribuição pode ser estendido às demais massas (RODGERS, 2000). Assim, é possível atribuir fórmulas moleculares para íons de valores de  $m/z$  elevados extrapolando a partir dos membros de uma série atribuída apenas de íons com valores baixos de  $m/z$  (VAZ,2011).

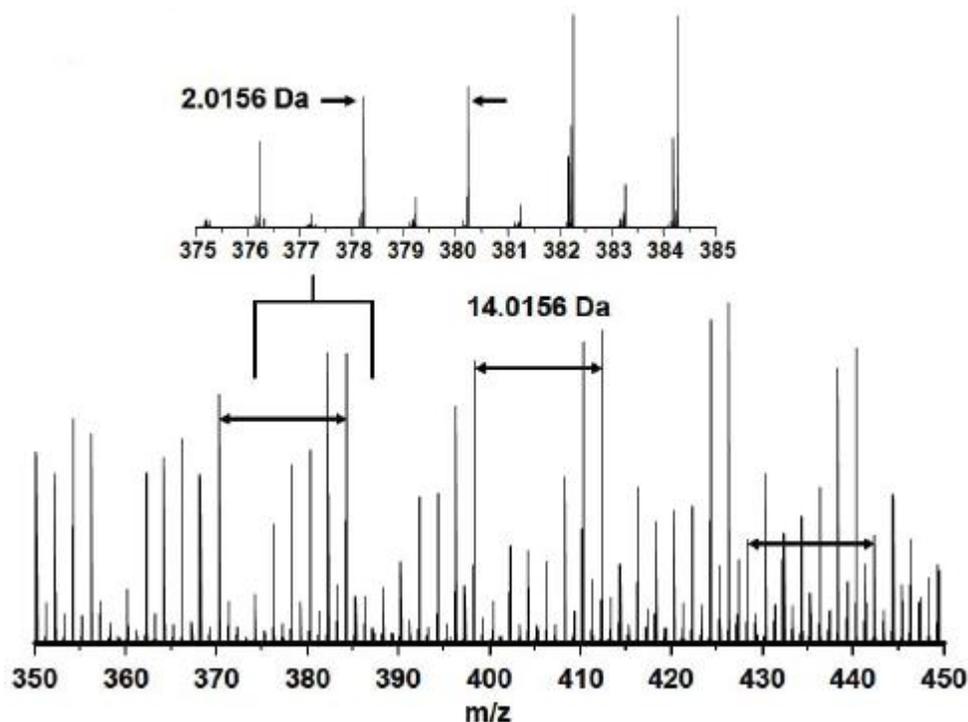


Figura 2.10 - Duas expansões de um espectro de ESI(-) FT-ICR MS de petróleo. Na expansão inferior as séries de sinais estão espaçadas em 14.01565 Da. Na expansão superior ilustra os espaçamentos dos sinais em 2.01565 Da.

Fonte: RODGERS, 2000.

Devido à extensão dos dados nos resultados, e para facilitar sua compreensão, estes são dispostos na forma de histogramas que retratam a percentagem relativa das classes de compostos identificados e, também, a intensidade relativa dos *tipos* de compostos dentro de uma classe, classificados em relação ao valor de DBE (Figura 2.11) (QIAN, 2001 e VAZ, 2011). Estes histogramas são úteis para representar a intensidade relativa das classes e dos tipos de compostos identificados por ESI FT-ICR MS e a intensidade da distribuição de carbonos para uma determinada classe e tipo de composto, Figura 2.12 (QIAN, 2001 e VAZ, 2011).

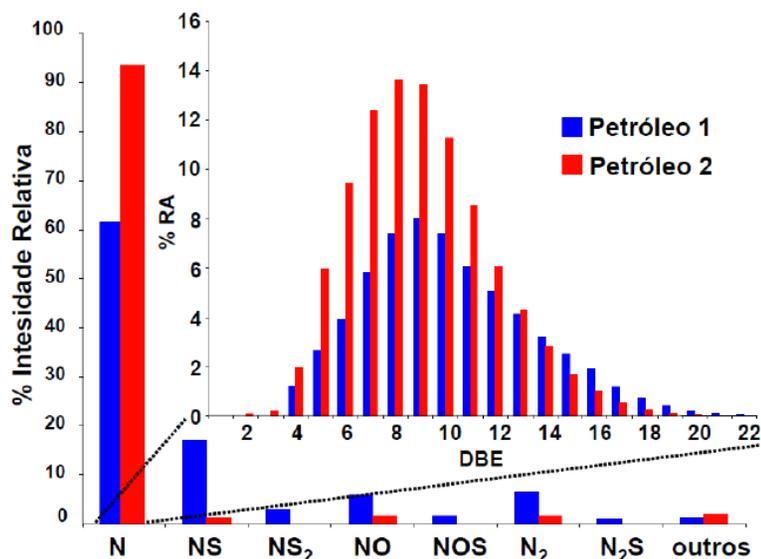


Figura 2.11 - Histograma mostrando as classes identificadas em duas diferentes amostras de petróleo. Nota-se também a distribuição dos compostos em relação ao DBE para a classe N. Fonte: VAZ, 2011.

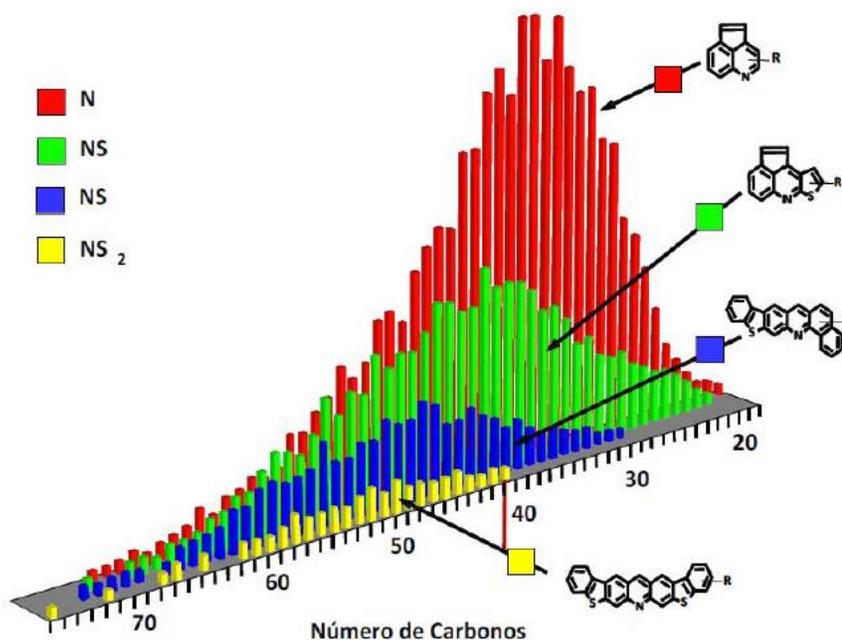


Figura 2.12 - Distribuição do número de carbonos para quatro classes de compostos identificados em uma amostra de petróleo por ESI FT-ICR MS.

Fonte: QIAN, 2001

A atribuição da composição elementar dos compostos encontrados nas amostras de petróleo é possível devido à ultra-alta resolução e exatidão fornecida pelo FT-ICR MS. A composição elementar possibilita agrupar os componentes identificados em *classes* (classificação em relação

ao número de N, S e O), *tipo* (número de anéis mais duplas ligações) e o grau de alquilação (ou seja, o número de unidades  $-\text{CH}_2$  para compostos de uma determinada classe o tipo). Neste contexto, alguns gráficos são comumente utilizados em petroleômica para visualizar e interpretar os resultados. Estes gráficos são: o gráfico de Kendrick (KENDRICK, 1963 e HUGHEY, 2001), diagrama de van Krevelen (VAN KREVELEN, 1950 e KIM, 2003) e digramas retratando o número de carbono *versus* DBE (VAZ, 2011).

No gráfico de Kendrick, Figura 2.13, a massa nominal de Kendrick (KNM do *inglês Kendrick Mass Nominal*) é calculada convertendo a massa dos grupos  $-\text{CH}_2$  a qual é 14.01567 para 14.00000 (Equação 2.6).

$$\text{Massa de Kendrick} = \text{Massa IUPAC} \times (14.0000/14.01565) \quad (2.6)$$

Deste modo, os defeitos de massa das unidades de repetição ( $\text{CH}_2$ ) são anulados e as séries homólogas (compostos contendo mesmo número de heteroátomos e número de anéis mais ligações duplas – DBE – mas com diferentes números de unidades de  $\text{CH}_2$ ) terão o mesmo defeito de massa de Kendrick (Equação 2.7) e, ficarão todos agrupados em uma linha (VAZ, 2011).

$$\text{Defeito de Massa de Kendrick} = (\text{Massa nominal de Kendrick} - \text{Massa exata de Kendrick}) \quad (2.7)$$

O defeito de Kendrick é aumentado em 1.01340 (KMD para dois átomos de H) pelas insaturações (valores diferentes de DBE), portanto, os elementos de uma mesma classe que apresentam valores diferentes de DBE cairão em linhas paralelas características separadas por 0.01340 KMD sendo que quanto maior o DBE mais alta será a posição da linha no eixo das ordenadas. O gráfico de Kendrick fornece desse modo a distribuição em massa de determinadas classes de compostos em função do nível de instauração (CORILO, 2010 e VAZ, 2011).

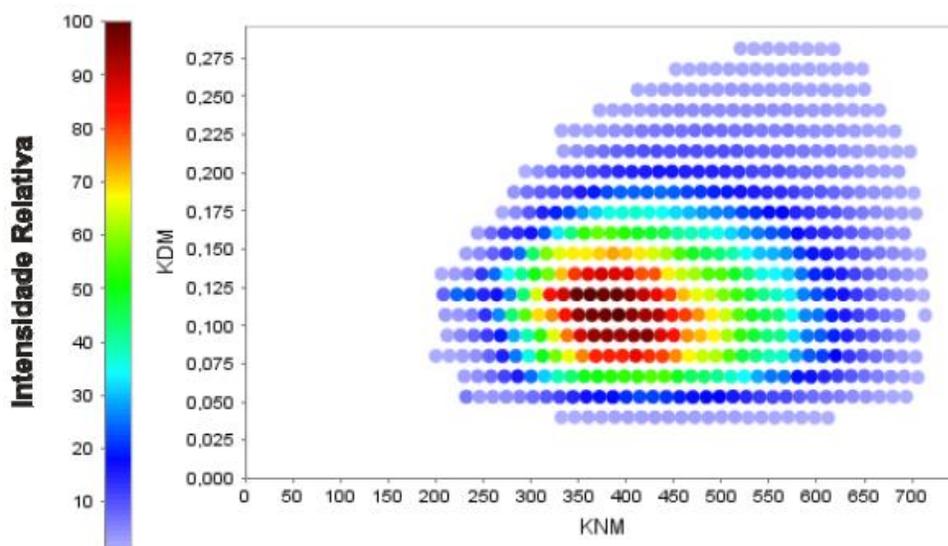


Figura 2.13 - Gráfico de Kendrick para classe N dos constituintes polares obtidos a partir dos dados de ESI (+) FT-ICR MS de uma amostra de petróleo.

Fonte: CORILO, 2010

Na Figura 2.14 é apresentado o diagrama de van Krevelen. Neste diagrama a composição elemental dos componentes do petróleo é comparada pela projeção das razões atômicas como H/C, O/C, e N/C em dois (ou três) eixos (VAN KREVERLEN, 1950 e KIM, 2003). A razão H/C separa compostos de acordo com o grau de instauração dos mesmos. Já a razão O/C ou N/C separa os mesmos em relação ao conteúdo de O ou N nos compostos. Neste gráfico, portanto, é representada uma comparação visual das classes em função do tipo de heteroátomos e instauração (KIM, 2003 e VAZ, 2011).

Na Figura 2.15 é apresentado um diagrama típico do número de carbono *versus* DBE. Nestes diagramas são sumarizados os componentes de um determinado DBE em função do grau de alquilação (QIAN, 2001). Assim, cada ponto neste gráfico corresponde a uma fórmula molecular atribuída a partir do sinal de um dos milhares de íons de um espectro de ESI FT-ICR MS. Este gráfico é útil para comparação de amostras de petróleo, visto que, por uma simples análise visual é possível identificar alterações tanto em termos de DBE como na amplitude do grau de alquilação de componentes de uma determinada classe. (VAZ, 2011).

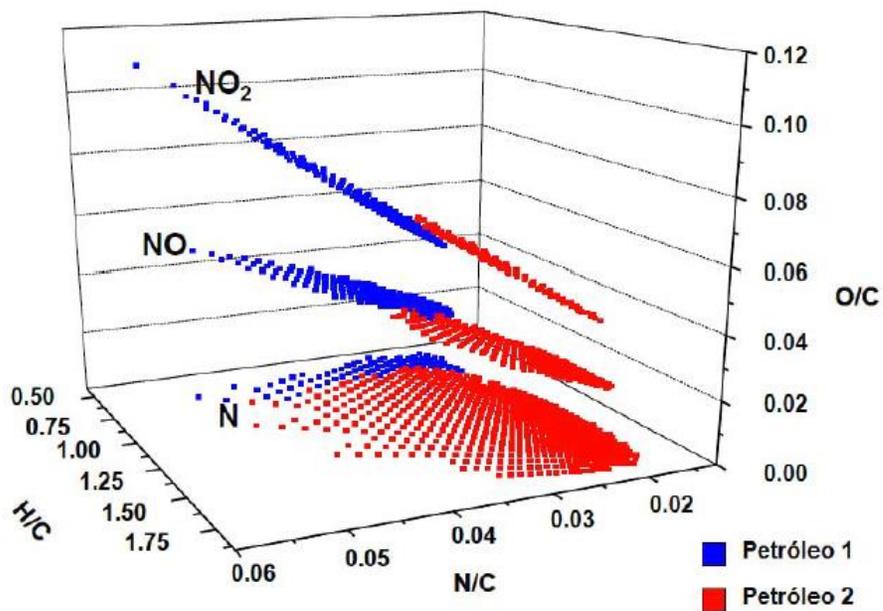


Figura 2.14 - Comparação entre duas amostras de petróleo por ESI (+). Relação H/C, N/C e O/C para as classes N, NO e NO<sub>2</sub>.

Fonte: KIM, 2003.

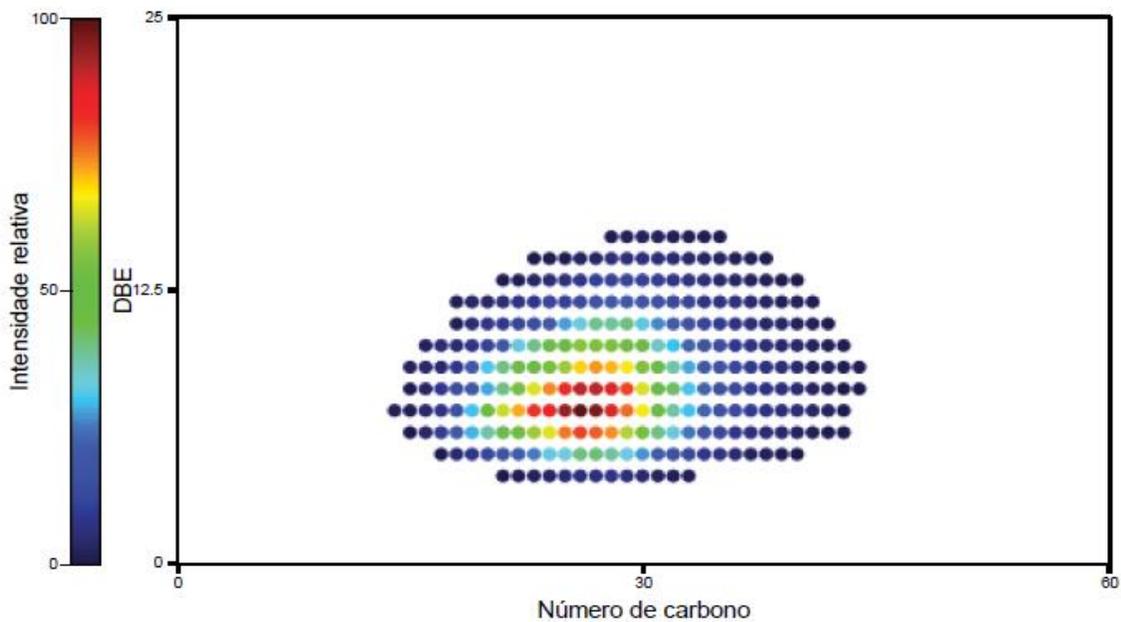


Figura 2.15 - Gráficos de números de carbono vs. DBE de uma amostra de Diesel por ESI(+) FT-ICR MS.

Fonte: VAZ, 2011

### **2.1.7. Reservas, Produção e Consumo.**

Em 1983, no Congresso Mundial do Petróleo, definiu-se o conceito de reserva de petróleo e gás como aquele volume estimado de cru, condensado, gás natural e substâncias associadas acumuladas para um período determinado, sob as condições econômicas e regulações governamentais existentes, que podem ser explorados comercialmente. As estimativas daquelas reservas apresentam uma grande incerteza e dependem da qualidade e quantidade de informação geológica e geofísica disponível nos reservatórios (URSIN, 1997).

O grau de incerteza das reservas estimadas se reflete na classificação das mesmas como provadas e não provadas. As reservas provadas são as quantidades de petróleo nos reservatórios conhecidos que, pela análise de dados geológicos e de engenharia de reservatórios, podem se estimar com razoável certeza que serão comercialmente recuperáveis em um futuro definido sob as condições econômicas, os métodos e as regulamentações governamentais atuais. As reservas não provadas se baseiam em dados geológicos, de engenharia e econômicos similares aos usados para estimar as reservas provadas; mas as incertezas técnicas, econômicas, ou de regulamentação evitam que sejam classificadas como provadas. As reservas não provadas podem se estimar assumindo condições econômicas futuras diferentes daquelas prevalentes no momento da estimação. O efeito de possíveis melhoras futuras nas condições econômicas e tecnológicas pode ser expresso classificando as reservas não provadas em prováveis e possíveis. As reservas prováveis são as reservas não provadas onde a análise geológica e de engenharia dos dados sugere que é mais provável que sejam produzidas do que não o sejam. As reservas possíveis são aquelas não provadas onde a análise geológica e os dados de engenharia sugerem que é menos provável que sejam recuperadas que as reservas prováveis (URSIN, 1997).

Em 2011, as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,65 trilhão de barris, após um aumento de 1,88% em relação a 2010 (ANP, 2012).

As reservas dos membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) aumentaram em 2,48 %, para 1,2 trilhões de barris, 72,4 % do total mundial; enquanto as dos países que não fazem parte da OPEP tiveram um acréscimo de 0,34 %, para 456,3 bilhões de barris.

O Brasil viu suas reservas provadas crescerem 5,64 %. Com este aumento, em parte devido às descobertas na área do pré-sal, as reservas provadas brasileiras chegaram a 15,1 bilhões de barris de petróleo, e situou o País na 14ª posição do *ranking* mundial. Na Tabela 2.8 e na Figura 2.16 são apresentadas as reservas provadas de petróleo segundo regiões geográficas (ANP, 2012).

Tabela 2.8 – Reservas provadas de petróleo (ANP, 2012).

CONTINENTE/REGIÃO	QUANTIDADE (BILHÕES DE BARRIS)
Oriente Médio	795,0
Europa – ex União Soviética	141,1
Ásia-Pacífico	41,3
América do Central e do Sul	325,4
África	132,4
América do Norte	217,5
Total	1652,6

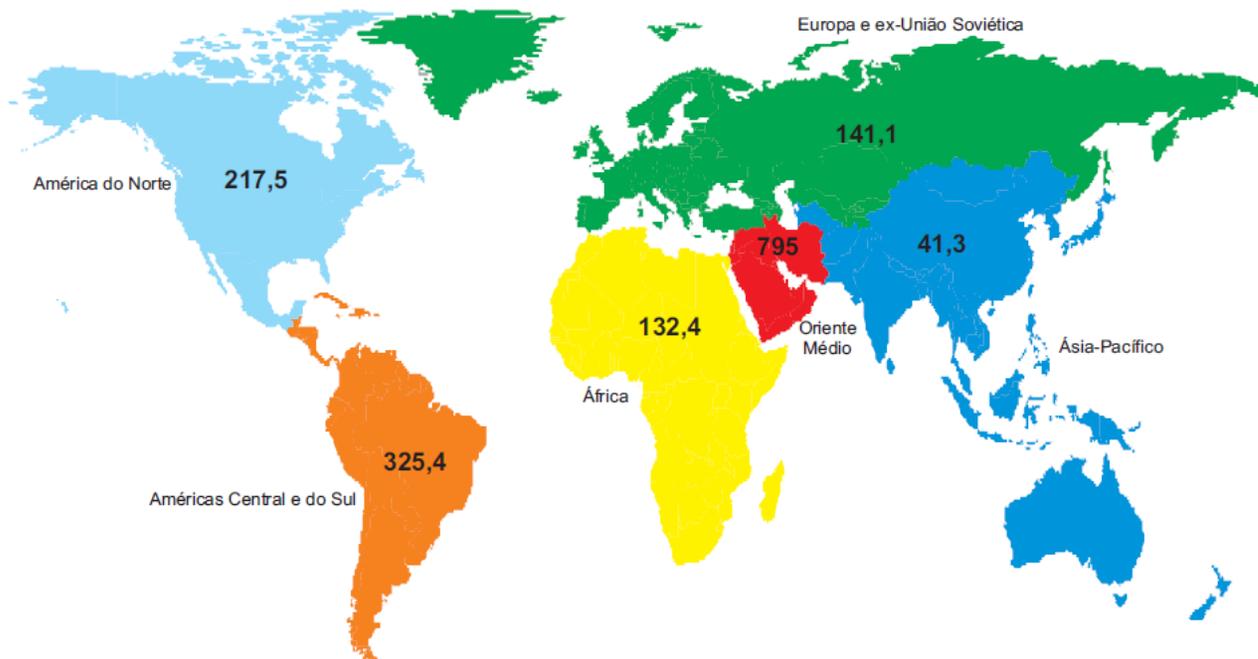


Figura 2.16 – Reservas provadas de petróleos, segundo regiões geográficas, (bilhões barris)

Fonte: BP Statistical Review of World Energy 2012; ANP/SDP (Tabela 1.1)

O volume de petróleo produzido no mundo em 2011 aumentou 1,33 %, passando de 82,5 milhões de barris/dia para 83,6 milhões de barris/dia (ANP, 2012).

Nesse período, os membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) aumentaram sua produção em 3,1 % e atingiram o volume de 35,8 milhões de barris/dia. Com isso, sua participação na produção mundial subiu de 42,1 % para 42,9 %. Já os países que não fazem parte da OPEP registraram um pequeno aumento de 0,04 %, para 47,7 milhões de barris/dia, 57,1 % do total. Na Figura 2.17 é apresentada a produção de petróleo segundo regiões geográficas.

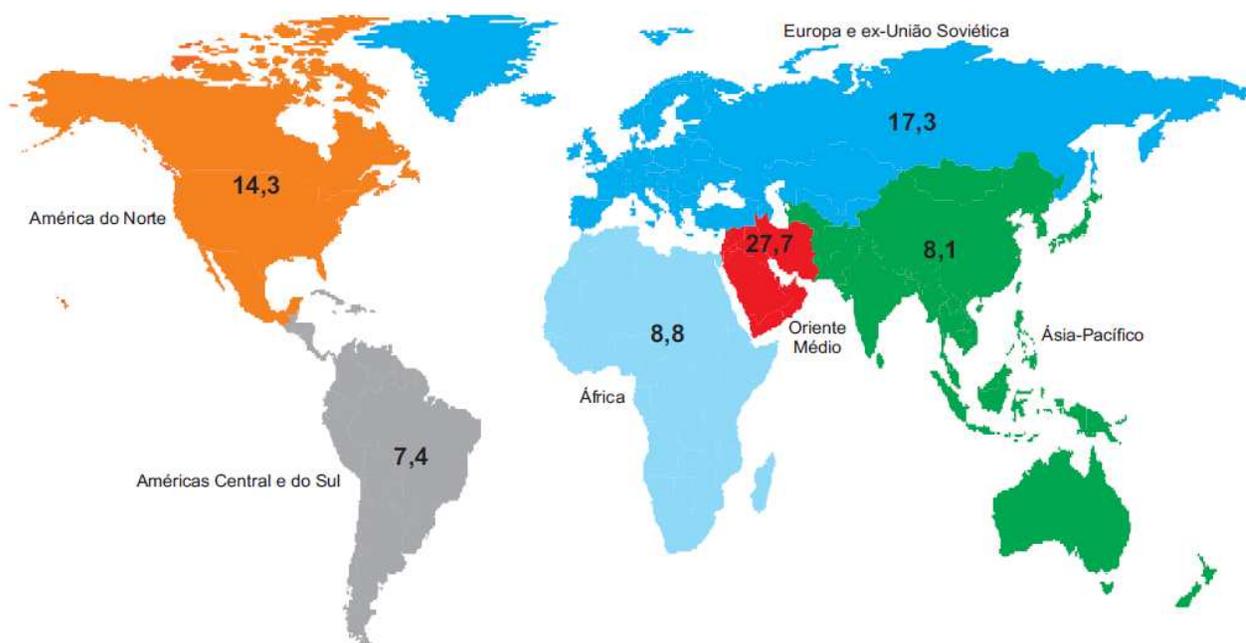


Figura 2.17 – Produção de petróleo, segundo regiões geográficas em 2011, (milhões de barris/dia)

Fonte: BP Statistical Review of World Energy 2012; ANP/SDP (Tabela 1.2)

Em 2011, o consumo mundial de petróleo foi 0,7 % superior a 2010, totalizando 88,03 milhões de barris/dia. O Brasil apresentou acréscimo de 0,9 % no consumo de petróleo, para 2,7 milhões de barris/dia, 3 % do total mundial, mantendo-se na sétima posição no *ranking* de maiores consumidores. Na Figura 2.18, pode-se observar a participação dos países selecionados no consumo de petróleo mundial (ANP, 2012).

No final de 2011, as reservas totais de petróleo do Brasil foram contabilizadas em 30,1 bilhões de barris, um acréscimo de 5,7 % frente a 2010. Já as reservas provadas aumentaram 5,6 % e atingiram a marca de 15 bilhões de barris, volume que representou 50 % das reservas totais.

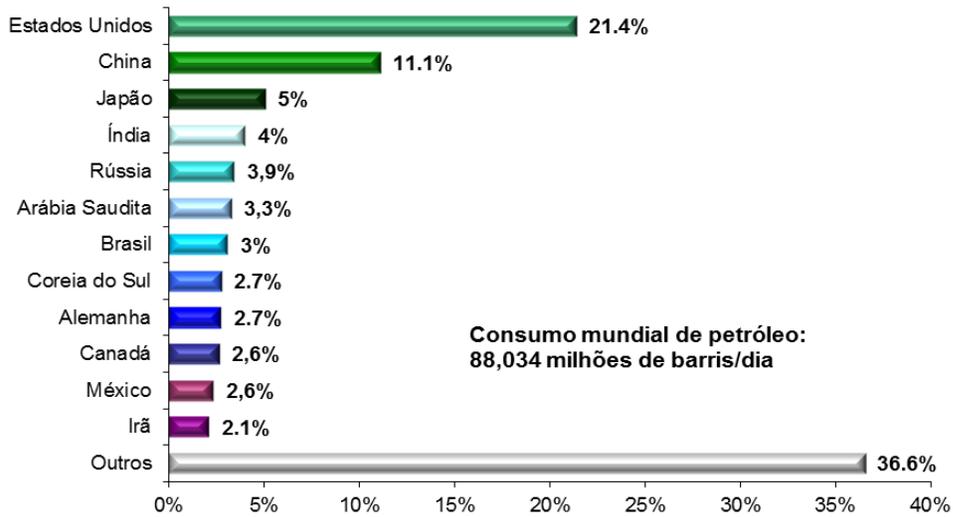


Figura 2.18 – Participação de países no consumo mundial de petróleo em 2011.  
Fonte: BP Statistical Review of World Energy 2012; Para o Brasil, ANP/SDP (Tabela 1.3).

Das reservas provadas, 93,9 % se localizavam em mar, com destaque para o Rio de Janeiro, que deteve 85,9 % das reservas provadas *offshore* e 80,7 % do total. Na Figura 2.19 é apresentada a distribuição percentual das reservas provadas de petróleo, segundo Unidades da Federação – 31/12/2011.

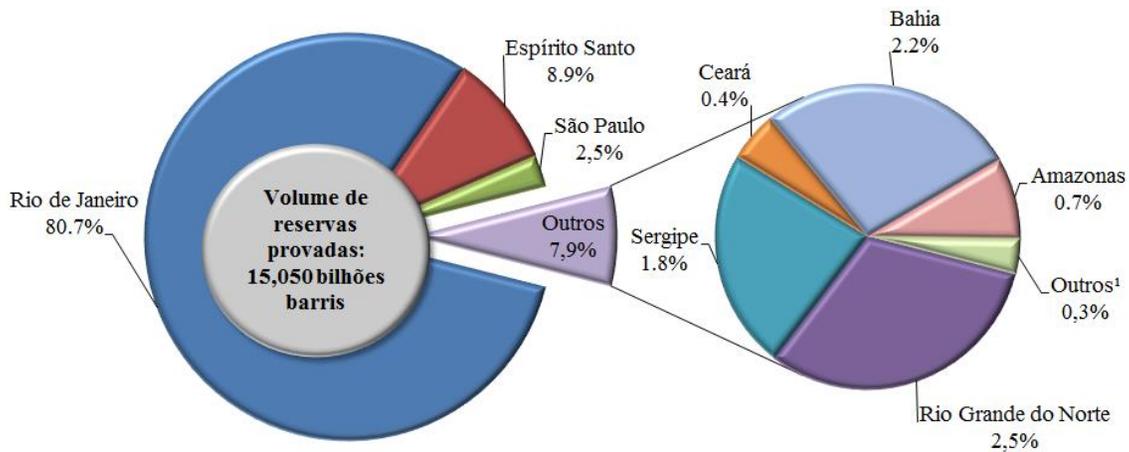


Figura 2.19 – Distribuição percentual das reservas provadas de petróleo, segundo Unidades da Federação.

Fonte: ANP/SDP (Tabela 2.4).

Em 2011, a produção nacional de petróleo aumentou 2,5 %, ultrapassando a marca de 768,5 milhões de barris, o que situou o Brasil na 13ª colocação no ranking mundial de produtores de petróleo. Nos últimos 10 anos, o crescimento médio anual da produção brasileira foi de 4,2 %.

Um total de 9.043 poços – 1 % de acréscimo em relação a 2010 – foi responsável pela produção nacional em 2011, sendo 8.274 em terra e 769 em mar.

A produção *offshore* correspondeu a 91,4% do total, sendo o Rio de Janeiro responsável por 81 % dessa produção e 74 % da produção total (ANP, 2012).

Em 2011, a produção brasileira de derivados de petróleo foi de 113 milhões m<sup>3</sup>, 2,4 % superior à de 2010. Desse volume, 110,1 milhões m<sup>3</sup>, 97,4 % do total, foram produzidos em refinarias. Nas Figuras 2.20 e 2.21 são apresentadas as distribuições percentuais da produção de derivados energéticos e não energéticos do petróleo, respectivamente.

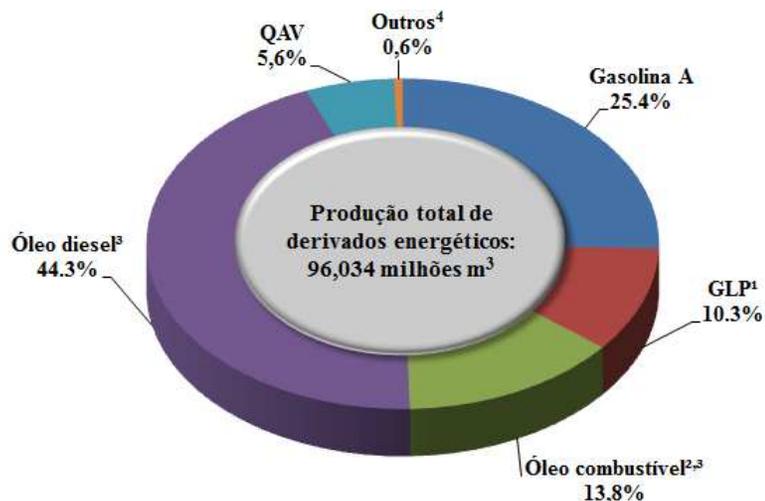


Figura 2.20 – Distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo – 2011

Fontes: ANP/ conforme Resolução ANP 17/2004 e Petrobras/Abast (Tabela 2.33).

<sup>F</sup>Refere-se à mistura propano/butano, para usos doméstico e industrial.

<sup>2</sup>Não inclui o óleo combustível produzido para consumo próprio nas refinarias.

<sup>3</sup>Inclui componentes destinados à produção de óleo combustível marítimo em alguns terminais aquaviários.

<sup>4</sup>Inclui gasolina de aviação, querosene iluminante e outros energéticos.

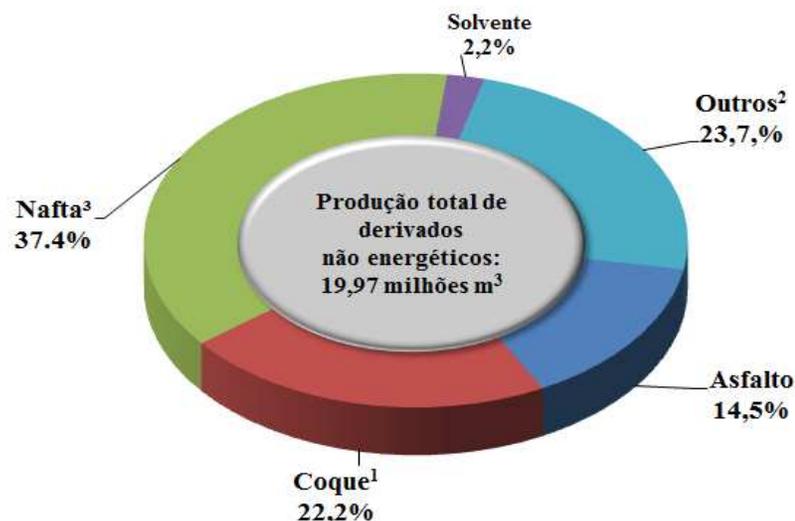


Figura 2.21 – Distribuição percentual da produção de derivados não energéticos de petróleo – 2011

**Fontes:** ANP/ conforme Resolução ANP 17/2004 e Petrobras/Abast (Tabela 2.34).

**Notas:** 1. Inclui produção das refinarias, centrais petroquímicas, UPGNs e outros produtores.

2. Não inclui a produção da unidade de industrialização do xisto, com exceção as nafta.

3. Não inclui o consumo próprio de derivados nas unidades produtoras.

4. Não inclui as produções de gás combustível das refinarias.

<sup>1</sup>Inclui coque comercializado para uso energético.

<sup>2</sup>Inclui óleo lubrificante, parafina, diluentes, GLP não energético e outros derivados não energéticos.

<sup>3</sup>Inclui a nafta produzida a partir da industrialização de xisto e enviada para a Repar, onde é incorporada à produção de derivados da refinaria.

### 2.1.8. O “Pré-sal”

O “pré-sal” é uma área de reservas petrolíferas encontrada sob uma profunda camada de rocha salina, que forma uma das várias camadas rochosas do subsolo marinho; refere-se a um conjunto de reservatórios mais antigo que a camada de sal.

Nas rochas da camada pré-sal existentes no mundo, a primeira descoberta de reserva petrolífera ocorreu no litoral brasileiro e são as maiores reservas conhecidas em zonas da faixa pré-sal até o momento identificadas. Camadas semelhantes de rocha “pré-sal” são encontradas em alguns outros locais do mundo (litoral Atlântico da África, Golfo do México, Mar do Norte e Mar Cáspio) (<http://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/>).

O termo “pré” de pré-sal refere-se à temporalidade geológica e não à profundidade. Considerando-se a perfuração do poço, a partir da superfície, o petróleo do pré-sal é considerado sub-sal, pois está abaixo da camada de sal. Entretanto, a classificação destas rochas segue a nomenclatura da Geologia, que se refere à escala temporal em que os diferentes extratos rochosos foram formados. A rocha-reservatório do pré-sal foi formada antes de outra camada de rocha

salina, que cobriu aquela área milhões de anos depois, ou seja, mais recentemente na escala de tempo geológica. Portanto, o “pré” do pré-sal refere-se à escala de tempo, ou seja, está em uma camada estratigráfica que é mais antiga do que a camada de rochas salinas.

O conjunto de campos petrolíferos do pré-sal se estende entre o litoral dos estados do Espírito Santo até Santa Catarina (extensão de 800 Km e largura de 200 Km), com profundidades que variam de 1000 a 2000 metros de lâmina d’água e entre quatro e seis mil metros de profundidade no subsolo, chegando, portanto a até 8000 m da superfície do mar, incluindo uma camada que varia de 200 a 2000 m de sal, Figura 2.22.

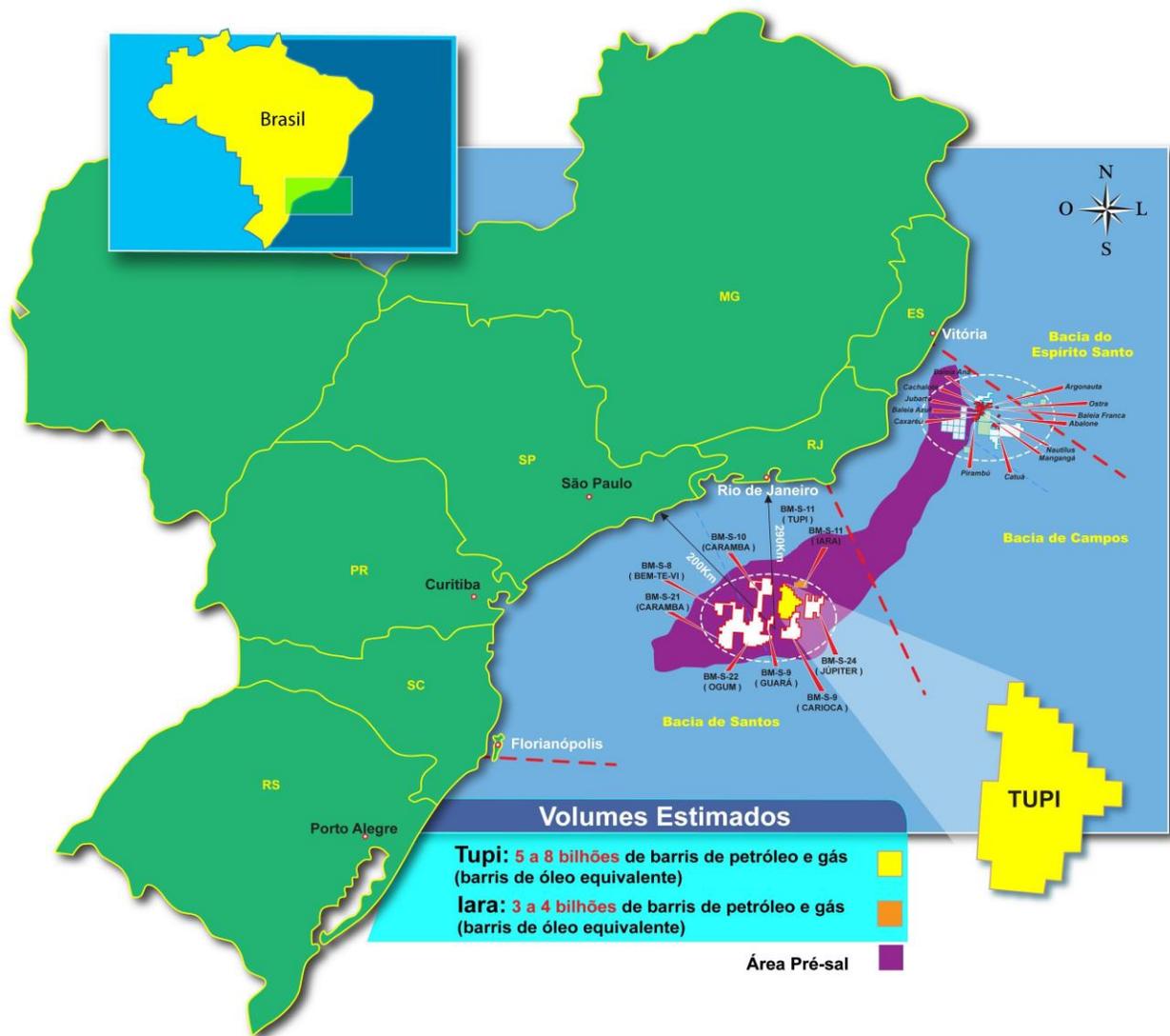


Figura 2.22 – Mapa da Petrobrás mostrando a região do Pré-Sal

Fonte: <http://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/>

Em 2006, foi anunciada pela PETROBRAS a descoberta de indícios de petróleo no pré-sal, mas a existência de petróleo na camada pré-sal em todo o campo foi confirmada pela PETROBRAS. Em 2007 e 2008, a PETROBRAS confirmou a descoberta de óleo leve na camada sub-sal e extraiu pela primeira vez petróleo do pré-sal no mês de setembro de 2008. As reservas de petróleo sub-sal, ou o petróleo da camada pré-sal encontram-se em diferentes profundidades, variando 2000 a 3000 m de lâmina d'água antes de chegar ao leito marinho. No subsolo do mar, a primeira camada de rochas sedimentares, a camada mais superficial, é chamada de pós-sal, pois está acima das rochas salinas. No pós-sal estão importantes reservas petrolíferas como a Bacia de Campos, que representava a quase totalidade das reservas brasileiras até 2005. Abaixo desta primeira camada de rochas (pós-sal), encontra-se a camada de rochas evaporíticas, rochas salinas ou simplesmente camada de sal. Esta camada varia de algumas centenas de metros até 2 Km de rochas salinas. Sob a camada de rochas salinas estão as rochas “pré-sal”, em que foram identificadas as primeiras reservas gigantescas do pré-sal, os campos de Tupi, Iara e Parque das Baleias, Figura 2.23 (<http://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/>).



Figura 2.23 – Distribuição das camadas

Fonte: <http://www.petrobras.com.br/minisite/presal/pt/uma-nova-fronteira/>

O petróleo da camada pré-sal é mais leve do que o petróleo encontrado no restante do Brasil, é um tipo de hidrocarboneto fóssil, mais precisamente, uma mistura de várias substâncias em que predominam cadeias de carbono e hidrogênio, mas também aparecem diferentes porcentagens de enxofre e nitrogênio, dependendo da qualidade. Possui densidade ou grau API superior a 28° API, e a maior parte do óleo encontrado possui grau API maior que 31°, sendo classificado petróleo leve.

### **2.1.9. Refino do Petróleo.**

A transformação do petróleo cru nos seus derivados realiza-se diante da aplicação de uma série de processos físicos e químicos com o objetivo de obter o máximo valor agregado ao produto refinado com o mínimo custo possível. O desenvolvimento dos diferentes processos corresponde à necessidade de produzir uma maior e melhor qualidade de produtos sem esquecer das exigências ambientais que estão cada vez mais restritas (LLUCH URPI, 2008 e ROJAS, 2009).

Os produtos de petróleo são constituídos por frações de petróleo, obtidas a partir dos diversos processos de refino de diferentes petróleos. Em um produto de petróleo podem estar presentes uma ou mais frações de diferentes processos de refino.

O processo de refino é constituído por uma série das operações de beneficiamento às quais o petróleo bruto é submetido para obter produtos específicos. Refinar o petróleo bruto, conseqüentemente, é separar as frações desejadas, para processá-las e para transformá-las em produtos do interesse econômico (SANTOS, 2005). Este processo é apresentado esquematicamente na Figura 2.24.

Os processos são selecionados de acordo com os produtos que serão manufaturados e o mercado que a refinaria pretende abastecer. Os processos que normalmente estão presentes nas refinarias modernas são a destilação, o craqueamento, a polimerização, a alquilação, a dessulfurização, a desidratação e a hidrogenação (SANTOS, 2005), os quais são descritos a seguir.

A primeira etapa do processo de refino é a destilação atmosférica. O petróleo é aquecido e fracionado em uma torre que possui pratos perfurados de várias alturas. Como a parte inferior da torre é mais quente, os hidrocarbonetos gasosos sobem e se condensam ao passarem pelos pratos. Nessa etapa, são extraídos, por ordem crescente de densidade, gases combustíveis, GLP (gás liquefeito de petróleo), gasolina, nafta, solventes e querosenes, óleo diesel e um óleo pesado, chamado resíduo atmosférico, que é extraído do fundo da torre (ROCHA, 2009).

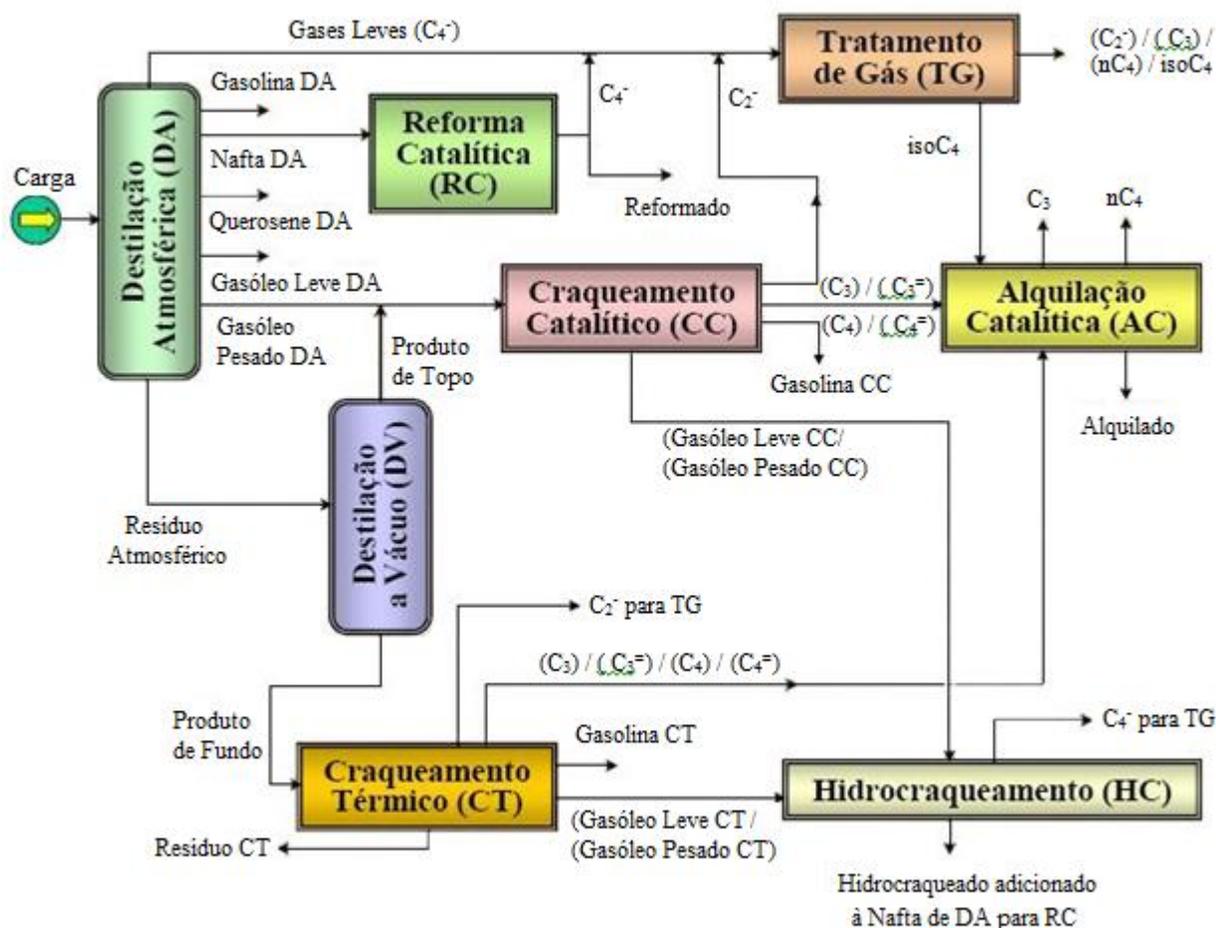


Figura 2.24 – Esquema simplificado do processo de refino  
 Fonte: NETO, 2007

O fracionamento do Resíduo da Destilação Atmosférica (RAT) requer a vaporização do mesmo e, assim, o emprego de temperaturas elevadas, o que acarreta no craqueamento térmico, rompendo as ligações químicas pela ação do calor. Para minimizar este efeito, o RAT é fracionado sob condições reduzidas de pressão, o que proporciona uma diminuição do ponto de ebulição das frações a serem separadas. Na torre de destilação a vácuo será extraída mais uma parcela de óleo diesel e um produto chamado genericamente de Gasóleo, que não constitui um produto pronto. Ele servirá como matéria-prima para produção de gases combustíveis, GLP, gasolina e outros. O resíduo de fundo da destilação a vácuo (RV) é recolhido na parte inferior da torre e será destinado à produção de asfalto ou será usado como óleo combustível pesado (ROCHA, 2009).

- 1 **Dessalinização:** Muitos processos são utilizados para remover sal e água do óleo cru. O óleo é aquecido e é adicionado um componente que promove a quebra da emulsão. A massa resultante é decantada ou filtrada para retirar a água e o sal (GERDING, 1995).
- 2 **Cracking ou Craqueamento:** O processo de craqueamento quebra as moléculas de hidrocarbonetos pesados convertendo-os em gasolina e uma série de destilados com maior valor comercial. Os dois tipos principais de craqueamento são o térmico e o catalítico. O craqueamento térmico usa calor e altas pressões para efetuar a conversão de grandes moléculas em outras menores. O craqueamento catalítico faz uso de um catalisador, substância que realiza a conversão em condições de pressão mais reduzida, que facilita a quebra das moléculas. Os catalisadores mais usados são: platina, alumina, benta nina ou sílica (GERDING, 1995).
- 3 **Alquilação:** Semelhante à polimerização, o processo converte moléculas pequenas em moléculas maiores, como as que compõem a gasolina. Difere da polimerização, pois neste processo podem ser combinadas moléculas diferentes entre si. A gasolina obtida usualmente apresenta uma alta octanagem, sendo de grande importância na produção de gasolina para aviação (GERDING, 1995).
- 4 **Polimerização:** As moléculas de hidrocarbonetos mais leves que a gasolina são combinadas com moléculas semelhantes para produzir gasolina com alta octanagem, de elevado valor comercial. Existem dois tipos de polimerização: a térmica e a catalítica. O uso de catalisadores, como no craqueamento, faz que as condições exigidas na conversão não sejam tão severas (GERDING, 1995).
- 5 **Dessulfurização:** Os óleos crus e derivados podem conter uma verdadeira quantidade de compostos de enxofre, como gás sulfídrico, mercaptanos, sulfetos e bissulfetos. Diversos processos são usados para dessulfurizar esses produtos, dependendo do tipo de enxofre presente e da qualidade desejada para o produto final (GERDING, 1995).
- 6 **Hidrogenação:** Processo desenvolvido por técnicos alemães para a transformação de carvão em gasolina. Nele, as frações do petróleo são submetidas a altas pressões de hidrogênio e

temperaturas entre 26 °C e 538 °C, na presença de catalisadores (GERDING, 1995).

- 7 **Separação Final:** É a unidade de separação e recuperação de produtos da unidade de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). A unidade conta, principalmente, com uma coluna de fracionamento, duas colunas absorvedoras, uma coluna desetanizadora, que retira as frações menores e etano, e o recircula ao vaso principal, e uma coluna debutanizadora, que tem por objetivo promover a máxima separação entre a nafta e o gás liquefeito. Os principais produtos desta unidade são os gases condensáveis, o GLP, o diesel e a gasolina (CUADROS, 2008).

A Tabela 2.9 apresenta alguns dos principais produtos extraídos do petróleo classificados em função da sua faixa de destilação e do número de átomos de carbono. De um petróleo a outro, as proporções das diferentes frações obtidas são muito variáveis (LLUCH URPI, 2008 e ROJAS, 2009).

Tabela 2.9 – Principais produtos do petróleo.

Fração de petróleo	Átomos de Carbono	T ebulição (°C)
Gases (GLP)	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	<40
Gasolina/Nafta	C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	40-200
Querosene	C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub>	200-250
Gasóleo	C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub>	200-345
Gasóleos leves a vácuo	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>	345-425
Gasóleos pesados a vácuo	C <sub>25</sub> -C <sub>50</sub>	425-560
Óleos lubrificantes	C <sub>26</sub> -C <sub>38</sub>	400-500
Asfalto	>C <sub>38</sub>	>500

De acordo com informações extraídas do Anuário Estatístico da Indústria Brasileira do Petróleo, 1990/1997, os produtos combustíveis energéticos são utilizados com a finalidade de produzir energia, seja diretamente, a partir de sua queima (combustíveis), ou por meio da transformação em outros produtos combustíveis, sendo eles apresentados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 – Produtos e Subprodutos combustíveis (ANP, 1998).

<i>Produto Combustível</i>	<i>Fração</i>	<i>Aplicação</i>
<b>Diesel</b>	<i>Diesel comum</i>	Combustível nos motores de explosão de máquinas, Veículos pesados, Combustível industrial, Para geração de energia elétrica
	<i>Diesel Metropolitano</i>	Combustível automobilístico com especificações mais rigorosas quanto ao conteúdo de enxofre
	<i>Diesel marítimo</i>	Combustível para embarcações leves
<b>Gases</b>	<i>Gás Combustível</i>	Combustível na própria refinaria
	<i>Gás natural</i>	Combustível industrial, automobilístico e doméstico.
	<i>Gases Liquefeitos</i>	Cozimento dos alimentos, Soldadura, Esterilização indústria
<b>Gasolina</b>	<i>Gasolina</i>	Gasolina para automóveis de passageiros, utilitários, veículo leves, lanchas e equipamento agrícola.
	<i>Automobilística</i>	Empregada para aviões com motores de pistão.
	<i>Gasolina de Aviação</i>	
<b>Óleo Combustível</b>	<i>Óleo Combustível ATE</i>	
	<i>Óleo Combustível BTE</i>	
	<i>Óleo Combustível Marítimo</i>	<i>Combustível</i> para navios em geral
<b>Querosene</b>	<i>Querosene de Iluminação</i>	Utilizado em general como combustível de lâmpadas.
	<i>Querosene de Aviação</i>	Combustível para turbinas de aviões.
<b>Asfaltos</b>	<i>Cimentos Asfálticos de Petróleo</i>	Pavimentação
	<i>Asfaltos Diluídos de Petróleo</i>	Aspersão no chão durante a pavimentação
<b>Coque</b>	<i>Coque de Petróleo</i>	Produto das unidades de coqueamento das refinarias.
	<i>Coque Calcinado</i>	Produto da calcinação do Coque Verde de Petróleo, que perde umidade e conteúdo de hidrocarbonetos leves.
<b>Gases Liquefeitos não energéticos</b>		Matérias primas para petroquímica Fabricação de borracha sintética
<b>Gases não energéticos</b>	<i>Gases Petroquímicos</i>	
	<i>Gás natural no energético</i>	Em fertilizantes, como redutor siderúrgico e em petroquímica.
<b>Gasóleo petroquímico</b>		Carga alternativa das unidades de pirólise das centrais petroquímicas.
<b>Lubrificantes</b>	<i>Lubrificantes Básicos Naftênicos</i>	Matéria-prima para a fabricação de óleos lubrificantes acabados
	<i>Lubrificantes Básicos Parafínicos</i>	Matéria-prima para a fabricação de óleos lubrificantes acabados
	<i>Lubrificantes Acabados</i>	Processados, aditivados ou industrializados de forma geral, tendo como matéria-prima os lubrificantes básicos.
	<i>Lubrificantes Pré-Industrializados</i>	São os lubrificantes que sofrem tratamento fora das unidades de PETROBRAS.
<b>Nafta</b>	<i>Naftas para Centrais petroquímicas</i>	Aplicações petroquímicas diversas.
	<i>Nafta Especial</i>	Nafta para fertilizantes, geração de hidrogênio
	<i>Nafta para outros fines</i>	Aplicações diversas em pequena escala.
<b>Parafinas</b>		Indústria de velas; papéis; lona; baterias; pilhas; lácteos; frigoríficos e alguns produtos químicos.
<b>Solventes</b>	<i>Solventes Alifáticos</i>	
	<i>Solventes Aromáticos</i>	

Na Figura 2.25 é apresentado um esquema da destilação fracionada do petróleo com a principal aplicação na indústria.

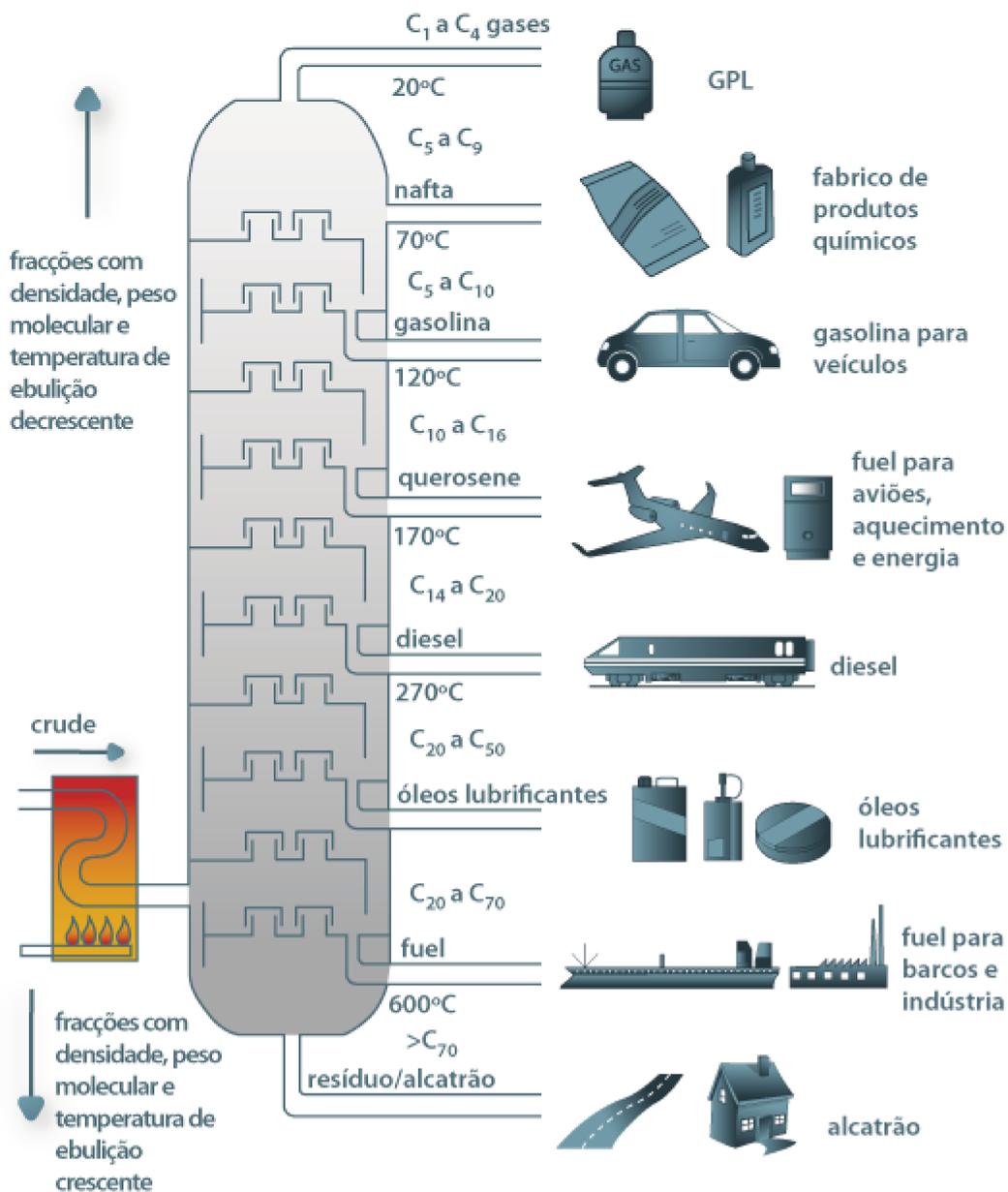


Figura 2.25 – Esquema da Destilação Fracionada do Petróleo com as principais aplicações.

Fonte: <http://lawofenergy.blogspot.com.br/p/esquemas-de-producao-no-refino-de.html>.

### 🚧 Dessulfurização

Na década passada, muitos recursos foram investidos no desenvolvimento biotecnológico para melhorar a qualidade dos combustíveis fósseis. Esta recente atenção deve-se também às dificuldades técnicas e econômicas associadas com os procedimentos convencionais de dessulfurização.

A cada dia, em torno de 80 milhões de barris de petróleo (aproximadamente 10 milhões de toneladas) são bombeados do interior da terra. A maioria (90%) dos hidrocarbonetos extraídos da terra são queimados para a obtenção de energia. Considerando que as reservas tanto sólidas quanto líquidas, geralmente estão contaminadas com enxofre, a combustão direta deste combustível conduziria à liberação de grandes quantidades de óxidos de enxofre à atmosfera. Estes óxidos são a principal fonte de chuva ácida, razão pela qual a maioria dos países possuem regulamentações para controlar esta liberação. Estas regulamentações são constituídas por limitações nas emissões de enxofre nas plantas geradores de energia (obrigadas a usar combustível de baixo teor de enxofre e realizar depurações pós-combustão) e na imposição cada vez mais forte de restrições nos níveis de enxofre permitidos nos combustíveis de transporte (aero combustíveis e gasóleos) e combustíveis aquecedores do lar. Mais recentemente, o enxofre da gasolina tem sido objeto destas medidas, pois a combustão da gasolina envenena o catalisador dos sistemas de escape automobilísticos. Estes catalisadores são usados para queimar no motor de escape os hidrocarbonetos que não queimaram e que contribuem significativamente com a poluição urbana.

Os níveis de enxofre no petróleo oscilam entre 1000 e 30000 ppm (partes por milhão), e o combustível diesel corrente às vezes excede 5000 ppm. Na década passada, os níveis de enxofre “aceitáveis” neste combustível tinham decrescido desde 2000-5000 ppm até 500 ppm. Hoje, as refinarias esperam alcançar quantidades de enxofre de 10-15 ppm. Nos últimos anos, houve um considerável interesse no desenvolvimento de tecnologias para extrair enxofre dos combustíveis de transporte; existem distintas operações de refino convencional que são usadas para isto, e surgiram novos procedimentos respondendo à necessidade de uma dessulfurização com baixo custo.

As refinarias são geralmente construídas para processar tanto o petróleo "doce" de alto preço, com baixo conteúdo de enxofre, como o petróleo "amargo" com alto conteúdo de enxofre. Os tipos de compostos de enxofre dentro do petróleo cru também variam muito, segundo sua classificação pela facilidade de remoção.

Devido ao fato de que a remoção de enxofre é facilitada quando os átomos de enxofre são acessíveis, o enxofre ligado a cadeias lineares ou de anel simples de hidrocarbonetos é mais fácil de remover. Quando o enxofre está ligado a um hidrocarboneto aromático, especialmente aos grupos adicionais em qualquer dos lados, o contorno físico do composto representa um obstáculo para o contato entre o átomo de enxofre e o catalisador. O enxofre neste tipo de composto (Figura 2.26) é bem mais difícil de ser removido.

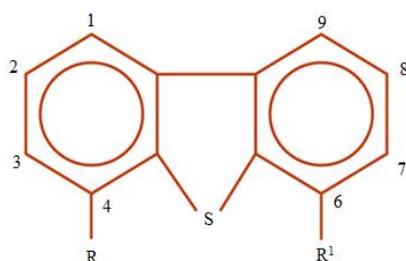


Figura 2.26 – Composto estérico com enxofre obstaculizado

Na Tabela 2.11 e na Figura 2.27 são apresentados os compostos que contem enxofre no petróleo e nos diferentes tipos de combustíveis.

Tabela 2.11 – Classes de compostos que contem enxofre no petróleo (SCHUIT AND GATES, 1973).

CLASSE DE COMPONENTE	ESTRUTURA
Tiol (Mercaptano)	$RSH$
Bissulfetos	$RSSR'$
Sulfetos	$RSR'$
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	
Benzonaftotiofenos	
Benzo(DEF)dibenzotiofenos	

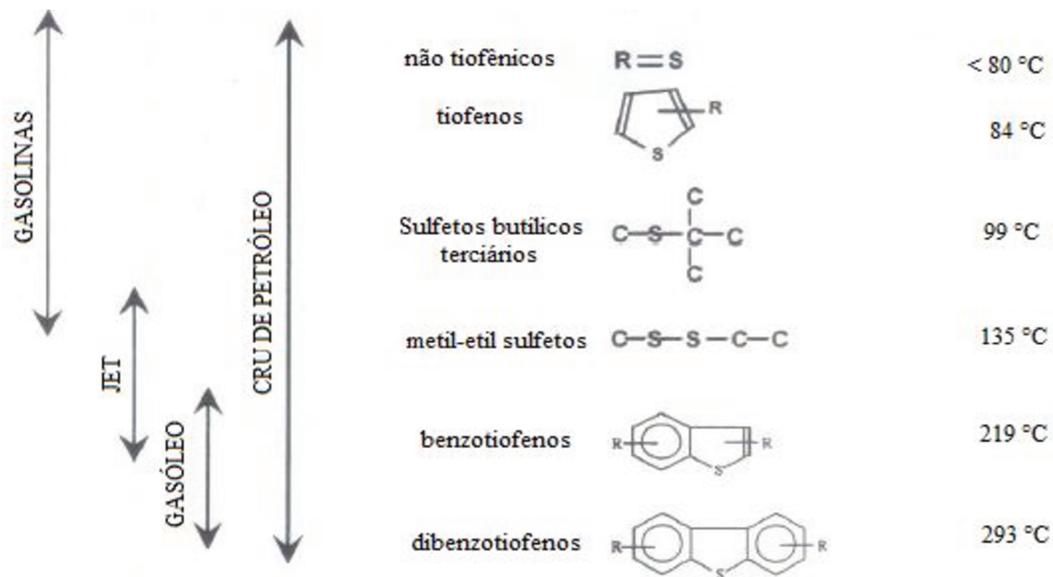


Figura 2.27 – Composto enxofrados nos diferentes tipos de combustíveis.  
 Fonte: HERNÁNDEZ DEL OLMO, 2004

A capacidade das refinarias para reduzir os níveis de enxofre dos produtos depende de vários fatores: do nível de enxofre desejado nos combustíveis produzidos, da configuração da refinaria e da disponibilidade de equipamento adicional de dessulfurização, da qualidade do petróleo cru e da qualidade e dos tipos de produtos que estão sendo produzidos. Novos catalisadores para a remoção do enxofre e novos processos de refino estão sendo desenvolvidos de tal forma que aumentam o valor do produto do petróleo, enquanto reduzem os custos de capital e de operação. Ao mesmo tempo, vários exemplos ao redor do mundo demonstram que os combustíveis de baixo teor de enxofre podem ser obtidos e têm sido produzidos há vários anos com a tecnologia atual.

#### 🚧 Propriedades dos combustíveis afetados pela dessulfurização

Existem várias propriedades dos combustíveis, além do conteúdo de enxofre, que devem ser considerados quando se procuram soluções para a dessulfurização dos combustíveis. Surpreendentemente, o mesmo processo para remover enxofre tem um efeito contrário na qualidade da gasolina e do diesel. A hidrogenação, que é a adição de hidrogênio para impulsionar a remoção do enxofre, reduz as ligações duplas do carvão a ligações simples. Na gasolina, a

hidrogenação resulta em menores níveis de octanagem e diminui a qualidade do combustível. No diesel, leva a um número de cetano mais alto e, portanto, aumenta a qualidade do combustível.

A octanagem está relacionada com o conteúdo de olefinas, que são compostos com ligações duplas de carbono na mistura. A perda de octanagem pode ser recuperada através de processos intensivos em energia e as refinarias estão desenvolvendo novos processos de catálise para reduzir a perda de octanagem associada à dessulfurização.

O número de cetano é uma medida do comportamento da pressão de ignição do diesel. Um número elevado de cetano aumentará a capacidade do veículo para arrancar em climas frios e favorece menores emissões de  $C_nH_m$  e CO, bem como diminuição no consumo do combustível. A hidrogenação é a forma mais efetiva para reduzir o conteúdo de enxofre no diesel e ao mesmo tempo melhorar a qualidade do combustível. No entanto, também resulta em altos custos de energia. As refinarias começaram a desenvolver processos menos intensivos em energia para a dessulfurização do diesel.

Uma consideração final sobre o impacto da dessulfurização na qualidade do combustível é a redução da lubricidade do diesel. As bombas de diesel, os sistemas de injeção e outros componentes do motor dependem das propriedades de lubricidade do combustível para proteger-se contra falhas e desgaste. Os processos de refino que reduzem o conteúdo de enxofre podem também reduzir as propriedades de lubricidade do combustível, apesar de que nenhuma propriedade em particular do combustível parece ser um predito da lubricidade. Os aditivos de lubricidade foram efetivos para aumentar a lubricidade a níveis aceitáveis, mas devem ser escolhidos cuidadosamente para evitar problemas sérios de manutenção. O biodiesel, que tem um conteúdo natural de zero enxofre, pode também aumentar a lubricidade. Em testes realizados por um produtor de biodiesel, uma mistura de 2 % de biodiesel foi suficiente para atingir um nível de lubricidade aceitável no diesel refinado.

Na Tabela 2.12 é apresentado um resumo dos processo de dessulfurização para gasolina e diesel.

Tabela 2.12 –Resumo dos processos de dessulfurização para gasolina e diesel, (BLUMBERG, 2003)

<i>Processo</i>	<i>Comentários</i>	<i>Condições de operação</i>	<i>Propriedades do produto (10 ppm)</i>
Hidrotratamento prévio ao <i>cracking</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Hidrogenação de fluidos de abastecimento à unidade de <i>cracking</i> (FCC).</li> <li>✓ Reduz níveis de gasolina e enxofre ao mesmo tempo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Altas temperaturas e pressões requeridas.</li> <li>✓ Volumes elevados de reatores requeridos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Os produtos requerem maior dessulfurarão para alcançar níveis de baixo enxofre.</li> <li>✓ Reduz nitrogênio e metais que interferem com a unidade de <i>cracking</i> (FCC).</li> </ul>
<b>Gasolina</b>			
Hidrotratamento de Naftas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Hidrotratamento de naftas da unidade de <i>cracking</i> catalítico (FCC).</li> <li>✓ Novos catalisadores e processos estão reduzindo condições severas e perda de octanagem.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Pressão: 50-56 bar.</li> <li>✓ Temp.: 320-350°C.</li> <li>✓ Consumo de hidrogênio.</li> </ul>	<p>Perda de octanagem:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Faixas dependentes de processos e qualidade de naftas.</li> <li>✓ 1 a 1000 ppm (Exxon'Scanfining 1 with Exomer)</li> </ul>
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Uso de adsorvente em leito fluidizado de reator.</li> <li>✓ Tecnologias comercialmente disponíveis.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Pressão: 6-21 bar.</li> <li>✓ Temp.: 370-420°C.</li> <li>✓ Baixo consumo de hidrogênio.</li> </ul>	<p>Perda de octanagem:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ 1.2 a 1.435 ppm</li> <li>✓ 1.0 a 675 ppm</li> <li>✓ 0.1 a 220 ppm</li> </ul>
<b>Diesel</b>			
Hidrotratamento de destilados médios	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Hidrogenação de destilados médios da unidade de <i>cracking</i> catalítico (FCC).</li> <li>✓ Novos catalisadores e processos estão reduzindo o volume requerido e o consumo de hidrogênio.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Pressão: 32-54 bar.</li> <li>✓ Temp.: 300-400°C.</li> <li>✓ Alto consumo de hidrogênio.</li> <li>✓ Volumes de reator de moderados a altos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Incremento do número de cetanos de 4 a 7.</li> </ul>
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Uso de adsorventes em reator de leito fluidizado, similar ao da dessulfurarão da gasolina, mas a temperaturas e pressões maiores.</li> <li>✓ Ainda na fase piloto.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Pressão: 34 bar.</li> <li>✓ Temp.: 370-420°C.</li> <li>✓ Não há consumo de hidrogênio neto.</li> <li>✓ Requerimentos moderados de volume do reator.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Sem mudanças no número de cetanos do produto.</li> </ul>
Hidrocracking	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Uma alternativa de unidade de <i>cracking</i> catalítico, o processo desdobra frações pesadas do cru e remove o enxofre.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Pressão: 90-180 bar.</li> <li>✓ Temp.: 320-410°C.</li> <li>✓ Alto consumo de hidrogênio.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Eleva o número de cetanos</li> </ul>
Novas tecnologias	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Biodessulfuração: usa enzimas bacterianas para a extração do enxofre.</li> <li>✓ Oxidação química de enxofre com um ácido catalisado.</li> <li>✓ Ainda em fase de piloto.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Os processos estão ainda em fase de teste em laboratório ou em nível piloto pelo que as condições de operação são desconhecidas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Processos adicionais de refino seriam requeridos em cada tecnologia para alcançar os níveis desejados de enxofre.</li> </ul>

## 2.2. Aspectos gerais da corrosão por compostos de enxofre.

Uma das variáveis que afetam o fenômeno de corrosão por sulfetação é a composição do óleo cru, já que os compostos de enxofre são muitos e diferem de um óleo a outro. Portanto, é necessário expressar e identificar quais são corrosivos e os potencialmente corrosivos. Os tióis e o H<sub>2</sub>S são os que causam o fenômeno de sulfetação nos equipamentos submetidos a ambientes com concentração elevada de compostos de enxofre (RUIDIAZ, 2009). As reações descritas a seguir correspondem a uma série de passos hipotéticos que tem se gerado depois da análise da estrutura e propriedades dos compostos de enxofre. Pode-se expressar a decomposição em várias etapas, dependendo da estrutura e compostos que se geram dentro da matriz oleica.

### 2.2.1. Conversão de tióis a H<sub>2</sub>S.

Os tióis, comumente se encontram nos hidrocarbonetos de forma líquida e na medida em que se incrementa a temperatura vão se produzindo vários fenômenos, ativação superficial (corrosão), ebulição e decomposição térmica. Portanto, se deve considerar que estão envolvidas uma série de reações intermediárias que conduzem à formação de sulfetos de hidrogênio. Neste caso, a ruptura da ligação carbono/enxofre é muito provável, já que a energia desta ligação é inferior comparado com as outras da mesma natureza e características como se pode observar na Tabela 2.13, ao mesmo tempo apresenta alta instabilidade com a temperatura favorecendo a formação de um complexo intermediário cujas características permitem a formação do sulfeto de hidrogênio, equação 2.8 (RUIDIAZ, 2009).



Tabela 2.13 – Energias de dissociação das ligações químicas simples do carbono, (GRAY, 1994).

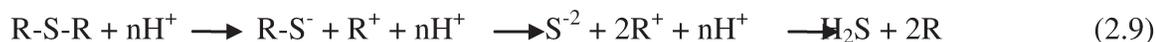
Ligação química	Energia (Kcal/mol)
C-C (Alifáticos)	85
C-C (Aromáticos)	124,2
C-H ( <i>n</i> -alcanos)	98
C-H (aromáticos)	110.5
C-S	77
C-N (aminas)	84
C-O (grupo metoxilo)	82

### 2.2.2. Conversão de sulfetos e bissulfetos a H<sub>2</sub>S e tióis.

Propõem-se dois mecanismos de decomposição com reações intermediárias formando complexos caracterizados por serem altamente reativos, H<sub>2</sub>S e tióis.

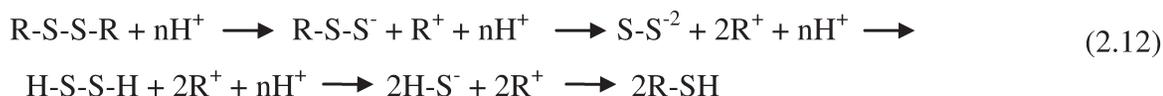
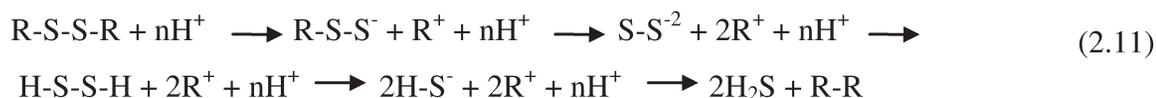
#### ✚ Sulfetos (R-S-R)

Os sulfetos são compostos de enxofre que se caracterizam por ter ligações simples de tipo covalente, carbono/enxofre/carbono, altamente sensíveis com incrementos na temperatura. Possuem uma tendência a se converter facilmente a H<sub>2</sub>S. No entanto, possuem uma cinética de formação intermediária a tióis que pode aumentar a concentração sobre o seio do fluido. Têm duas etapas de transição nas quais as ligações carbono/enxofre se quebram por serem mais fracas, criando um complexo altamente seletivo e com tendência à formação de tióis e sulfetos de hidrogênio, equações 2.9 e 2.10 (RUIDIAZ, 2009).



#### ✚ Bissulfetos (R-S-S-R)

Os bissulfetos possuem alta tendência à decomposição térmica e formação de sulfetos, hidrogênio e tióis. As reações 2.11 e 2.12 foram propostas tendo em conta a fórmula molecular geral e os complexos intermediários até a geração destes compostos (RUIDIAZ, 2009).



### 2.3. Aspectos gerais da corrosão por ácidos naftênicos.

Os ácidos naftênicos e compostos de enxofre constituem duas das espécies contaminantes e corrosivas nos crus pesados. O alto grau de ataque que produzem em forma individual e combinada sobre os materiais usados nas unidades de processo provoca a diminuição na vida residual dos equipamentos, custos de manutenção e mudanças por materiais mais resistentes, causando custos elevados no processamento de hidrocarbonetos pesados e misturas associadas (RUIDIAZ, 2009).

A corrosão por ácidos naftênicos inicia quando o cru alcança uma temperatura entre os 200 °C e 400 °C. Estas temperaturas se alcançam entre os fornos atmosféricos e as linhas de saída das torres de destilação a vácuo como mostra a Figura 2.28 (BAGDASARIAN, 2002).

Nas unidades de processo da indústria do petróleo, as principais áreas críticas à corrosão naftênica são os tubos dos fornos de aquecimento da carga das torres de destilação atmosférica e a vácuo, as linhas de transferência, as linhas de gasóleo pesado e de reciclo e, em algumas ocasiões, as linhas de gasóleo leve (API 571, 2003). Dependendo do índice de acidez dos derivados de petróleo, as unidades de coque, de hidrotratamento de derivados (HDT) e craqueamento catalítico (FCC) podem sofrer corrosão naftênica (TAVARES, 2009).

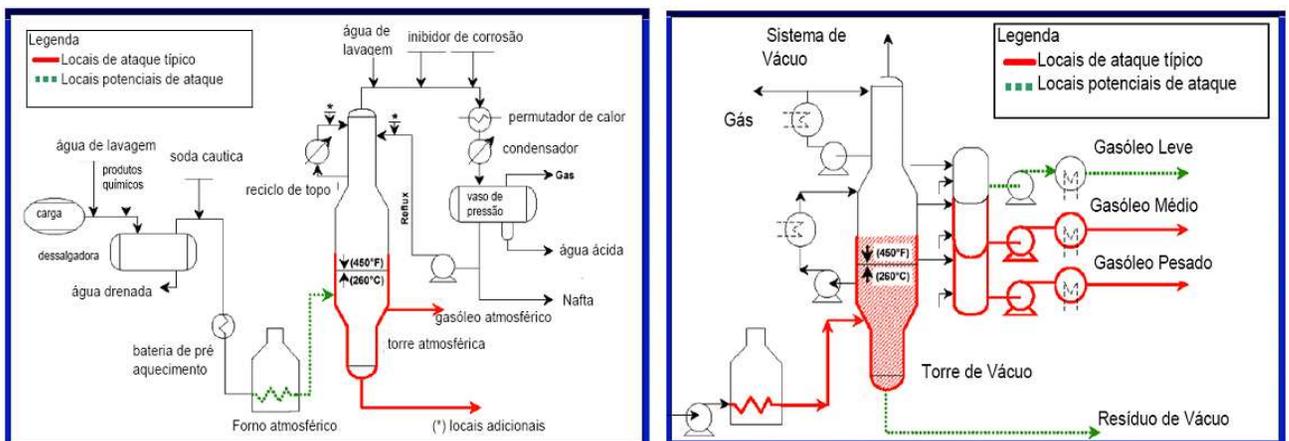


Figura 2.28 – Regiões críticas de dano nas unidades de destilação.  
Fonte: BAGDASARIAN, 2002.

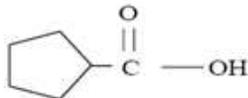
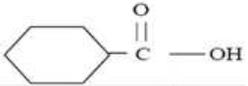
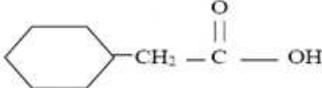
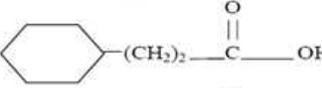
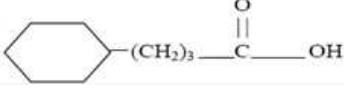
Como resultado deste processo, os ácidos reagem sobre a superfície dos materiais, produzindo naftenato de ferro e, em consequência, produzem uma série de reações nas que intervêm compostos ativos (ácidos naftênicos e composto de enxofre) sobre os materiais. Uma das variáveis de estudo de causa básica do processo de deterioração está relacionada com o índice de acidez total (IAT), também conhecido como número de neutralização (NN). Temperatura do processo, velocidade de fluxo de carga, materiais utilizados, são variáveis operacionais e de projeto que também podem implicar em um processo de corrosão por ácidos naftênicos. Esses atuam de forma associada com a sulfetação e a regeneração do naftenato de ferro. A variável velocidade de fluxo possui grande influência, pois a erosão atua na remoção do filme protetor de sulfeto de ferro (FeS) formado pela reação do ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e o ferro (Fe), deixando a superfície do material exposta à corrosão do ácido naftênico (RCOOH) com o ferro (Fe). Altas velocidades do fluxo podem ter efeito relevante quando combinada com escoamento em duas fases, podendo ocorrer em linhas de transferência, tubulações de forno e bombas. O terceiro mecanismo associado ocorre com a reação do produto de corrosão naftenato de ferro ( $Fe(RCOO)_2$ ) e o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), regenerando o ácido naftênico (YEPEZ, 2004).

### **2.3.1. Química dos ácidos Naftênicos.**

Os ácidos naftênicos são ácidos carboxílicos monobásicos, que incluem ácidos alifáticos, aromáticos e cíclicos. Vários autores têm identificado mais de 1500 tipos destes compostos, classificando-os levando em conta sua estrutura química (principal característica), Tabela 2.14 (SLAVCHEVA, 1998). Apresentam faixa de ebulição entre 177 e 343 °C e massas molares variando entre 200 e 700 g/mol (BERNARDES, 2005). Sabe-se, também, que ácidos com menor massa molar são mais agressivos e são constituídos principalmente de ácidos carboxílicos ligados a anéis saturados (KNOTNERUS, 1957).

A decomposição dos ácidos naftênicos se dá quando alcançam uma temperatura média de 400 °C, formando outros compostos tais como: ácido fórmico, ácido acético, propiônico, e butírico, em fase líquida. Além disso, o rompimento destas moléculas forma  $CO_2$  gasoso, criando problemas posteriores no processamento e tratamento dos destilados.

Tabela 2.14 –Estruturas mais comuns nos ácidos naftênicos (TURNBULL, 1998).

Designação	Fórmula estrutural	Ponto de ebulição (°C)	Massa Molar	Número de carbono
Ácido carboxílico ciclopentano		216	114	6
Ácido carboxílico ciclohexano		232	128	7
Ácido acético ciclohexano		242	142	8
Ácido propiônico ciclohexano		276	156	9
Ácido butírico ciclohexano		-	170	10
Ácidos naftênicos comercial	-	270 a 324	224	10 a 18

### 2.3.1.1. Número de Acidez Total (TAN) ou Índice de acidez (IAT).

Do *Total Acid Number* (TAN) o Índice de Acidez Total (IAT) é um número denominado para a avaliação do conteúdo de ácidos naftênicos em hidrocarbonetos e/ou destilados. Define-se como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar um grama de cru. Segundo CARVALHO (2004), um óleo cru é considerado ácido quando seu IAT é maior ou igual a 0,5 mg KOH/g. Para produtos derivados do petróleo (cortes), o valor crítico é de 1,5 mg KOH/g.

O IAT indica o índice de acidez para todos os ácidos encontrados no óleo cru, inclusive o naftênico, podendo ocorrer desvios entre a taxa de corrosão naftênica esperada e a taxa real de campo. Visando determinar o grau de acidez naftênica, a Petrobras desenvolveu uma metodologia através da determinação do Número de Acidez Naftênica (NAN), calculada pela equação 2.13 (BERNARDES, 2005). A metodologia consiste na extração por absorção dos ácidos naftênicos do petróleo ou seus derivados, seguida da medida do extrato por meio de espectroscopia infravermelho (TAVARES, 2009).

$$NAN = \frac{2C_T \cdot IAT_{NA}}{1000W} \quad (2.13)$$

Sendo  $C_T$  a concentração total mássica dos ácidos naftênicos,  $IAT_{NA}$  o índice de acidez total da mistura de ácidos naftênicos (padrão) e  $W$  a massa do petróleo ou derivado.

### 2.3.2. Mecanismo de corrosão por ácidos naftênicos.

O fenômeno de corrosão de ácidos naftênicos se dá na fase líquida, onde estes compostos reagem com o metal para formar sais solúveis no petróleo, normalmente formando naftenatos de ferro. Desta maneira, se formam crostas sobre o material que serão removidas por efeitos hidrodinâmicos ou solubilização dos depósitos.

Normalmente a corrosão por ácidos naftênicos vai acompanhada de substâncias que contém enxofre, tais como o  $H_2S$  (equação 2.14) estas substâncias atacam os materiais produzindo reações sobre a superfície destes materiais. No entanto, quando os óleos crus contém ácidos naftênicos se evidencia um maior prejuízo quando reagem sobre a superfície, formando naftenatos de ferro, a principal característica destes sais é a alta solubilidade no petróleo (RUIDIAZ, 2009).



Uma vez que o  $H_2S$  se difunde pelo seio do fluido até a superfície do material, se formará  $FeS$  e outros complexos, no entanto, para concentrações elevadas serão favorecidos compostos mais estáveis, tais como os polisulfetos de ferro ( $FeS_x$ ), os quais são mais resistentes aos fenômenos hidrodinâmicos, (RAMÍREZ, 1997).

Com a conformação de capas de sulfetos de ferro e a presença de ácidos naftênicos, estes reagem formando naftenato de ferro (equação 2.15) que é solúvel no hidrocarboneto. Seguindo com a formação reiterada de sulfeto de hidrogênio, que reage novamente sobre a superfície do material, dando origem a ciclos de reações de formação e dissolução de filme (RUIDIAZ, 2009).



Além da sinergia apresentada entre os ácidos naftênicos e os compostos de enxofre, se origina um ataque direto dos ácidos sobre a superfície exposta, deixando unida à superfície um complexo composto por naftenato e hidrogênio (equação 2.16). Por esta razão, novamente se favorece a formação de sulfeto de hidrogênio, difundindo hidrogênio sobre a matriz metálica e provocando outro tipo de dano sobre a superfície.



Com a formação deste complexo sobre a superfície, pode-se explicar o mecanismo de hidrólise do ácido e a reação sobre a superfície do material, provocando a dissolução química no hidrocarboneto (MESSER, 2004) e facilitando a formação e interação dos dois compostos corrosivos, equação 2.17.



#### 2.4. O Fenômeno de radiação

A radiação é um fenômeno físico que se caracteriza pela propagação de energia em forma de partículas ou ondas. Quando esta radiação envolve alta energia incluindo partículas de radiação (elétrons, partículas alfa, prótons, deutérios, nêutrons, produtos de fissão nuclear e íons de cargas múltiplas) e curtas ondas eletromagnéticas (raios x e raios gama) é chamada de radiação química. Esta energia ao passar através de um meio tem a propriedade de ionizar existindo assim uma energia ionizante (SWALLOW, 1973).

O elétron-volt (eV) é a unidade de energia da radiação ionizante. As energias de radiação utilizadas no fenômeno de radiação química estão em uma faixa de 20-30 MeV. Se o comprimento de onda no qual se propaga a energia é conhecido, o valor de  $E$  pode ser calculado pelas seguintes equações:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda_0} \quad (2.18)$$

Onde  $\lambda_0$  comprimento de onda em  $\text{Å}$  ( $1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$ ),  $c$  é a velocidade da radiação eletromagnética,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da radiação e  $E$  é a energia em (eV).

Quando uma radiação ionizante atravessa um meio, parte da energia de radiação ou o total dela é transferida ao meio. Como resultados de diversos processos, partículas carregadas passando por um meio perdem sua energia. Para partículas com carga pesada tais como elétrons, deutérios, partículas alfa, entre outras, a energia perdida na radiação química em geral é devida as colisões elásticas com os átomos do meio. Esta energia perdida também é devida à radiação e à dispersão (SWALLOW, 1973).

A interação entre elétrons de alta energia e a matéria é muito complexa e pode ser classificada por dois conceitos: a dispersão inelástica (ionização e emissão de raios X de freamento); e a dispersão elástica (desvio da partícula pelo campo eletrônico ou nuclear do átomo sem perda de energia) (SWALLOW, 1973).

#### 2.4.1. Fontes de radiação laser.

O Laser (cuja sigla em inglês significa *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, ou seja, Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação) se caracteriza por produzir radiação eletromagnética com características especiais: ela é monocromática (possui frequência muito bem definida) e coerente (todas as ondas dos fótons que compõe o feixe estão em fase), além de ser colimada (propaga-se como um feixe de ondas praticamente paralelas), Figura 2.29.



Figura 2.29 – Equipamento para emissão de laser no laboratório Kastler-Brossel  
Fonte: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Laser\\_DSC09088.JPG](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Laser_DSC09088.JPG)

### 2.4.1.1. Processos de Geração de Laser

Há quatro processos básicos que se produzem na geração do laser, denominados bombeio, emissão espontânea de radiação, emissão estimulada de radiação e absorção.

#### **Bombeamento**

É provocado mediante uma fonte de radiação como pode ser um lustre, a passagem de uma corrente elétrica, ou o uso de qualquer outro tipo de fonte energética que provoque uma emissão. No laser, o bombeio pode ser elétrico ou óptico, mediante tubos de flash ou luz.

#### **Emissão espontânea de radiação**

Os elétrons que voltam ao estado fundamental emitem fótons. É um processo aleatório e a radiação resultante é constituída por fótons que se deslocam em diferentes direções e com fases diferentes gerando-se uma radiação monocromática incoerente.

#### **Emissão estimulada de radiação**

A emissão estimulada, base da geração de radiação de um laser, produz-se quando um átomo em estado excitado recebe um estímulo externo que o leva a emitir fótons e assim retornar a um estado menos excitado. O estímulo em questão provem da chegada de um fóton com energia similar à diferença de energia entre os dois estados. Os fótons assim emitidos pelo átomo estimulado possuem fase, energia e direção similares às do fóton externo que lhes deu origem. A emissão estimulada descrita é a raiz de muitas das características da luz laser. Não só produz luz coerente e monocromática, mas também "amplifica" a emissão de luz, já que por cada fóton que incide sobre um átomo excitado se gera outro fóton.

#### **Absorção**

Processo mediante o qual se absorve um fóton. O sistema atômico se excita a um estado de energia mais alto, passando um elétron ao estado metaestável. Este fenômeno compete com o da emissão estimulada de radiação. Os componentes principais deste tipo de laser são apresentados na Figura 2.30.

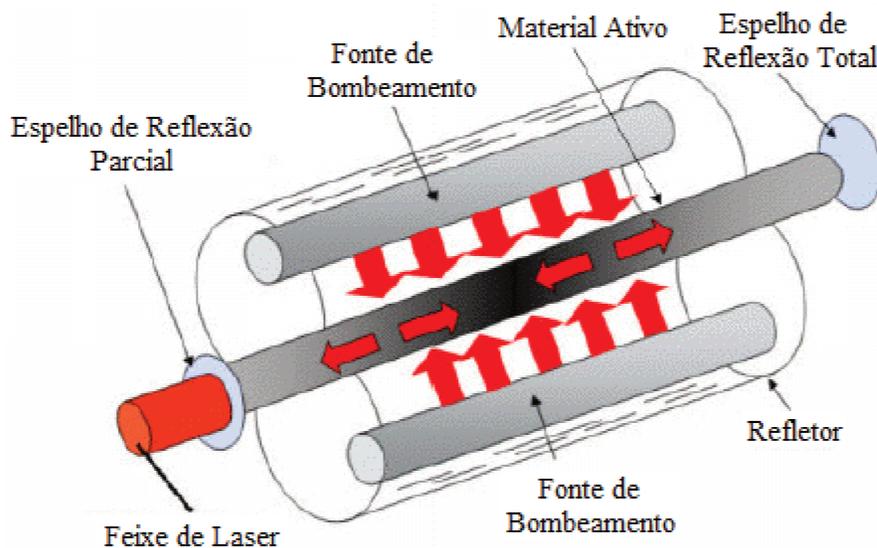


Figura 2.30 – Esquema dos componentes principais do laser  
 Fonte: [http://www.ebah.com.br/content/ABAAABY\\_cAC/seminario-cores-1](http://www.ebah.com.br/content/ABAAABY_cAC/seminario-cores-1)

O feixe laser apresenta algumas propriedades que o tornam uma ferramenta muito útil no processamento de materiais, sendo elas:

- ✚ *Coerência.* Ao contrário das fontes de luz convencionais, como o sol e as lâmpadas o laser é coerente (tanto espacial como temporalmente), ou seja, é altamente organizado com ondas eletromagnéticas paralelas e em mesma fase.
- ✚ *Monocromaticidade.* Ao se passar uma luz policromática (diferentes cores, ou seja, diferentes comprimentos de onda) por um prisma, verificar-se-á que ela irá sofrer dispersão, separando em vários feixes de diferentes comprimentos de onda. Isso não se verifica ao se passar um laser, significando que ele é monocromático.
- ✚ *Intensidade e modos de operação.* Uma característica importante do laser, sobretudo os lasers infravermelhos, é a alta potência contida no feixe. Por isso, a escolha do modo de operação é importantíssima, para evitar efeitos indesejáveis, como a degradação do material processado. O laser apresenta três modos de operação: contínuo, pulsado e desencadeado. O Contínuo é, como o próprio nome diz, um modo constante; no Pulsado, um pulso de laser é emitido e então o laser é descontinuado.

Instantes depois, outro pulso é emitido, e assim sucessivamente. Por fim, no Desencadeado, ou *Q-Switched*, um pulso de altíssima potência e curtíssima duração é emitido, e, então, o laser permanece desligado, outro pulso, de mesma potência e duração, é emitido, o laser é desligado, e assim por diante (JARDINI, 2001).

O laser de CO<sub>2</sub> é uma das fontes de radiação que existem atualmente, cujo comprimento de onda de radiação, encontram-se no infravermelho. Este é uma fonte luminosa emitindo radiação eletromagnética, onde um fóton emitido por um átomo excitado é levado a extrair energia dos átomos excitados, criando com isto outros fótons e aumentando assim a amplitude do campo eletromagnético original. Portanto, é preciso dispor de um grande número de átomos excitados passíveis de serem estimulados (JARDINI, 2001). A radiação de ondas emitidas na faixa do infravermelho transporta energia térmica permitindo um aquecimento da substância irradiada.

#### **2.4.1.2. Aplicações.**

Em muitas aplicações, os benefícios dos lasers se devem às suas propriedades físicas como a coerência, a alta monocromaticidade e a capacidade de atingir potências extremamente altas. Por exemplo, um laser altamente coerente pode ser focado abaixo de seu limite de difração que, a longitudes de onda visíveis, correspondem somente a poucos nanômetros. Quando se foca um feixe de laser potente sobre um ponto, este recebe uma enorme densidade de energia. Esta propriedade por exemplo, permite ao laser gravar gigabytes de informação nas microscópicas cavidades de um Blu-ray, DVD ou CD. Também permite a um laser em média ou baixa potência atingir intensidades muito altas e usá-lo para cortar, queimar ou inclusive sublimar materiais.

O raio laser é empregado no processo de fabricação de gravar ou marcar metais, plásticos e vidro. Outras aplicações são listadas a seguir:

- ✚ Diodos laser, usados em ponteiros laser, impressoras laser, e reprodutores de CD, DVD, Blu-Ray, HD-DVD;
- ✚ Laser de ponto quântico; usado nas comunicações para transmissão de dados.
- ✚ Laser de dióxido de carbono – usado em indústria para corte e soldado;

- ✚ Laser excímero, que produz luz ultravioleta e se utiliza na fabricação de semicondutores e na cirurgia ocular *Lasik*;
- ✚ Laser neodímio-YAG, um laser de alto poder que opera com luz infravermelha; utiliza-se para cortar, soldar e marcar metais e outros materiais;
- ✚ YAG (*yttrium aluminium garnet*) dopado com cério (YAG:Ce) é usado como um fosfor em tubos de raios catódicos e díodos emissores de luz brancos, e como um cintilador.
- ✚ YAG dopado com hólmio, 2090 nm, um laser de alto poder que opera com luz infravermelha, é absorvido de maneira explosiva por tecidos impregnados de umidade em seções de menos de um milímetro de espessura. Geralmente opera em modo pulsante e passa através de dispositivos cirúrgicos de fibra óptica. Utiliza-se para tirar manchas dos dentes, vaporizar tumores cancerígenos e desfazer cálculos renais e vesiculares;
- ✚ Laser de Safira dopado com Titânio é um laser infravermelho facilmente sintonizável que se utiliza em espectroscopia;
- ✚ Laser de fibra dopada com érbio, um tipo de laser formado de uma fibra óptica especialmente fabricada, que se utiliza como amplificador para comunicações óticas;
- ✚ Laser corante, formados por um corante orgânico operam no UV-VIS de modo pulsado; usados em espectroscopia por sua fácil sintonização e seu baixo preço;

Na Tabela 2.15, pode-se observar diferentes tipos de laser, seus respectivos comprimentos de onda e seu modo de oscilação mais comuns.

Tabela 2.15 – Tipos de laser e seus comprimentos de onda correspondentes.

<i>Espécie</i>	<i>Hospedeiro</i>	<i>Comprimento de onda</i>	<i>Modos de oscilação mais comuns</i>
Cr <sup>+3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (rubí)	694 nm	P, Q
Nd <sup>+3</sup>	Vidro	1,06 μm	P, Q, ML
Nd <sup>+3</sup>	YAG	1,06 μm	CW, PR, ML
Er <sup>+</sup>	Fibra de sílica	1,55 μm	B
Ti <sup>+3</sup>	Safira	680 nm – 1,1 μm	CW, ML, P
Ne	He	633 nm, 1,15 μm, 3,39 μm	CW
Cd	He	325 nm, 442 nm	CW
CO <sub>2</sub>	---	10,6 μm	CW, Q, PR
Ar+	---	488 nm, 515 nm	CW, P, ML
Kr+	---	647 nm	CW, P
GaAs	Substrato de GaAs	840 nm	CW, P
GaAlAs	GaAs	850 nm	CW, P
GaP	GaAs	550 – 560 nm	CW, P
GaInAsP	InP	0,9 – 1,7 μm	CW, P
Rodamina 6G	Etanol, metanol, água	570 – 610 nm	PC, CW, ML
Fluoresceína de sódio	Etanol, água	530 – 560 nm	PC, CW
Vapor de água	---	119 μm	P, CW
HCN	---	337 μm	P, CW
HF, DF	---	2,6 – 4 μm	P
N <sub>2</sub>	---	337 nm, 1,05 μm	P
Excímer (KrCl, KrF, XeCl, XeF)	---	222, 248, 308, 351 nm	P
Vapor de cobre	---	511, 518 nm	P

P, pulsado; PR, pulsado repetitivamente; PC, pulso curto; CW, de onda contínua; Q, “Q-switched”; MR, com modo “locado”; B, bombeado por laser de diodo.

#### 2.4.2. Processos de radiação térmica

O uso de radiação eletromagnética no Brasil tem aproximadamente 35 anos e a maior aplicação de raio elétron e irradiação gama são feitos na indústria de polímeros. As principais aplicações são:

- vulcanização (*crosslinking*) radio-induzida em fios e cabos para a indústria automóvel e de equipamentos,

- fechamento térmico de tubos em aparelhos eletrônicos e automóveis,

- fechamento térmico de embalagens para indústria de alimentos e na esterilização de materiais médicos (LUGÃO, 1998).

Várias empresas do mundo tem mostrado interesses no emprego de radiação eletromagnética no petróleo há cerca de 30 anos. Uma prospecção na literatura, em artigos e patentes, mostra uma ampla variedade de fontes de radiação, como emissão de nêutrons, elétrons, raios gama, partículas beta e produtos de fissão. A investigação em processos de radiação para processamento de petróleo iniciaram-se após o fim da União Soviética, por pesquisadores russos com formação nas áreas nucleares. A partir dos anos 90, identifica-se uma série de propostas por parte de pesquisadores da república de Cazaquistão, utilizando como fonte, alta energia de elétrons gerados por um acelerador linear (ZAYKINA, 2001). Estes estudos motivaram muitas empresas a patentear a tecnologia além de definir a viabilidade do uso da radiação de elétrons como uma forma de refino do petróleo cru (*National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy*, 2006).

#### **2.4.2.1. Radiação química de hidrocarbonetos**

Uma das subdivisões da química nuclear é a radiação química. Nesta, se estuda o efeito químico da radiação sob a matéria em diversas áreas, por exemplo, redução da matéria orgânica por raio elétrons, conversão de hidrocarbonetos, etc.

LONG (1959), realizou um dos primeiros estudos que descreve a conversão de hidrocarbonetos incluindo resíduos de vácuo de alto ponto de ebulição, sob alta pressão, em um fluxo de nêutrons em uma faixa de temperaturas de 10-370 °C. Os resultados apresentam um aumento no conteúdo de hidrogênio, na fração de gasolina e de diesel. Alguns anos depois, Long descreve a conversão de destilados de hidrocarbonetos na presença de um catalisador o qual é exposto a um fluxo de nêutrons. Como resultado, foi observado que as frações de gasolina reportam um alto conteúdo de iso-parafinas (alto octanagem), e no caso do diesel apresentam alta qualidade comparado com o obtido por processos convencionais. Em 1986, SKRIPCHENKO trabalhou com misturas de carvão e petróleo, em uma faixa de temperaturas de 300-400 °C com fluxo de raios gama, obtendo nestas condições produtos com maiores massas molares. O processo de radiação térmica induzida aparece em 1995 por MUSTAFAEV, utilizando como fonte de

radiação raios gama sobre frações pesadas de petróleo, conseguindo que 71 % da fração pesada se transforme em nafta e diesel (CELIS, 2008). O processo mais recente utilizado para o craqueamento de petróleos pesados e viscosos é a tecnologia “*hydrocarbon enhancement electron-beam technology*” (HEET). O trabalho foi feito para óleos de alto teor aromático e baixo teor parafínico (1,5 %), utilizando raios de elétrons, obtendo um aumento na fração de GLP, na fração gasosa e uma boa octanagem na gasolina, mas com um aumento na produção de coque (MIRKIN, 2003). Esta tecnologia permite a ruptura das cadeias de hidrocarbonetos em uma ampla variedade de condições de radiação utilizando como fonte um acelerador linear de elétrons, em uma faixa de temperatura, que vai desde a temperatura ambiente até aproximadamente 450 °C.

Em ZAYKINA (2002) foi apresentado um método de duas etapas para a dessulfurização de petróleos através de radiação por bombeamento de elétrons, em uma faixa de temperaturas de 300-400 °C e usando diferentes valores de outros parâmetros operacionais; na primeira etapa o material é fortemente oxidado a óxidos sulfúricos para acabar com sua agressividade química e promover a sua remoção, na segunda etapa é alcançada a dessulfurização total através dos métodos convencionais. Os resultados demonstraram que o tratamento de radiação pode ser utilizado de forma eficiente para conversão de mercaptanos e outras espécies leves para sulfonas, óxidos sulfúricos e ácidos. Já em ZAYIKINA (2004) foram analisadas abordagens para o processamento de petróleo cru e produtos petrolíferos com concentração de enxofre superior a 3% em massa através da aplicação de ar ionizado borbulhando, produzido por um acelerador de elétrons; os resultados mostraram que um processamento preliminar à temperatura ambiente e a subsequente radiação a alta temperatura fornece dessulfurização eficaz de frações leves e reduz consideravelmente a quantidade total de enxofre predominantemente concentrada nos compostos de maior massa molar. Este tipo de processamento foi estudado usando amostras de um petróleo Russo e produtos de sua primeira destilação.

Em CELIS (2008) foi analisada a avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultra-pesados de petróleo utilizando radiação laser, com uma potência de 25 W e uma velocidade de varredura de 1,595 m/s obtendo um aumento em hidrocarbonetos característicos em C<sub>8</sub> – C<sub>10</sub> e nos resíduos compostos de hidrocarbonetos de C<sub>25</sub> – C<sub>36</sub>. Em VILLALBA (2011)

foi avaliado o uso de radiação infravermelha, produzida por um laser de CO<sub>2</sub>, na viscorredução de frações pesadas do petróleo obtendo como resultado que as irradiações com o laser em modo automático permitiram reduzir os valores das viscosidades em até 13%; enquanto que as irradiações em modo manual produziram o efeito contrário devido à excessiva liberação de gases. Em CELIS (2012) é analisado o craqueamento térmico de frações pesadas e ultra-pesadas de petróleos usando laser de CO<sub>2</sub>, tendo sido obtido um aumento no teor de hidrocarbonetos intermediários e uma diminuição na faixa dos hidrocarbonetos pesados com uma potência de 41,5 W e velocidade de varredura de 0,6 m/s. Neste trabalho, é analisada a aplicação do laser de CO<sub>2</sub> para a investigar o potencial de remoção de ácidos e enxofre dos petróleos pesados.

O tipo de radiação nos hidrocarbonetos produz efeitos diferentes neles. A radiação gama produz efeitos ionizantes sobre a matéria, as micro-ondas ocasionam reorganizações da estrutura molecular mediante a ação de forças eletromagnéticas, a radiação infravermelha transmite energia térmica para o material irradiado, atuando diretamente sobre os movimentos vibracionais das moléculas e provocando um aumento de temperatura sem provocar efeitos ionizantes. Quando um hidrocarboneto é irradiado podem ocorrer um grande número de reações aleatórias de ruptura das ligações químicas onde tem que se superar as energias destas ligações, como por exemplo, C-C, C-H, C-S, C-O, sendo a ligação C-S a de menor energia como observado na Tabela 2.13.

Para o desenvolvimento das reações de craqueamento e decomposição de hidrocarbonetos é preciso alcançar temperaturas da ordem de 400 a 500 °C. Uma simples exposição do hidrocarboneto à radiação infravermelha não é suficiente para que este consiga alcançar estas temperaturas, por isto é necessário produzir a radiação infravermelha mediante tecnologia laser, a qual permite focalizar a energia e irradiar com altos valores de potência, produzindo, em questão de segundo, calor suficiente para iniciar as reações de ruptura (VILLALBA, 2011).

## **2.5. Considerações finais sobre o capítulo.**

O objetivo deste capítulo foi apresentar os conceitos fundamentais relacionados com o tema de estudo. Foram abordados principalmente o conceito do petróleo, seu origem, formação, composição química, classificação e tipos de petróleos, métodos de caracterização, reservas, produção e consumo, refino e pré-sal e temas como garantia de escoamento, petroleômica e

aspectos gerais da corrosão por compostos de enxofre e ácidos. Estes conceitos são importantes para o melhor entendimento dos procedimentos aplicados no desenvolvimento deste projeto.

Os conceitos relacionados com o fenômeno de radiação, os aspectos gerais da corrosão por compostos de enxofre e ácidos e alguns conceitos relacionados com petroleômica, foram abordados neste capítulo, vista a sua importância para a análise do potencial de remoção de ácidos e enxofre utilizando radiação laser de CO<sub>2</sub>.

Foram apresentados os conceitos gerais de petróleo, conceitos de garantia de escoamento, e metodologias de caracterização fundamentais para a compreensão das propriedades térmicas e das propriedades físico-químicas, já que estas propriedades vão depender fortemente da origem e formação do petróleo, sua composição química e sua classificação.



## CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os reagentes químicos empregados e o conjunto de técnicas de caracterização dos petróleos e frações analisadas para fins de desenvolvimento de processos. Também, são descritas as metodologias e os procedimentos utilizados para a execução do trabalho.

Nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 são apresentados os produtos empregados nesta investigação junto com sua aplicação e nas Tabelas 3.4 e 3.5 são apresentadas as características dos dois petróleos utilizados, petróleos S e R (nomes fantasia), fornecidos pela PETROBRAS e escolhidos por possuírem um alto teor de enxofre e ácidos. Estes petróleos foram caracterizados e um deles, o petróleo S, foi irradiado usando o laser de CO<sub>2</sub> em condições diferentes de potência, velocidade de varredura e número de irradiações, e as amostras obtidas posteriormente foram analisadas através da ESI FT-ICR MS para verificar o potencial de remoção de ácidos e enxofre.

Tabela 3.1 – Reagentes sólidos utilizados no projeto.

Nome	Fórmula	Características	Provedor	Aplicação
n-docosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> CH <sub>3</sub>	Pureza 99%; T <sub>f</sub> : 43,5 °C	Supelco	Calibração microscópio
Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Pureza 98%; T <sub>f</sub> : 97-100 °C	Aldrich	Calibração DSC
n-octadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub>	Pureza ≥ 99,8%; T <sub>f</sub> : 28,18 °C	Fluka	Calibração DSC/Microscópio
n-pentacosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>23</sub> CH <sub>3</sub>	Pureza 99,5%; T <sub>f</sub> : 53 °C	Fluka	Calibração microscópio
Octatriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>36</sub> CH <sub>3</sub>	Pureza ≥ 98%; T <sub>f</sub> : 78 °C Massa molar: 535,04	Sigma-Aldrich	Calibração microscópio e VPO
Pentatriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>33</sub> CH <sub>3</sub>	Pureza ≥ 99,5%; T <sub>f</sub> : 74 °C	Fluka	Calibração microscópio
Tetatriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>32</sub> CH <sub>3</sub>	Pureza ≥ 99,5%; T <sub>f</sub> : 73,5 °C	Fluka	Calibração microscópio
Triacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> CH <sub>3</sub>	Pureza ≥ 99,5%; T <sub>f</sub> : 65,5 °C	Fluka	Calibração microscópio
Índio	In	Pureza ≥ 99%; T <sub>f</sub> : 156,6 °C	Mettler Toledo	Calibração interna DSC
Acetilacetato de cromo III	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>6</sub>	Massa molar: 349,33 g/mol	Aldrich	RMN <sup>13</sup> C
Eicosan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	Massa molar: 282,56 g/mol	Sigma-Aldrich	Calibração VPO
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Massa molar: 202,26 g/mol	Alfa aesar	Calibração VPO
Benzil	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Massa molar: 210,23 g/mol	Acros	Calibração VPO
Sucrose octaacetate	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>19</sub>	Massa molar: 678,59 g/mol	Kosher	Calibração VPO

Tabela 3.2 –Reagentes líquidos utilizados no projeto.

Nome	Pureza (% peso)	T <sub>eb</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Provedor	Aplicação
Acetona grau síntese	99,5	56	-95	Scharlau	Calibração microscópio
Água ultrapura MiliQ	-	100	0	Milipore	Calibração interno DSC
Clorofórmio deuterado	99,8	-	-	euriso-top	Solvente RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C
Nitrogênio líquido	-	-196	-	Air Liquide	Fluido refrigerante DSC
n-decano	Min. 98	174,1	-29,7	Panreac	Calibração DSC
n-dodecano	> 99	216	-9,58	Alfa-aesar	Calibração DSC
n-heptano	99	98,4	-90,58	Scharlau	Calibração interna DSC
n-hexadecano	> 99	287	18,19	Alfa-aesar	Calibração DSC
n-octano	99	125,7	-56,77	Panreac	Calibração DSC
n-pentadecano	99,5	-	9,9	Fluka	Calibração DSC/Microscópio
n-tetradecano	99,5	-	5,8	Fluka	Calibração DSC/Microscópio
Tolueno grau síntese	99,5	111	-95	Scharlau	Solvente limpeza
1,2-diclorobenceno	99	180,5	-17,03	Aldrich	Solvente VPO
1,2,4-Triclorobenceno	99	213	17	Aldrich	Solvente GPC
Tetrahidrofurano	> 99	~ 66	-108,5	TediaBrasil	Solvente GPC
Tolueno	99,5	111	-95	FM gold	Solvente VPO

Tabela 3.3 –Gases utilizados no projeto.

Nome	Fórmula	Pureza	Provedor	Aplicação
Ar	-	90%	Praxair	TGA
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	≥ 99,998%;	Praxair	Gás purga DSC

Tabela 3.4 –Petróleo R.

Propriedades	Valor	Unidade
°API	18	-
Viscosidade cinemática - (a 020,0°C)	910,7	mm <sup>2</sup> /s
Viscosidade cinemática - (a 030,0°C)	418,5	mm <sup>2</sup> /s
Viscosidade cinemática - (a 050,0°C)	119,6	mm <sup>2</sup> /s
Enxofre	0,688	% m/m
Enxofre mercaptídico	27	mg/kg
Nitrogênio básico	0,146	% m/m
Nitrogênio total	0,427	% m/m
Número de acidez total	2,69	mg KOH/g
Hidrocarbonetos (SARA) - 1-Saturados (SARA)	43,6	% m/m
Hidrocarbonetos (SARA) - 2-Aromáticos (SARA)	33,5	% m/m
Hidrocarbonetos (SARA) - 3-Resinas (SARA)	20,96	% m/m
Hidrocarbonetos (SARA) - 4-Asfaltenos (SARA)	1,94	% m/m

Tabela 3.5 –Petróleo S.

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
°API	12,3	-
Viscosidade cinemática - (a 040,0°C)	4.248,0	mm <sup>2</sup> /s
Viscosidade cinemática - (a 050,0°C)	1.644,0	mm <sup>2</sup> /s
Viscosidade cinemática - (a 060,0°C)	737,2	mm <sup>2</sup> /s
Enxofre	0,9	% m/m
Enxofre mercaptídico	49,0	mg/kg
Nitrogênio básico	0,205	% m/m
Nitrogênio total	0,65	% m/m
Número de acidez total	4,8	mg KOH/g
Hidrocarbonetos (SARA) - 1-Saturados (SARA)	37,7	% m/m
Hidrocarbonetos (SARA) - 2-Aromáticos (SARA)	34,7	% m/m
Hidrocarbonetos (SARA) - 3-Resinas (SARA)	23,3	% m/m
Hidrocarbonetos (SARA) - 4-Asfaltenos (SARA)	4,3	% m/m

Igualmente foram utilizados cortes e resíduos da destilação molecular para a determinação das propriedades térmicas importantes na garantia de escoamento. Estes cortes e resíduos foram obtidos no protótipo nacional de destilador molecular pertencente ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, a partir de um resíduo atmosférico de petróleo de 400°C+ produto de fundo da unidade piloto de destilação do CENPES/PETROBRAS, obtido pelo método ASTM D2892. O petróleo originalmente tem densidade API de 23,7 e densidade 20/4 °C de 0,9079 e o seu resíduo atmosférico tem densidade API de 12,1 e densidade 20/4 °C de 0,9815. Este resíduo será chamado de alimentação ao longo do trabalho. Para a realização dos experimentos foram utilizadas as condições apresentadas na Tabela 3.6 e na Tabela 3.7 são apresentados os resultados obtidos para cada um dos ensaios no equipamento de destilação molecular. Estes resultados foram obtidos por ROCHA (2012) no desenvolvimento do seu projeto de doutorado.

Tabela 3.6 –Condições de operação para a Destilação molecular.

<b>Variável</b>	<b>Valor</b>
T <sub>alim</sub> (°C)	100
T <sub>cond</sub> (°C)	60-80
T <sub>corte</sub> (°C)	80-100
T <sub>res</sub> (°C)	110-160
Agitação evaporador (rpm)	150
Q (vazão) (%) <sup>1</sup>	15
P (µbar)	4

<sup>1</sup>10% = 500 g/h

Tabela 3.7 –Resultados da Destilação Molecular.

Ensaio	T <sub>DM</sub> (°C)	PEV (°C)	%D (%m)
1	130	490,0	11,4
2	157,8	503,2	24,3
3	190	522,5	37,4
4	225	549,5	47,8
5	260	583,7	56,0
6	292,2	622,4	62,7
7	320	662,2	68,6

Para a caracterização das correntes de cortes e resíduos provenientes da destilação molecular foram considerados os cortes e resíduos obtidos a 523 °C (ensaio 3), 549 °C (ensaio 4) e 662 °C (ensaio 7). Estas três temperaturas foram escolhidas por serem ensaios com quantidade suficiente de amostra para a realização dos testes. O ensaio 7 foi escolhido principalmente por ser a maior temperatura alcançada no destilador molecular. Algumas caracterizações destes cortes fornecidas pelo CENPES/PETROBRAS são apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 –Caracterizações dos cortes e resíduos da destilação Molecular.

Amostra	Densidade 20/4 °C	°API	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s] a 60 °C	SARA				Análise Elementar (%m/m)			Teor de enxofre (%)
				Sat.	Arom.	Res.	Asf.	C	H	N	
Corte 400-490 °C	0,9336	19,4	36,83	48	38	12	1,5	86,4	12,5	0,3	0,5
Corte 400-503 °C	0,9349	19,2	48,76	57	38	5	<1	86,5	12,5	<0,3	0,51
Corte 400-523 °C	0,938	18,7	72,16	40	47	13	<1	86,4	12,4	0,3	0,49
Corte 400-549 °C	0,9418	18,1	106,2	48	42	9,7	<1	86,5	12,4	0,4	0,54
Corte 400-584 °C	0,9456	17,5	151,8	35	56	9,5	<1	86,6	12,2	0,5	0,53
Corte 400-622 °C	0,9488	17	208,4	33	56	11	<1	86,6	12,3	0,4	0,7
Corte 400-662 °C	0,9508	16,7	260,8	32	55	13	<1	86,5	12,1	0,6	0,75
Resíduo 490 °C+	0,985	11,6						87,4	10,6	1	0,8
Resíduo 503 °C+	0,991	10,7		11	42	28	18	86,8	11,1	0,9	0,84
Resíduo 523 °C+	1,003	9		2,8	36	38	23	86,8	11	1	0,95
Resíduo 549 °C+	1,015	7,4		1,8	36	37	25	86,5	10,6	2,1	0,91
Resíduo 584 °C+	1,022	6,4		1,6	38	36	25				0,92
Resíduo 622 °C+	1,034	4,8		<1	35	34	31	86,3	9,7	1,8	0,95
Resíduo 662 °C+	1,043	3,7		0,5	31	37	31				

Na Tabela 3.9 é apresentado um resumo do conjunto das técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento deste projeto com sua aplicação e as amostras onde cada uma destas técnicas foi aplicada.

Tabela 3.9 – Técnicas de caracterização aplicadas no desenvolvimento do projeto.

<i>Técnica</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Amostra</i>
<b>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</b>	<i>Grau de aromaticidade Grau de ramificação Tipos de átomos de carbono</i>	Alimentação, um corte e um resíduo da destilação molecular
<b>Termogravimetria (TG)</b>	<i>Estabilidade térmica Porcentagem da destilação molecular</i>	Alimentação, cortes e resíduos da destilação molecular.
<b>Cromatografia a Líquido de Alta eficiência (HPLC)</b>	<i>Porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos (monoaromáticos, diaromáticos e poliaromáticos)</i>	Alimentação, cortes e um resíduo da destilação molecular
<b>Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)</b>	<i>Morfologia e tamanho das substâncias cristalinas Determinação da WAT e da WDT</i>	Alimentação e cortes da destilação molecular
<b>Osmometria de Pressão de Vapor (VPO)</b>	<i>Massa molar numérica</i>	Petróleo cru S e R, alimentação, cortes e resíduos da destilação molecular
<b>Análise Elementar</b>	<i>Composição dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.  Determinação da WAT e da WDT Temperatura de transição vítrea, Tg Curva de precipitação Distribuição de n-parafinas Porcentagem de parafinas C<sub>10</sub><sup>+</sup></i>	Petróleo cru S e R, alimentação, cortes e resíduos da destilação molecular  Alimentação, cortes e resíduos da destilação molecular
<b>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</b>	<i>Temperatura de craqueamento Capacidade calorífica e calor específico Entalpia Condutividade térmica</i>	Petróleo Cru S e R
<b>Viscosímetro Stabinger SVM 3000</b>	<i>Viscosidade cinemática Viscosidade dinâmica Densidade</i>	Petróleo Cru S e R
<b>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</b>	<i>Distribuição de massa molar Porcentagem de Asfaltenos</i>	Petróleo Cru S e R
<b>Laser de CO<sub>2</sub></b>	<i>Remoção de enxofre e ácidos Craqueamento</i>	Petróleo Cru S e R
<b>Destilação Simulada (SimDis)</b>	<i>Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro preliminar</i>	Petróleo Cru S e R
<b>ESI FT-ICR/MS</b>	<i>Análise dos constituintes polares do petróleo</i>	Petróleo Cru S

### 3.1. Fonte de radiação laser de CO<sub>2</sub>.

A aplicação de Laser de CO<sub>2</sub> no processamento e refino de petróleo é uma inovação no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (MUNHOZ *et al.*, 2009/INP C10900271-5-30/10/2009). O laser de CO<sub>2</sub> já foi utilizado no desenvolvimento de processos relacionados com a prototipagem rápida (JARDINI, 2001 e REZENDE, 2006) e com a viscorredução e o craqueamento térmico de petróleo (VILLALBA, 2011 e CELIS, 2012).

O laser de CO<sub>2</sub> oscila no infravermelho em 10,6 µm. A transição ocorre entre os níveis de energia vibracionais da molécula de CO<sub>2</sub>. Os lasers de dióxido de carbono podem ser contínuos, por pulsos ou com o fator Q (energia radiante em Joules) variável. Tratando-se de um laser contínuo de CO<sub>2</sub>, até um modelo pequeno consegue emitir uma fração de watt e aquecer quase todos os materiais à incandescência em pouco tempo.

O equipamento construído e instalado no LOPCA (Figura 3.1) conta com um laser de CO<sub>2</sub>, um scanner óptico de varredura, uma plataforma elevadora e um software de apoio ao processo para comunicação e controle dos dispositivos eletromecânicos da máquina, como mostrado a seguir:

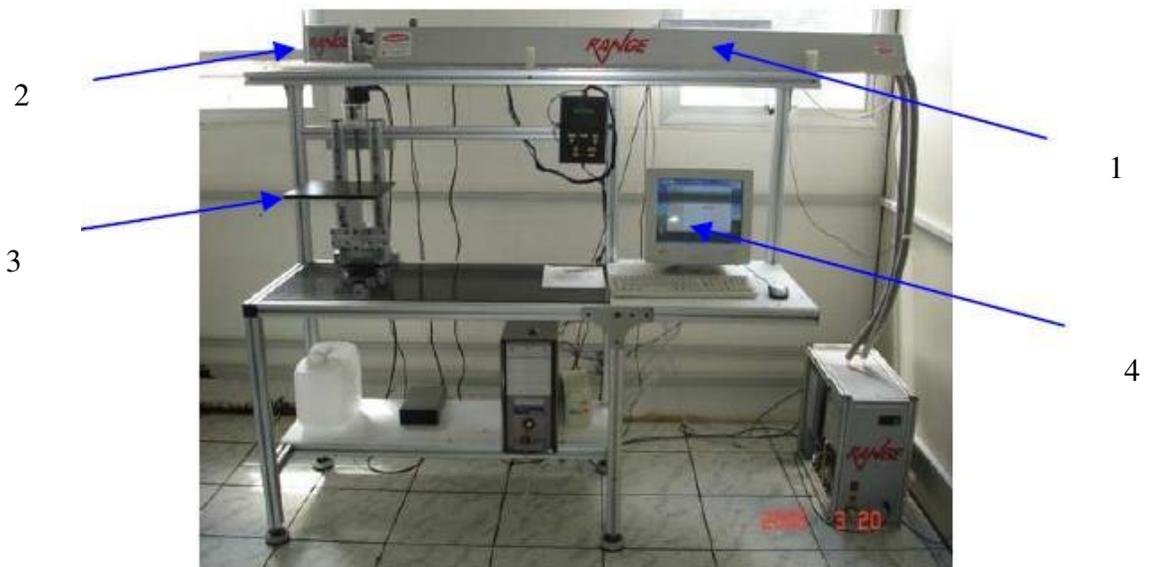


Figura 3.1 - Sistema Laser de CO<sub>2</sub> implantado no LOPCA/FEQ.  
Fonte: REZENDE, 2006

1. **Laser de CO<sub>2</sub>**, fabricado pela Range Laser, para o comprimento de onda 10,6 μm, potência nominal até 90 W, diâmetro do feixe laser de 3,5 mm, operando no modo TEM<sub>00</sub>. É dotada de uma unidade de controle de potência de saída do feixe laser e um sistema de refrigeração que mantém a cavidade do laser entre 18 e 25 °C de mínima e máxima temperatura. Na Figura 3.2 é apresentado o laser de CO<sub>2</sub>.

A Tabela 3.10 apresenta as características do modelo LR50 do laser situado na FEQ/UNICAMP.



Figura 3.2 - Laser de CO<sub>2</sub> 50W.  
Fonte: REZENDE, 2006

Tabela 3.10 – Características do Laser de CO<sub>2</sub> modelo LR50.

<i>MODELO LASER</i>	<i>LR50</i>
Comp. Onda (nanômetros)	10640
Refrigeração	6 l/min @ 18°C
Tensão de entrada	110 VAC
Estabilidade Pot.	2%
Diâmetro do raio	3,5 mm
M2 Qualidade do raio	1,1
Divergência	2 mrad ½ angle
Controle de Pot.	0-5 VDC
Corrente no tubo	30 mA
Voltagem de disparo	30 kV
Frequência máxima	4000 Hz
Tempo mínimo de pulso	0,1 ms
Dimensões (cm) (CxLxA)	100x18x15

2. **Sistema Óptico de varredura laser de alta precisão.** O sistema consiste de dois galvanômetros de varredura (X e Y), lentes de focalização e placas eletrônicas integradas de controle. O sistema possui uma lente de 200 mm, que focaliza o feixe laser com um diâmetro de 0,80 mm, e uma área de marcação de 120 x 120 mm. A ação

sincronizada dos dois galvanômetros movimenta os espelhos que direcionam o feixe laser para localizações específicas na superfície do material de substrato em ambas as direções X e Y. Um sofisticado programa *RangeScan* de controle do laser controla o movimento dos galvanômetros de acordo com o desenho selecionado pelo usuário. As duas placas de controle dos galvanômetros localizadas no sistema opto-eletrônico estão conectadas ao controle do computador através de uma placa de controle. A placa controla os parâmetros do laser que especificam as características do laser e o movimento do feixe laser quando posicionado. Um objeto é feito em microvetores e o feixe laser se movimenta entre o ponto inicial e final do vetor. A Figura 3.3 mostra o esboço dos cabeçotes galvanométricos e da lente convergente que ajusta o foco do laser.

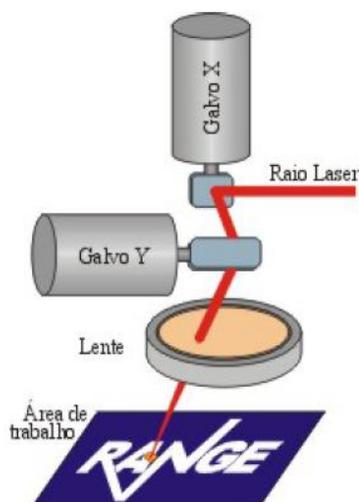


Figura 3.3 - Esboço dos cabeçotes galvanométricos e da lente convergente.

Fonte: REZENDE, 2006

3. **Mesa elevadora:** é um conjunto eletromecânico de precisão, com deslocamento no eixo z (axial), acoplada a um motor de controle de passo de deslocamento de 10 mm.
4. **Programa complementar de apoio:** um programa computacional desenvolvido para o controle e o deslocamento da mesa elevadora que coloca a superfície da amostra na distância focal da lente que focalizará o feixe laser.

### 3.2. Reator utilizado para a irradiação.

O reator inicialmente projetado foi modificado, pois devido ao seu tamanho era necessário usar uma grande quantidade de gases de arraste. Assim, foi projetado e construído um reator com diâmetro de 8cm e uma altura de 10 cm, sendo a base em aço inox. Na parte superior do reator, há uma lente de seleneto de zinco (*ZnSe*) que é um material transparente ao comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub>, e permite a passagem do feixe sem alterar as propriedades do laser (potência, diâmetro do feixe ou velocidade de varredura). A lente tem um diâmetro de 5,08 cm e um comprimento de 3,5 mm. O reator é totalmente hermético, impossibilitando a saída dos gases de reação, exceto pelas saídas específicas e, em seu fundo, é colocada a amostra que vai ser irradiada. No topo e na base do reator encontram-se duas mangueiras; a primeira é para a entrada do gás inerte, e a segunda para a coleta dos gases de reação. Na Figura 3.4 é apresentado o reator e uma vista frontal deste. Este reator foi projetado por CELIS (2012) em um projeto paralelo com o laser de CO<sub>2</sub>.



Figura 3.4 - Reator para a irradiação do petróleo.

Na Figura 3.5 é apresentada a montagem do reator no sistema laser de CO<sub>2</sub> para a realização dos experimentos. O petróleo (aproximadamente 0,3 g) é colocado em um porta-amostras de aço inox quadrado e posteriormente inserido dentro do reator, o qual é fechado posteriormente e colocado na mesa elevadora. Uma vazão de aproximadamente 150 mL/min de argônio (gás de purga) é circulado por aproximadamente 10 min. Depois da purga o petróleo é irradiado por pulsos em um quadrado de 1,2 X 1,2 cm a uma velocidade e potência definidas no

programa de acordo com as condições de operação do laser. Depois de cada irradiação, são coletadas diferentes amostras do porta-amostras para a realização das respectivas caracterizações.

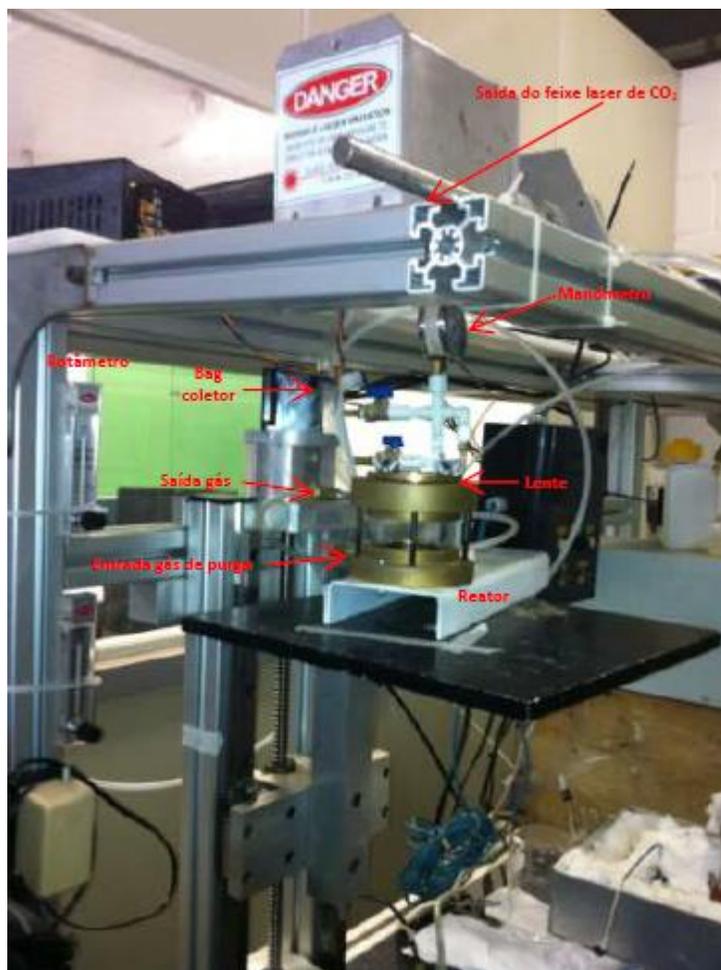


Figura 3.5 – Montagem do sistema Laser de CO<sub>2</sub> para irradiação do petróleo.  
Fonte: CELIS, 2012

### 3.3. Caracterização das propriedades termo-físicas e físico-químicas

A caracterização da matéria-prima a ser processada é base fundamental para o procedimento experimental e computacional de qualquer processo. As principais propriedades físico-químicas dos petróleos crus para sua caracterização são: a temperatura de ebulição e curvas de destilação, densidade, viscosidade cinemática, pontos de névoa e de fluidez e massa molar (ROJAS 2009). A seguir, serão descritas as metodologias utilizadas neste projeto para o cálculo das propriedades.

### 3.3.1. Análise Elementar

A partir da análise elementar é possível determinar a porcentagem em massa dos principais elementos presentes em uma fração de petróleo, estes são: carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S). Mas a informação mais valiosa que pode ser obtida da análise elementar é a razão H/C e o teor de enxofre de uma mistura de petróleo, as quais estão relacionadas com a qualidade do óleo. Ao aumentar o ponto de ebulição ou diminuir o grau API, a razão H/C diminui e o teor de nitrogênio, enxofre e de metais pesados aumenta, o que se traduz em uma redução da qualidade do óleo (RIAZI, 2004).

Para realizar a análise elementar são usados os chamados analisadores elementares. Um destes analisadores é o chamado analisador CHN. Nele é feita uma combustão simultânea a 1000 °C em uma atmosfera de oxigênio. No processo, o carbono é reduzido a CO<sub>2</sub>, o hidrogênio é reduzido a H<sub>2</sub>O e o nitrogênio é reduzido a seus óxidos NO e NO<sub>2</sub>. Os óxidos de nitrogênio são reduzidos posteriormente ao longo do cobre a 650 °C para a eliminação do oxigênio. A mistura de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> é separada por cromatografia gasosa usando um detetor de condutividade térmica (TCD). De um modo semelhante, o enxofre é oxidado a SO<sub>2</sub> e é detetado pelo TCD após a detecção de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O oxigênio é determinado quando é convertido a CO a altas temperaturas e é detetado por cromatografia gasosa (RIAZI, 2004).

Existem vários métodos padronizados para a determinação da análise elementar de produtos de petróleo e óleos crus que incluem conteúdo de hidrogênio (ASTM D-1018, D-3178 e D-3343), conteúdo de nitrogênio (ASTM D-3179, D-3228 e D-3431) e teor de enxofre (ASTM D-1552 e D-4045) (RIAZI, 2004).

Neste trabalho, os ensaios de análise elementar foram feitos no Laboratório de Caracterização PETROLAB da Universidade Rey Juan Carlos (Móstoles, Madrid, Espanha), em um analisador elementar CHNS Vario EL III. As análises foram feitas por combustão das amostras com um fluxo de oxigênio de 65 mL/min. Os gases de combustão são separados seletivamente através de colunas e são detetados por condutividade térmica. O ácido sulfanílico foi usado como padrão para a calibração e analisado depois de cada experimento para revistar a qualidade das medições. A precisão de cada determinação foi de  $\pm 0,3\%$  em massa.

### 3.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura, do inglês *Differential Scanning Calorimetric* (DSC)

A Calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica quantitativa que permite obter informação da temperatura na qual ocorre a mudança de fase em estudo e o calor envolvido no processo. No presente trabalho, esta técnica tem sido utilizada amplamente para determinar a TIAC, a temperatura de transição vítrea, a temperatura de desaparecimento das parafinas e a curva de precipitação dos cortes e resíduos da destilação molecular, já que se trata de uma técnica rápida e que proporciona bons resultados, mas também tem se empregado como técnica de caracterização para obter a massa molar dos cortes e petróleos estudados, assim como a distribuição das *n*-parafinas. Também foi utilizada na medição da capacidade calorífica, a entalpia e condutividade térmica das amostras de petróleo cru. Esta técnica foi amplamente explorada, já que na literatura comumente não é utilizada para o cálculo de todas as propriedades obtidas neste trabalho.

A técnica mede a variação no fluxo de calor entre uma amostra e uma referência, ou a potência que tem que se entregar ou remover do sistema para que a amostra de referência se mantenha à mesma temperatura quando esta amostra é submetida a uma rampa de temperatura em uma atmosfera controlada.

O estudo da precipitação de ceras por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é bastante amplo e permite medir a temperatura de transição vítrea, as entalpias de dissolução e precipitação, a temperatura de aparecimento e dissolução das ceras (WAT e WDT), respectivamente, e a distribuição de *n*-parafinas (RONNINGSE, 1991). Existem também outros trabalhos onde é apresentada a determinação da capacidade calorífica e entalpia para petróleos crus e suas frações (ZANIER, 1996; WUNDERLICH, 1997; FANG, 1998; BESSIÈRES, 1999; MERZLYAKOV, 2001).

Os dados obtidos por meio deste procedimento aparecem em forma de gráficos nos quais é apresentado o fluxo de calor em função da temperatura, e as mudanças de fase de primeira ordem da amostra são observadas pelo aparecimento de máximos e mínimos. A cristalização, ao tratar-se de um processo exotérmico, corresponde ao máximo da curva na qual a dissolução dos cristais

(processo endotérmico) corresponde ao mínimo. Caso ocorressem transições de segunda ordem (mudança no estado sólido) seria observada uma mudança de coeficiente angular na linha base (GARCIA, 2009).

O equipamento utilizado para a realização dos experimentos foi o Calorímetro Diferencial de Varredura DSC823e do grupo Mettler Toledo Star System, Figura 3.6 pertencente ao LOPCA/LDPS e o mesmo equipamento pertencente ao PETROLAB (Espanha).



Figura 3.6 – Calorímetro diferencial de varredura DSC823e.

Fonte: <http://isi.hevs.ch/switzerland/infrastructure-technologie-poudres-materiaux.html>

No interior da célula de medida encontra-se um sensor que consiste de um suporte cerâmico com dois sistemas de 56 termopares de Au/Pd sobre os quais são colocadas as amostras e a referência. Estas, por sua vez, estão dentro de um cadinho de alumínio de 40 $\mu$ L com tampa que favorece a homogeneidade térmica dentro do cadinho e permite que a radiação que emitem o cadinho da amostra e o da referência sejam a mesma, obtendo-se uma linha base mais estável e evitando a perda de amostra por evaporação durante o experimento.

Todo o experimento é controlado com um computador ligado à instalação que permite programar uma rampa de temperatura que se transmite a um forno de prata que está em contato direto com os suportes cerâmicos. O forno possui acoplado um termopar de Pt100 e um sistema de refrigeração interno conhecido como “dedo frio” que utiliza nitrogênio líquido para eliminar o excesso de calor e que permite trabalhar em uma faixa de temperatura entre -150 °C e 700 °C.

O DSC requer um gás de purga para arrastar os possíveis gases produzidos na célula de medida durante o aquecimento e para proteger os componentes eletrônicos ao evitar condensações no caso de trabalhar a temperatura sub-ambiente (gás seco). O(s) gás(es)

utilizado(s) deve(m) ser seco(m) e não corrosivo(s). No equipamento utilizado neste trabalho o gás empregado para ambos os casos foi o nitrogênio. O gás de purga é aquecido à temperatura necessária, entra pela parte inferior do forno e sai pela chaminé da tampa do forno, fornecendo uma atmosfera inerte. Com o gás seco se evita a condensação da água proveniente da umidade do ar, que pode condensar na região compreendida entre a carcaça e o forno e interferir nos resultados da análise.

A calorimetria diferencial de varredura apresenta o problema de ser um método dinâmico que necessita de uma velocidade de medida de temperatura que pode ser demasiado alta para alcançar um equilíbrio dinâmico e, por isso, a amostra sofre um subresfriamento importante. São observadas notáveis diferenças entre a temperatura de aparecimento (WAT) e desaparecimento (WDT) de ceras que podem ser devidas tanto ao subresfriamento como a uma má calibração do DSC. Para alcançar o equilíbrio termodinâmico são necessárias velocidades de resfriamento muito pequenas, as quais não podem ser utilizadas no DSC, pois o sinal seria muito fraco e o ruído das medidas se sobreporia com os efeitos térmicos (COUTINHO, 2005).

O subresfriamento citado anteriormente é devido às moléculas de ceras necessitarem de lugares de nucleação para começar sua deposição. Estes lugares podem ser bolhas de gás, impurezas inorgânicas ou superfícies rugosas. Se algum dos componentes citados não estiver presente no óleo cru, a cristalização não ocorrerá até que se alcance uma temperatura suficientemente baixa para que ocorra de maneira espontânea. Uma vez que se inicia a formação em condições de subresfriamento, as ceras crescem rapidamente dando lugar a um sólido instável/imperfeito.

O sobreaquecimento é mais difícil de ocorrer e é produzido quando se fornece calor a uma velocidade maior do que a fusão/dissolução dos cristais de modo que a parte interna dos cristais se aquece acima da temperatura de equilíbrio sólido-líquido antes de fundir (COUTINHO, 2005).

Em projetos anteriores (ROBUSTILLO, 2010) foram realizadas diferentes testes com várias velocidades de resfriamento e aquecimento para escolher aquela que permitisse minimizar os efeitos cinéticos sem reduzir excessivamente a sensibilidade do equipamento. Também foi desenvolvido um procedimento de integração para obter a WPC baseado na variação da

temperatura de fusão dos componentes puros ao encontrar-se dentro do cru (efeito mistura). Na Figura 3.7, é apresentado um termograma obtido nesse projeto para a otimização da rampa de resfriamento e aquecimento. Foi observado que a sensibilidade é maior para velocidades de resfriamento mais altas, porém, nestas velocidades o ruído do sinal obtido também aumenta e a resolução diminui.

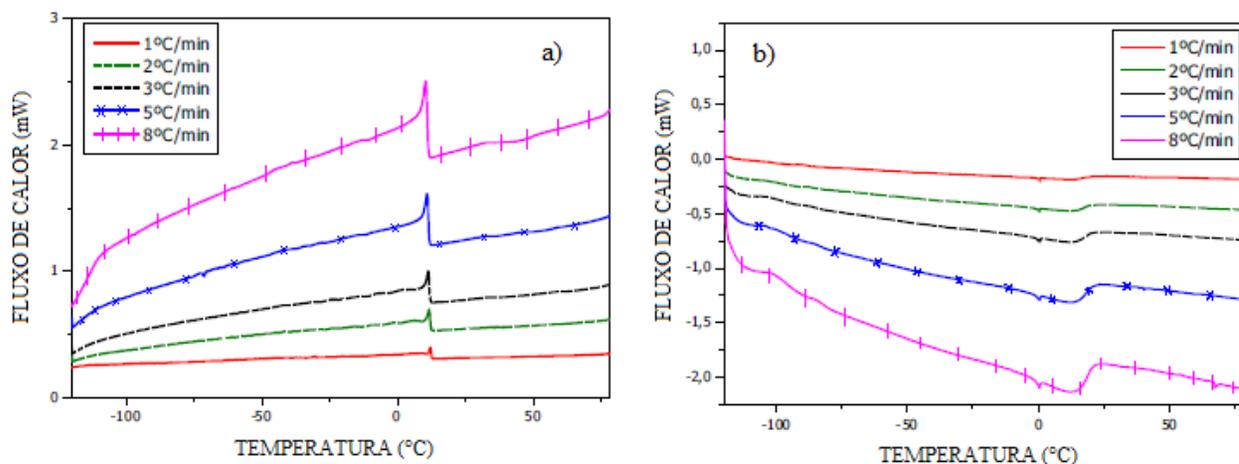


Figura 3.7 – a) Termograma de resfriamento e b) aquecimento.

Fonte: ROBUSTILLO, 2010.

Assim, foi escolhida uma velocidade de 3 °C/min., já que apresentou a melhor relação sinal/ruído, bom tempo de análise e boa intensidade do sinal obtido na região próxima à temperatura de transição vítrea, ponto de referência para o traçado da linha base para integrar o termograma. Além disso, foi analisada a temperatura de aparecimento e desaparecimento de parafinas a cada velocidade de resfriamento/aquecimento e foi encontrado que a medida que diminui a velocidade de resfriamento aumenta a WAT já que se reduzem os efeitos cinéticos. Se o resfriamento se produz de forma muito rápida, a temperatura de cristalização é menor, pois as cadeias parafínicas possuem um tempo menor para ordenar-se formando uma estrutura cristalina, já que sua mobilidade e flexibilidade vão se reduzindo progressivamente ao diminuir a temperatura. Em velocidades altas de aquecimento, a temperatura de fusão é maior e se obtém picos de fusão mais largos devido à heterogeneidade e dispersão de massas molares da amostra e à formação prévia de cristais com diferente espessura, fazendo com que cada um dos sistemas cristalinos que tenham se formado fundam em um intervalo maior de temperatura.

## Calibração

Antes de analisar qualquer amostra no DSC, é necessário fazer uma calibração com padrões para corrigir possíveis desvios da temperatura. Normalmente, a calibração do equipamento é realizada com Índio e Zinco, mas estes compostos permitem obter resultados confiáveis a elevadas temperaturas, entre 150 e 450 °C. Assim, foi feito outro padrão, n-heptano, com ponto de fusão teórico de -90,58 °C e no lugar do Zinco, foi utilizada água para dispor de um ponto intermediário a 0°C. Adicionalmente, foi realizada uma calibração especial a baixas temperaturas, pois uma das faixas de temperatura deste trabalho é de -120 até 120 °C. As *n*-parafinas utilizadas para a calibração foram C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>.

Para determinar experimentalmente a temperatura de fusão e de solidificação das *n*-parafinas puras por DSC, considerou-se estes pontos como o “*onset*” da curva de aquecimento e resfriamento. A temperatura *onset* é tomada como referência nas análises de DSC já que muitas vezes, os sinais obtidos são muito amplos e não é possível determinar com exatidão o valor máximo do pico. O *onset* é o valor normal de início do pico e se determina por interseção com a linha base da reta tangente à curva de cristalização ou de fusão, feita desde o ponto de inflexão da primeira parte do pico, Figura 3.8. No caso de compostos puros, o valor do *onset* coincide com a temperatura de solidificação ou de fusão (ROBUSTILLO, 2010).

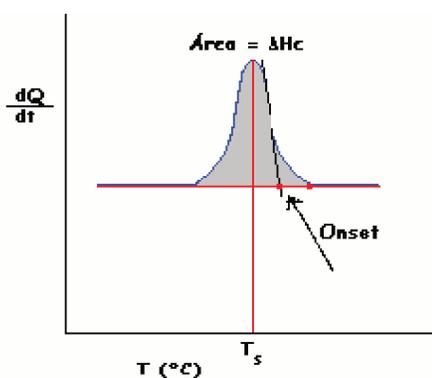


Figura 3.8 – Determinação do *onset*.  
Fonte: ROBUSTILLO, 2010

## Procedimento de análise.

Cada amostra é pesada em uma balança digital diretamente nos cadinhos. Para obter uma medida mais precisa da massa da amostra é pesado primeiro o cadinho vazio, se tara, e depois se pesa a amostra. Depois os cadinhos são fechados por meio de uma prensa. Estas amostras são colocadas no compartimento do equipamento que tem outro cadinho vazio, que é utilizado como referência. Uma vez terminado o ensaio, os cadinhos são pesados novamente e verifica-se se não houve perdas de massa.

O procedimento fornece os termogramas de aquecimento e resfriamento. Tem-se utilizadas duas rampas diferentes de acordo com o tipo de amostra (petróleo cru, cortes ou resíduos).

Para o desenvolvimento dos experimentos foram realizadas as seguintes etapas:

1. Etapa prévia: A amostra é aquecida a  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $25$  até  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para os resíduos) para obter a máxima dissolução possível da fase sólida e para remover qualquer histórico térmico presente.
2. Isoterma a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para os resíduos) por 5 min.
3. Etapa de resfriamento: A amostra é resfriada de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para obter o termograma de resfriamento.
4. Isoterma a  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 5 min.
5. Etapa de aquecimento: A amostra é aquecida de  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $80$  ou  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para os resíduos) a uma velocidade de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Nos procedimentos foram adicionados intervalos de isotermas entre os resfriamentos e aquecimentos para evitar os ruídos no sinal que seriam produzidos ao mudar de rampa bruscamente.

O procedimento de integração do termograma é o apresentado em COTO (2010).

### ✦ Determinação da capacidade calorífica ou do calor específico.

A capacidade calorífica é a grandeza física que determina a variação térmica de um corpo ao receber determinada quantidade de calor. O valor da capacidade calorífica é correspondente à quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do corpo em uma unidade de variação de temperatura. Esta propriedade caracteriza o corpo, e não a substância que o constitui. Dois corpos de massas e de substâncias diferentes podem possuir a mesma capacidade calorífica. Dois corpos de massas diferentes e da mesma substância possuem capacidades caloríficas diferentes.

O calor específico é uma grandeza física que define a variação térmica de determinada substância ao receber determinada quantidade de calor. Também é chamado de capacidade térmica mássica. É constante para cada substância em cada estado físico e pode-se dizer que caracteriza uma substância (em determinado estado físico). Assim, é possível calcular o calor específico de uma substância a partir da capacidade calorífica de um corpo e da sua massa por meio da equação 3.1.

$$C = C_p \cdot m \quad (3.1)$$

Onde  $C$  é a capacidade calorífica,  $C_p$  é o calor específico da substância e  $m$  é sua massa.

Também, é preciso para este cálculo a massa molar da amostra, que está intrínseca no cálculo da entalpia, ( $H$ ).

No equipamento utilizado para a medição da capacidade calorífica, esta pode ser medida através de quatro mecanismos:

- Medição pelo método direto.
- O estado estacionário ADSC (DSC alternado).
- Comparação com a safira.
- O ADSC (DSC alternado) com temperatura senoidal programada.

Uma pequena comparação entre os métodos é mostrada na Tabela 3.11. Uma revisão mais detalhada dos métodos de medição pode ser observada na USER COM 7, da METTLER TOLEDO.

Para o cálculo da capacidade calorífica das amostras, o equipamento utiliza a equação da definição dinâmica do calor específico:

$$C_p = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{dt}{dT_s} \cdot \frac{1}{m} \quad (3.2)$$

$\frac{dH}{dt}$  : Fluxo de calor à amostra.

$\frac{dt}{dT_s}$  : Taxa de aquecimento atual da amostra.

$m$  : massa da amostra.

Tabela 3.11 - Comparação dos quatro diferentes métodos de medição do Cp

	<i>Direito</i>	<i>Estado estacionário</i>	<i>Safira</i>	<i>ADSC (Seno)</i>
<b>Princípio</b>	O fluxo de calor é dividido pela taxa de aquecimento e a massa da amostra.		Comparação com um Cp standard que é submetido ao mesmo programa de temperatura.	
<b>Precisão alcançada</b>	+/- 5%	+/- 4%	+/- 2%	+/- 3%
<b>Desvantagens</b>	- Não muito preciso	- Não muito preciso. - Longos tempos de medição.	- Requer de três medições, entretanto podem ser corridas a 20K/min.	- Requer de três medições de longos tempos. - Depende da frequência.
<b>Vantagens</b>	- Curtos tempos de medição.	- Produz Cp quase isotérmicos.	- Alta precisão - Por standards: ASTM E 1269 DIN 51007	- Produz Cp quase isotérmicos. - Cp durante reações não reversíveis.
<b>Curva branco automática</b>	Sim	Não	Sim	Não
<b>Opção de requerimento de Software</b>	Calor específico	Método da janela, laço relativo, ADSC Cp	Calor específico	Método da janela, laço relativo, ADSC Cp

Onde ADSC = DSC alternado.

### ✚ Determinação da Temperatura de transição vítrea.

O fenômeno da transição vítrea tem caráter cinético, já que depende do histórico térmico da amostra, particularmente da velocidade de resfriamento que é a que determina o estado inicial vítreo do composto submetido a estudo, assim como da posterior velocidade de aquecimento do equipamento durante a obtenção do termograma.

A técnica de DSC é uma grande ferramenta para a obtenção da Tg. Na curva de DSC, a Tg é caracterizada pela mudança de Cp (Calor específico: mudança da linha base, dado em J/g °C). Existem diferentes normas ou formas de análise da Tg por DSC, Figura 3.9:

- “*Midpoint*” do Sistema STARe:

“*Midpoint*” do sistema STARe se define como o ponto de interseção da bissetriz do ângulo com a curva medida. O ângulo é formado pela interseção das linhas bases antes e depois da transição.

- Ponto Médio ASTM

O ponto médio ASTM se encontra sempre na tangente traçada pelo ponto de inflexão e se define pelo ponto de interseção de uma linha horizontal traçada na metade da altura do degrau (“*step*”) e da tangente traçada pelo ponto de inflexão. A altura do degrau se define como a distancia vertical entre o *Onset* e o *Endpoint*.

- Ponto Médio DIN

O ponto médio DIN se define como o ponto de interseção de uma linha horizontal traçada na metade da altura do degrau e da curva de medida. A altura do degrau se define como a distância vertical entre os pontos de interseção da tangente traçada pelo ponto médio e as linhas base da curva medida, antes e depois da transição vítrea. A tangente do ponto médio é determinada de forma iterativa.

A temperatura de transição vítrea neste trabalho foi determinada seguindo o “*Midpoint*” do Sistema STARe.

A Tg será maior quando todo e qualquer fator possa levar a um aumento das forças intermoleculares secundárias e à rigidez da cadeia, entre estes fatores podem ser citados: (CANEVAROLO, 2004)

a) Rigidez / Flexibilidade da Cadeia Principal: A presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal vai promover rigidez à mesma, tendendo a aumentar a Tg.

- b) Polaridade: A existência de grupos polares nas macromoléculas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias. Portanto, a presença de polaridade aumenta a  $T_g$ . Quanto maior a polaridade, maior a  $T_g$ .
- c) Grupo Lateral: Um grande grupo lateral tende a ancorar a cadeia, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, ou seja, aumento da  $T_g$  proporcionalmente ao seu volume.
- d) Simetria: Se os grupos laterais forem dispostos de uma maneira simétrica em relação ao eixo da cadeia principal, não há um grande aumento na  $T_g$ . Isso permite movimentos mais equilibrados da molécula, não exigindo altos níveis de energia para que o estado da mobilidade seja atingido;
- e) Massa Molar: Uma vez que a  $T_g$  é a temperatura onde o nível energético para a movimentação da cadeia é atingido, o aumento da Massa Molar das cadeias, ou seja, aumento do comprimento das moléculas a serem movimentadas, tende a aumentar a  $T_g$ ;
- g) Ramificações: A presença de ramificações implica em um aumento de pontas de cadeia gerando um aumento do volume livre. Isto facilita a movimentação das cadeias, reduzindo o nível energético para se atingir a mobilidade das mesmas, portanto, reduzindo a  $T_g$ .

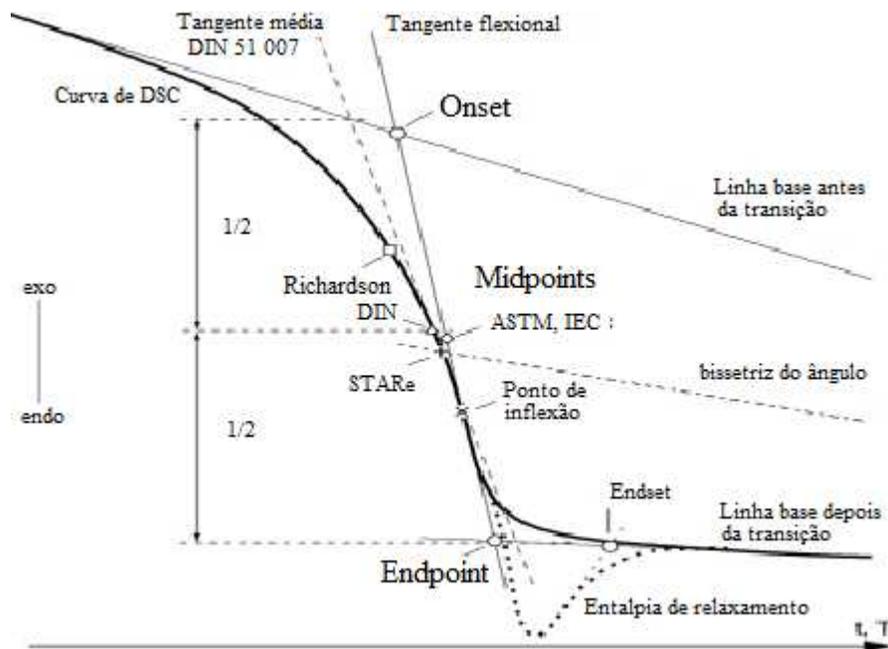


Figura 3.9 – Determinação da  $T_g$

Adaptado de: <http://www.scribd.com/doc/62788439/TRANSICAO-VITREA>

#### **✚ Determinação da WAT e da WDT.**

A temperatura de aparecimento de parafinas, WAT, e a temperatura de desaparecimento de parafinas, WDT, foram determinadas pelo programa desenvolvido no Laboratório de Caracterização PETROLAB da Universidade Rey Juan Carlos (Móstoles, Madrid, Espanha).

O programa calcula a média do ajuste e assume que quando um valor se desvia três vezes do desvio padrão do ajuste se produz uma mudança de fase e a temperatura à que tem lugar esta mudança de fase corresponde à WAT no termograma de resfriamento. A WDT se calcula de maneira análoga à WAT e será a temperatura correspondente ao ponto final onde se corta a curva da endoterma com a linha base.

#### **✚ Determinação da curva de precipitação.**

O método utilizado no presente trabalho para determinar a quantidade de parafinas precipitada em função da temperatura está baseado no procedimento de integração proposto por COTO, 2000.

#### **✚ Determinação da quantidade total de parafina.**

A quantidade total de parafinas  $C_{10}^+$  presentes na amostra corresponde ao valor máximo na curva de precipitação. A quantidade de parafina total  $C_{20}^+$  é equivalente ao valor obtido a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  da curva de precipitação.

#### **✚ Temperatura de craqueamento.**

Para a estimativa da decomposição do petróleo e temperatura de craqueamento foi feita uma corrida desde uma temperatura de  $70\text{ }^\circ\text{C}$  até  $500\text{ }^\circ\text{C}$  dos petróleos S e R em estudo, com um fluxo de gás de purga de  $50\text{ mL/min}$ . e uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ . O gás utilizado foi o nitrogênio. Foi utilizado este fluxo de gás e esta taxa de aquecimento devido aos estudos realizados anteriormente (GONÇALVES, 2005) que encontraram que estas eram as melhores condições para a realização destes experimentos e a taxa de aquecimento foi de  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  por causa da duração da análise.

### ✦ Estimativa da condutividade térmica.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) além de ser uma ferramenta importante para a caracterização térmica de muitos materiais com a determinação de certas propriedades resulta em ser útil na determinação da condutividade térmica (MARCUS, 1994). No DSC o fluxo de calor é medido utilizando o equivalente térmico à lei de Ohm:

$$\frac{dQ_A}{dt} = d\theta/R \quad (3.3)$$

Onde  $Q_A$  é o calor,  $t$  é o tempo,  $\theta$  é o delta de temperatura e  $R$  é a resistência térmica do disco termoeletrico.

A condutividade térmica do material pode ser determinada por DSC, já que o sensor de temperatura mede a temperatura de um lado da amostra e o fluxo de calor. Ao final da rodada também se tem o valor da temperatura do extremo oposto do cadinho, assim, a condutividade térmica pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\frac{dQ_A}{dt} = kA \frac{d\theta}{dx} \quad (3.4)$$

Onde,  $Q_A$  é o calor em  $J$ ,  $t$  é o tempo em segundos,  $k$  é a condutividade térmica em  $WK^{-1}m^{-1}$ ,  $\theta$  é o delta de temperatura em  $^{\circ}C$ ,  $x$  é a altura da amostra em  $m$ , e  $A$  é a área de secção transversal em  $m^2$ . Este método de medição minimiza o efeito de resistência térmica de contato.

### 3.3.3. Cromatografia de Permeação em Gel, (*Gel Permeation Chromatography, GPC*).

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), também conhecido como Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), é uma técnica cromatográfica que utiliza colunas especializadas para separar polímeros naturais e sintéticos, biopolímeros, proteínas ou nanopartículas com base no tamanho. Tradicionalmente, é utilizado para determinar a massa molar de polímeros, porém sua aplicação em análises de parafinas está sendo utilizado cada vez mais (DAWKINS, 1989; HUNT, 1989; MUSSER, 1998; ESPADA, 2010). Na indústria do petróleo, é utilizada para determinar

massas molares de frações de petróleo pesadas e asfaltenos (VAZQUEZ, 2000) e segue a norma ASTM D-5296 (RIAZI, 2005). Como a amostra é separada e eluída da coluna, pode ser caracterizada por um detector de concentração única (calibração convencional) ou uma série de detectores (calibração universal).

A cromatografia de permeação em gel pode ser denominada como um método puramente mecânico de separação, na qual os componentes de uma amostra a serem separados, são excluídos de acordo com o tamanho da sua cadeia química, numa fase estacionária (uma matriz, com partículas de diâmetro, forma e tamanho uniformes, que fica impregnado na coluna) e arrastado por uma fase móvel (um solvente com capacidade de solubilizar totalmente a amostra), que flui através da primeira. É também conhecida como cromatografia de filtração em gel, cromatografia de peneira molecular de difusão restrita ou cromatografia de exclusão por tamanho (COLLINS, 2006).

A fase estacionária é apenas um suporte feito de um polímero de alta massa molar, que possui ligações cruzadas, e os seus poros servem para separar as moléculas da amostra de acordo com o seu tamanho. Os menores analitos podem entrar mais facilmente nos poros e, portanto, gastar mais tempo nesses poros, aumentando seu tempo de retenção. Por outro lado, maiores analitos gastam pouco ou nenhum tempo nos poros e são eluídos rapidamente.

O princípio da GPC / SEC é a separação de moléculas com base no seu raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) ou volume ( $V_h$ ), não na massa molecular. O processo de separação ocorre em uma coluna que é empacotada com material poroso, geralmente de material microparticulado 5 - 20  $\mu\text{m}$ , tais como estireno-divinilbenzeno, gel, sílica gel, etc.

Como mencionado anteriormente, devido ao seu tamanho, as moléculas maiores são excluídas de alguns dos poros do material de recheio e, portanto, eluem mais rápido da coluna do que as moléculas menores. De fato, as moléculas são classificadas por tamanho, com as maiores eluindo primeiro e as menores depois. A Figura 3.10 ilustra o mecanismo de separação da GPC.

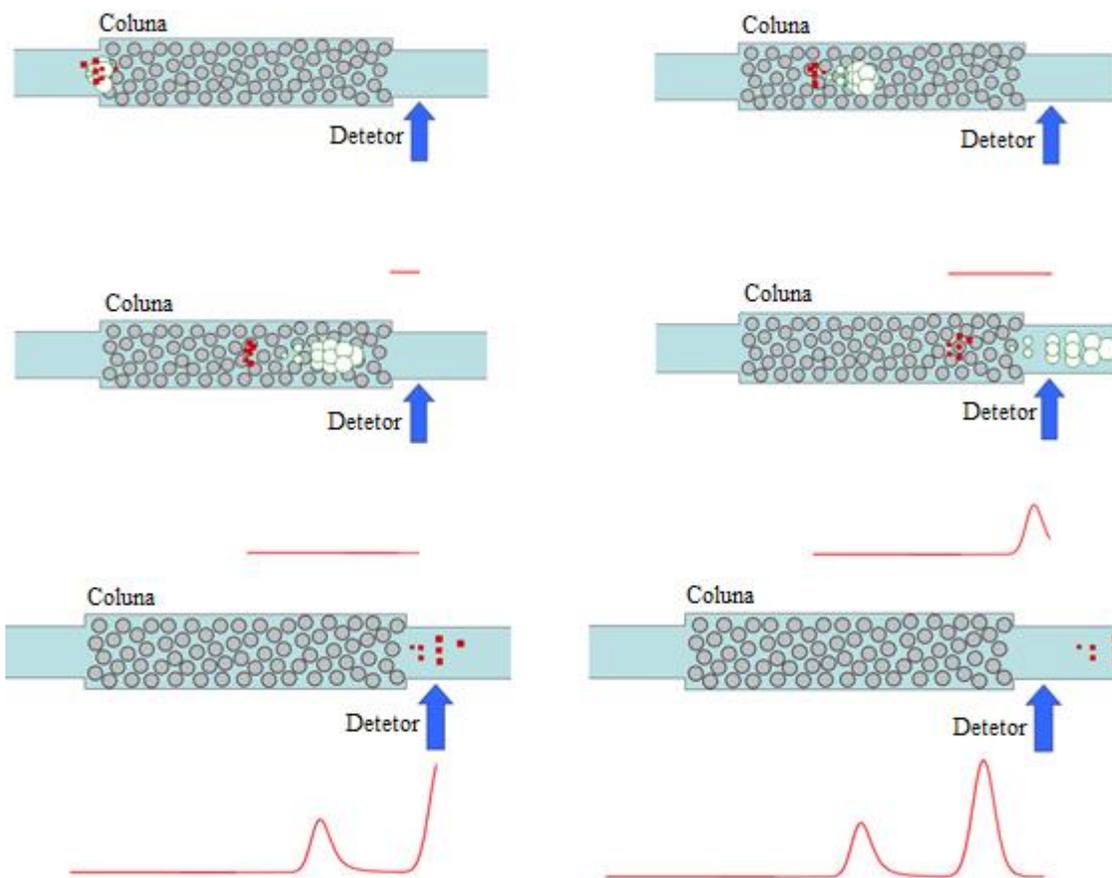


Figura 3.10 – Mecanismo de separação do GPC.

Adaptado de: [http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel\\_permeation\\_chromatography\\_theory/separations\\_theory.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel_permeation_chromatography_theory/separations_theory.htm)

O processo GPC / SEC começa com um fluxo contínuo da fase móvel através do sistema por meio de um dispositivo que fornece o solvente, mais uma bomba isocrática. Um solvente desgaseificador em linha é empregado para eliminar os gases dissolvidos na linha de modo que a instabilidade do sinal e o ruído são reduzidos. A amostra é injetada no sistema manualmente ou por um amostrador automático.

A solução da amostra passa através da coluna (s) em que o processo de separação por tamanho acontece. Quando a amostra é eluída da coluna (s), esta passa através de um detector ou uma série de detectores e os resultados são analisados por um pacote de software GPC / SEC no computador. A Figura 3.11 ilustra os passos da amostragem da GPC/SEC.



Figura 3.11 – Passos da amostragem da GPC/SEC.

Adaptado de: [http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel\\_permeation\\_chromatography\\_theory/separations\\_theory.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel_permeation_chromatography_theory/separations_theory.htm)

A extensão da análise dos dados depende do tipo e do número de detectores usados no experimento. Dependendo da escolha dos detectores, vários tipos de calibrações e / ou cálculos são utilizados para calcular parâmetros como massa molar ( $M_W$ ), distribuição de massa molar ( $M_{WD}$ ), viscosidade intrínseca ( $IV$ ) ou a densidade molecular, raio hidrodinâmico ( $R_h$ ), e raio de giro ( $R_g$ ). A precisão desta técnica, medida pelo desvio padrão, é menor do que 5 %.

### 3.3.3.1. Calibração convencional

A Calibração convencional é uma técnica amplamente utilizada no GPC, que emprega um detector de concentração única, tipicamente um detector de Índice de Refração (IR) ou um Detector UV / VIS para obter uma massa molar relativa. Nesta calibração a massa molar relativa ( $M_W$ ) e a distribuição da massa molar ( $M_{WD}$ ) são determinadas a partir do volume de retenção medidos ( $V_R$ ) por meio de uma curva de calibração ( $\log M_W$  vs  $V_R$ ), Figura 3.12.

Após coletar os dados de calibração, deve-se construir uma curva de calibração para descrever a relação entre a retenção do volume e a massa molar, que geralmente é feito por ajuste dos dados de um polinômio:

$$\log M = A_0 + A_1V + A_2V^2 + \dots + A_nV^n \quad (3.8)$$

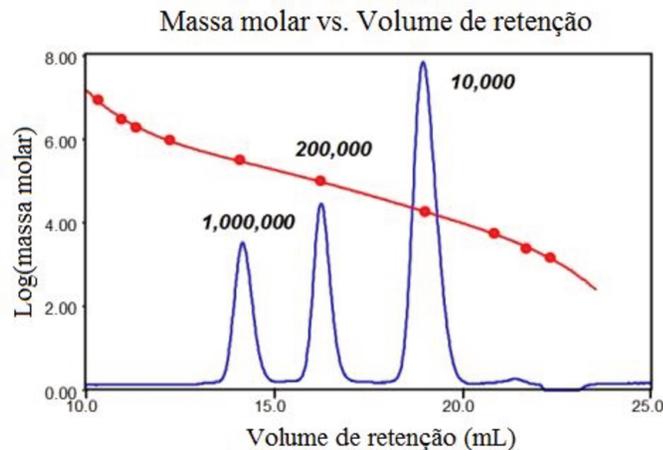


Figura 3.12 – Curva de calibração.

Adaptado de: [http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel\\_permeation\\_chromatography\\_theory/conventional\\_calibration\\_gpc\\_theory.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel_permeation_chromatography_theory/conventional_calibration_gpc_theory.htm)

### 3.3.3.2. Calibração Universal

Para melhorar a calibração convencional pode ser usado um detector adicional, o detector viscosímetro diferencial de quatro-capilares e uma técnica chamada de calibração universal. Para calibrar com precisão uma coluna, precisa-se obter uma relação entre o volume hidrodinâmico e o volume de retenção (calibração universal), em oposição à massa molar e ao volume de retenção (calibração convencional). O detector viscosímetro torna isso possível, pois mede diretamente a viscosidade intrínseca (IV), que é inversamente proporcional à densidade molecular.

O produto da massa molar e viscosidade intrínseca fornece o volume hidrodinâmico:

$$M_w * IV = 5/2 * N_A * V_h \quad (3.9)$$

Como um detector viscosímetro acoplado com um detector de concentração (RI ou UV / VIS) pode fornecer uma medida direta da viscosidade intrínseca (IV), assim, pode-se criar uma curva de calibração de Log ( $M_w * IV$ ) vs volume de retenção ( $R_V$ ).

No presente trabalho, foi utilizada a cromatografia de permeação em gel para caracterizar os petróleos em termos dos parâmetros coloidais como o conteúdo de asfaltenos e a distribuição de massa molar.

Foi utilizada a calibração convencional e a curva de calibração foi feita utilizando padrões de poliestireno convencional (PS580, PS1300, PS2497, PS5460, PS8864, PS12347, PS16953 e PS28500) e padrões de hidrocarbonetos (*naphthalene, tetralin, carbazole, ammonium heptamolybdate*) estruturalmente semelhante aos compostos presentes nas amostras estudadas, com massas molares de 580-28500 g/mol (TOVAR, 2012).

O aparelho (Sistema cromatográfico Viscotek GPC / SEC TDAmx™) consiste de um módulo solvente/amostra Viscotek GPCmax VE2001, uma matriz Viscotek TDA 302, três GPC / SEC colunas Phenogel analítica marca Phenomenex em série, empacotadas com copolímero de estireno divinilbenzeno, um detector (detector UV com filtro de 340 nm) e o software OmniSEC e pertence ao LOPCA/LDPS. As características deste aparelho são apresentadas na Tabela 3.12.

As amostras de petróleo foram diluídas em tetrahidrofurano (THF) até uma concentração de 1 mg/mL, posteriormente foram filtradas utilizando uma membrana de 0,45 µm. Como fase móvel, foi utilizado THF a uma vazão de 0,7 mL/min, e durante as análises a temperatura da coluna foi mantida em 40 °C. As amostras foram introduzidas através de uma válvula de injeção de 20 µL e a detecção foi realizada por meio de absorção de UV (340 nm) com um tempo de corrida de 65 minutos para cada amostra. A distribuição da massa molar, a massa molar numérica média (Mn), a massa molar ponderal média (Mw) e o índice de polidispersão (IP) foram calculados pelo software OmniSEC.

Tabela 3.12 – Características do set de colunas do GPC.

Coluna	Marca/Fornecedor	Tipo de coluna	Tamanho de partícula (µ)	Tamanho de poro (Å)	Faixa de peso molecular (Da)	Dimensões (mm)
1	Phenomenex	Phenogel GPC/SEC Guard Column	5	Linear/Mixed	Linear/Mixed	50 x 7,8
2	Phenomenex	Phenogel GPC/SEC Column	5	100	500-6k	300 x 7,8
3				50	100-3k	300 x 7,8

### 3.3.4. Osmometria de pressão de vapor (VPO)

A osmometria de pressão de vapor (VPO) é uma técnica diferencial termoeétrica onde ocorre uma pequena variação de temperatura devido às diferentes taxas de evaporação do solvente após a adição de gotas de soluções de concentrações diferentes nos termistores que estão em equilíbrio sob atmosfera saturada pelo vapor do solvente. O método é descrito na norma ASTM D2503, sendo aplicável a petróleo crus e frações petrolíferas com temperatura de ebulição superior a 220 °C.

O osmômetro possui dois termistores, como é apresentado na Figura 3.13, que sofrem variação de resistência proporcional à variação de temperatura na qual,  $\Delta R$  é a variação da resistência,  $R_0$  é uma resistência de referência,  $\alpha$  uma constante de proporcionalidade e  $\Delta T$  é a variação de temperatura seguindo assim a relação da equação 3.10.

$$\Delta R = R_0 \alpha \Delta T \quad (3.10)$$

Sendo assim, em um ambiente saturado pelo solvente, goteja-se uma pequena quantidade do solvente em um dos termistores e no outro se goteja a solução do mesmo solvente que satura o ambiente com conhecida concentração mássica do soluto para o qual se deseja determinar a massa molar.

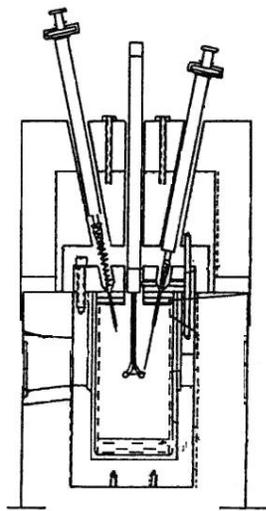


Figura 3.13 – Esquema do Osmômetro de Pressão de vapor.

Neste ensaio, ao injetar uma pequena gota da solução em um dos termistores ocorrerá uma pequena perturbação do equilíbrio termodinâmico que causa um abaixamento da pressão de vapor e a condensação de vapor que satura o ambiente em volta do volume de solução que circunda o termistor, gerando quedas na temperatura e na resistência.

Nas análises de VPO, são realizadas leituras de diferença de potencial ou tensão, ( $\Delta s$ ) e como a corrente ( $i$ ) é estabelecida, pode-se determinar a variação da resistência (lida em Ohm), como é mostrado na equação 3.11.

$$\Delta s = i\Delta R \quad (3.11)$$

E, conseqüentemente, pela equação 3.12.

$$\Delta s = iR_0\alpha\Delta T \quad (3.12)$$

A VPO para determinação da massa molar é uma técnica relativa, pois envolve o uso de uma substância de massa molar conhecida como referência. A massa molar é determinada por meio da relação entre duas constantes calculadas, a da substância de referência (padrão primário) e a da substância que se deseja determinar a massa molar.

Para o padrão primário, recomenda-se empregar uma substância de massa molar conhecida, com alto grau de pureza e equipamento estável nas condições de operação de ensaio. A constante  $K_p$  a ser obtida para o padrão primário envolve unidades em bases molares e é extraída de curvas de  $\Delta s$  (tensão) em função da concentração molal do soluto  $w_i$ . Neste caso, a concentração  $C$  é expressa como  $w_p$  (concentração molal do padrão em  $mol/Kg$ ) e a massa molar  $\overline{M}_n$ , fica embutida na nova constante  $K_p$ , conforme equação 3.13.

$$K_p = \frac{K_i}{\overline{M}_n} \frac{1}{\rho} \quad (3.13)$$

A constante  $K_p$  pode ser determinada dos dados experimentais de duas formas:

- Pela inclinação da curva  $\Delta s$  vs  $w_p$ ;
- Ou extrapolação para diluição infinita ( $w_p \rightarrow 0$ ) da curva  $\Delta s/w_p$  vs  $w_p$ , neste caso a constante é determinada pela intersecção.

$$K_p = \left( \frac{\Delta S}{w_p} \right)_{w_p \rightarrow 0} \quad (3.14)$$

$K_p$  é a constante determinada pela intersecção.

De forma similar ao cálculo da constante do padrão primário, é realizado o cálculo da constante para a substância que se deseja determinar a massa molar (amostra). Neste caso, entretanto, a constante da amostra envolve unidades mássicas ( $K_a$ ), devido à concentração ser expressa em unidades mássicas ( $X_a$ ) em g de soluto/ Kg de solvente.

$$K_a = \left( \frac{\Delta S}{X_a} \right)_{X_a \rightarrow 0} \quad (3.15)$$

As constantes  $K_p$  e  $K_a$  calculadas pela intersecção são obtidas de curvas que representam a variação do sinal em função da concentração de espécies em solução.

A massa molar é obtida pela razão entre duas constantes, a constante do padrão e a constante da amostra, como é apresentada na equação 3.16.

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left( \frac{g}{mol} \right) \quad (3.16)$$

As massas molares médias das correntes dos cortes e dos resíduos obtidos por meio do processo de destilação molecular e dos petróleos crus foram determinadas através de osmometria de pressão de vapor (VPO). Para a análise foram empregados dois equipamentos da marca Knauer, um deles o K-7000, pertencente ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado e ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LOPCA/LDPS), apresentados na Figura 3.14, de origem alemã e o outro o Knauer Type 11, pertencente ao Laboratório de Caracterização da Universidad Rey Juan Carlos (Móstoles, Madrid, Espanha).



Figura 3.14 – Osmômetros de pressão de Vapor Knauer, K-7000 (esq), Type 11 (dir.).

A temperatura na câmara do osmômetro K-7000 foi de 60 °C e o Benzil fornecido pela Kodak, com alto teor de pureza, foi utilizada como padrão e o tolueno como solvente. Para o Type 11 foram utilizados como padrões Eicosan, Pireno, Benzil, Octatriacontano, Octa-acetato de sacarose, a temperatura da câmara foi de 110 °C e o solvente utilizado foi 1,2 diclorobenzeno.

Sendo assim, para as determinações das massas molares médias por osmometria deve-se, inicialmente, fazer uma curva de calibração de um padrão de massa molar conhecida. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 4 ou 5 concentrações de padrão e 4 medidas de sinal para cada concentração e é determinada a média dos valores lidos para cada concentração. A partir desses dados, é feita então uma curva na qual a concentração é representada nas abscissas e a tensão nas ordenadas, e determina-se o coeficiente angular do padrão (constante do padrão ( $K_p$ )). Para as amostras de petróleo o procedimento é similar, mas pode ser feito de duas formas:

- Por meio de uma curva da amostra a ser analisada. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 4 ou 5 concentrações diferentes e 4 medidas de sinal para cada concentração e é determinada a média dos valores lidos para cada uma delas. A partir desses dados, é feita uma curva igual à curva feita para o cálculo da constante do padrão e é determinado o coeficiente angular da amostra (constante da amostra ( $K_a$ )). A massa molar média é determinada então pela razão  $K_p/K_a$ .

- Por meio de um ponto. Para uma amostra de concentração em peso da amostra de massa molar desconhecida são medidas as tensões e é encontrado o melhor padrão com mais

semelhanças. Para o cálculo da massa molar é colocado este resultado na curva padrão e é calculado um coeficiente da amostra ( $K_a$ ) a partir das medidas de tensão. A massa molar média é determinada então pela razão  $K_p/K_a$ .

Neste trabalho, foram utilizados os dois métodos. O primeiro para o osmômetro K-7000 e o segundo para o Knauer Type 11.

### 3.3.5. Microscopia Ótica de luz polarizada (MOLP).

O microscópio ótico de luz polarizada permite obter informação sobre a morfologia e o tamanho das substâncias cristalinas, mas uma de suas aplicações mais importantes na área do petróleo encontra-se na determinação da temperatura à que começam a precipitar as parafinas que contém um óleo. O fundamento desta técnica é baseado na diferença que existe entre a vibração da luz natural e da luz polarizada. No primeiro caso, a vibração é produzida em qualquer momento em todas as direções do espaço, vibrando dentro de um plano perpendicular à direção de propagação. No segundo caso, a vibração é só em uma direção para cada momento e é única e constante com o tempo. Este tipo de luz pode ser obtido com polarizadores (Figura 3.15), que são materiais que por sua composição química fazem com que a luz que passa através deles seja só em uma direção, chamada direção preferencial. Os microscópios de luz polarizada se baseiam nesta propriedade (SUEIRAS, 2009).

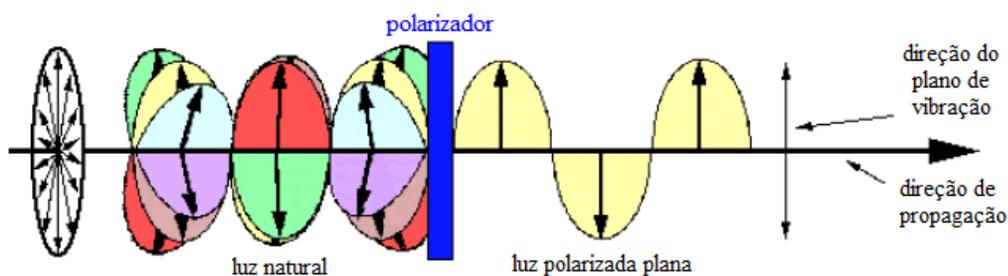


Figura 3.15 – Mecanismo da ação do polarizador.  
Adaptado de: SUEIRAS, 2009.

A microscopia ótica de luz polarizada é de grande utilidade para diferenciar amostras isotrópicas de amostras anisotrópicas. Os corpos anisotrópicos, que são sistemas ordenados (cristalinos), com exceção dos que cristalizam no sistema regular (que são isotrópicos à luz polarizada), representam o fenômeno da birrefringência ou dupla refração: um raio de luz

incidente se divide em outros dois que estão polarizados perpendicularmente entre eles (PASQUALI, 2005).

O fenômeno da dupla refração é responsável pela imagem das estruturas cristalinas no microscópio polarizante, que se observa ao cruzar os polarizadores, ou seja, os eixos do polarizador e analisador estão cruzados em  $90^\circ$ , de modo que as figuras de interferência aparecem no fundo na cor negra (INTERTEK WESTPORT TECHNOLOGY CENTER).

Assim, esta técnica pode-se aplicar para a observação dos produtos parafínicos precipitados e pode-se até comprovar o seu tamanho e forma de cristalização, assim como obter sua WAT.

Algumas das características que diferenciam o microscópio polarizante do microscópio ordinário são:

- Platina giratória,
- Uma lente auxiliar, localizada na parte superior do condensador que permite obter um feixe de luz convergente. Esta lente pode ser girada para dentro ou para fora do sistema ótico,
- Um polarizador localizado embaixo da platina, que transmite luz polarizada,
- Um analisador, no tubo do microscópio, por cima da platina que transmite a luz cujo plano de vibração é perpendicular ao que atravessa o polarizador. O material usado é um cristal de quartzo e um cristal de Nicol deixando passar unicamente a luz que vibra em um único plano (luz polarizada),
- Lâminas auxiliares, tais como gesso, mica e a quartzo, que se utilizam para determinar o sinal ótico,

No presente trabalho, utilizou-se um microscópio modelo Eclipse 80i Nikon pertencente ao Laboratório de Caracterização da Universidad Rey Juan Carlos, PETROLAB (Móstoles, Madrid, Espanha) e representado na Figura 3.16. Este microscópio está ligado a uma câmara digital que permite captar e armazenar imagens de partículas, usando iluminação de transmissão e transferi-las a um computador que dispõe de um software denominado Nins-Elements, através do qual se pode ver a imagem que capta o microscópio na tela do computador. O microscópio dispõe de lentes de 5, 10, 20, 50 e 100 aumentos.



Figura 3.16 – Microscópio ótico Nikon Eclipse 80i.

A característica principal deste equipamento é que está acoplado a uma placa Linkam que dispõe de um sistema com um sensor de platino que controla a temperatura desde  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  utilizando um programa, Linksys, que permite ao usuário estabelecer uma rampa de temperatura à velocidade de resfriamento ou aquecimento desejada. É usado nitrogênio líquido como refrigerante.

Para analisar as amostras toma-se uma mínima quantidade de amostra que é colocada na porta amostras e se cobre com uma lamínula. Esta amostra é colocada entre os dois polarizadores cruzados para realizar a medição.

As rampas utilizadas foram as mesmas do DSC com o objetivo de realizar uma comparação com os resultados, sendo elas:

- Aquecimento por cima da WDT a  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,
- Resfriamento por baixo da WAT, até o momento onde todas as parafinas são cristalizadas (aprox. de  $0 - 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
- Aquecimento novamente por cima da WDT a  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### **3.3.6. Ressonância Magnética Nuclear (RNM).**

Ressonância Magnética Nuclear (RNM) é um método espectral com base nas propriedades magnéticas dos núcleos atômicos. Pode ser empregada para investigar estruturas moleculares dos compostos presentes nas frações de petróleo. De maneira geral, pode-se utilizar somente para

estudar núcleos atômicos com um número ímpar de próton ou nêutrons (ou ambos). Esta situação ocorre nos átomos de H-1, C-13, F-19 e P-31. Tais núcleos são magneticamente ativos, isto é, eles possuem spin, igual ao dos elétrons. Na ausência de campo magnético, os spins nucleares são orientados aleatoriamente. No entanto, quando uma amostra é colocada em um campo magnético, os núcleos com spin positivo se orientam na mesma direção do campo, em um estado de mínima energia denominado estado de spin alfa, enquanto os núcleos com spin negativo se orientam na direção oposta à do campo magnético, em um estado de maior energia denominado de spin beta ( $\beta$ ) (ÁVILA, 2002, SUEIRAS, 2009).

Quando uma amostra que contém um composto orgânico é irradiada brevemente por um pulso intenso de radiação, dentro do intervalo da radiofrequência, os núcleos no estado de spin alfa são promovidos ao estado de spin beta. Quando os núcleos voltam ao seu estado inicial emitem sinais cuja frequência depende da diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre os estados de spin alfa e beta. O espectrômetro de RMN detecta estes sinais e os registra como um gráfico da frequência vs intensidade, que é chamado de espectro de RMN (ÁVILA, 2002, SUEIRAS, 2009).

Mas, na realidade, os núcleos, tais como prótons ou carbonos que formam as moléculas orgânicas, não são isolados, são rodeados de elétrons que os protegem parcialmente do campo magnético externo ao qual estão sujeitos, por isso, é dito que o núcleo está protegido.

Em  $^1\text{H}$  RMN a magnitude do escudo depende da densidade eletrônica ao redor do núcleo de hidrogênio e normalmente os efeitos de proteção das nuvens eletrônicas em torno de cada próton são diferentes, o que resulta na emissão de frequências diferentes. O resultado é um espectro de frequências diferentes, em que cada conjunto específico de núcleos dá origem a um sinal de NMR único. Deste modo, um espectro de RMN é um gráfico da intensidade de sinal como uma função da frequência da energia eletromagnética que liberam os diferentes núcleos da amostra (ÁVILA, 2002 e SUEIRAS, 2009). Com  $^1\text{H}$  RMN pode-se determinar o conteúdo em compostos aromáticos de uma amostra e o grau de ramificação da mistura.

Em qualquer molécula a nuvem eletrônica que existe em torno de cada núcleo funciona como uma corrente elétrica em movimento que, como resposta ao campo magnético externo gera uma pequena corrente induzida que se opõe ao campo. O resultado disto é que o campo

magnético que atinge realmente o núcleo é mais fraco do que o campo externo é, portanto, se diz que o núcleo se encontra protegido. O campo magnético efetivo que sente um próton dentro de uma molécula é sempre menor do que o campo externo, e, portanto, para que o núcleo entre em ressonância com dito campo externo deve ser maior (GARCIA, 2009).

Se todos os prótons de uma molécula orgânica estivessem protegidos da mesma maneira, entrariam em ressonância com a mesma combinação de frequência e campo magnético. No entanto, os prótons encontram-se dentro de um ambiente eletrônico diferente e, portanto, encontram-se protegidos de forma diferente.

As variações devidas à proteção dos núcleos na frequência de absorção de ressonância magnética nuclear se conhecem como deslocamento químico. Estes deslocamentos permitem conhecer o tipo de composto presente na amostra. Na Tabela 3.13 são apresentados alguns valores de deslocamentos químicos típicos em função do tipo de próton presente nos compostos (<http://www.sinorg.uji.es/docencia.htm>).

Tabela 3.13 –Deslocamentos em função do próton presente na molécula.

<b>Tipo de próton</b>	<b>Deslocamentos</b>
H $\gamma$	1,03-0,4
H $\alpha$	3,8-1,8
H $\beta$	1,8-1,03
Har	9,2-6,5

O conteúdo dos diferentes tipos de átomos de hidrogênio se obtém mediante a integração das áreas dos picos na faixa do deslocamento do espectro de RMN. Na Figura 3.17 são apresentados de forma esquemática os principais componentes de um equipamento para medidas de ressonância magnética nuclear (SUEIRAS, 2009). Pode-se observar que o espectrômetro de RMN consiste em quatro partes:

1. Um ímã estável, com um controlador que produz o campo magnético necessário.
2. Um transmissor de rádio frequência, capaz de emitir frequências precisas.
3. Um detector para medir a absorção de energia de radiofrequência da amostra.
4. Um computador e um registrador para realizar os gráficos que constituem o espectro de RMN.

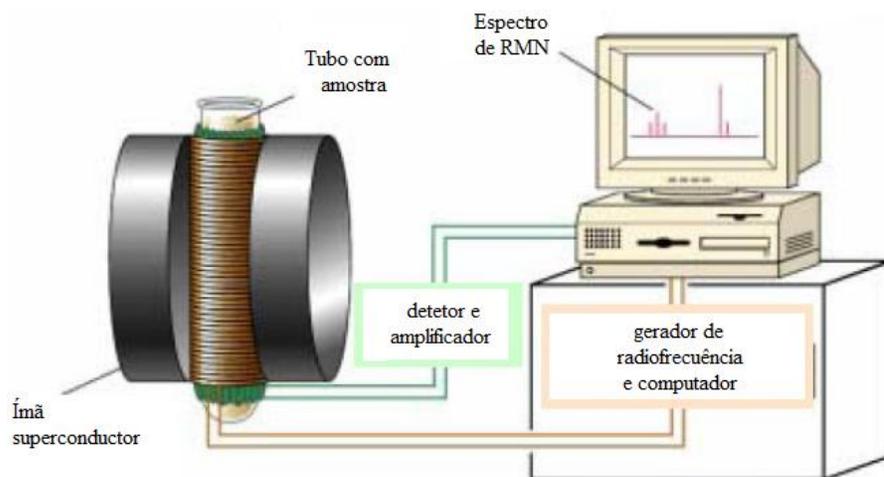


Figura 3.17 – Esquema da instalação de RMN.  
Adaptado de: SUEIRAS, 2009

O  $^1\text{H}$  RMN foi utilizado neste projeto para quantificar os diferentes tipos de átomo de hidrogênio. Esta técnica determina o conteúdo de prótons aromáticos e o grau de ramificações da amostra. As análises para  $^1\text{H}$  RMN foram realizadas num espectrômetro Varian Mercury Plus, pertencente ao Laboratório de Caracterização da Universidad Rey Juan Carlos (Móstoles, Madrid, Espanha) e apresentado na Figura 3.18, a uma frequência de 400 MHz. Para a preparação das amostras, é tomada uma pequena quantidade amostra, cerca de 20 mg e se dissolve em 700  $\mu\text{L}$  clorofórmio deuterado em tubos de vidro de 5 mm de diâmetro. O número de varreduras para cada análise é 64, com pulsos de  $30^\circ$  e um segundo entre varreduras diferentes.



Figura 3.18 – Fotografia do equipamento de  $^1\text{H}$  RMN.  
Fonte: ROBUSTILLO, 2010

Na Tabela 3.14 são apresentados os valores de deslocamento químico em função do tipo de carbono (SPERBER, 2005; ESPADA, 2010). Na Figura 3.19 é apresentada a identificação dos sinais em um modelo molecular.

Tabela 3.14 –Deslocamento em função do tipo de carbono.

Número de pico	Estrutura	Deslocamento
1	Grupo metil ao final de uma cadeia etil	11,46
2	Grupo metil ao final de uma cadeia alquil (ligado a carbono primário)	14,14
3	Ramificação metil com mais de 4 átomo de carbono de distancia a CH <sub>3</sub>	20,06
4	Grupo metileno em um carbono β longe de uma cadeia metil	27,36
5	Grupo metileno na cadeia	29,90
6	Grupo metileno ao longo da cadeia	32,16
7	Carbono terciário de uma ligação metil	33,16
8	Grupo metileno em carbonos α longe de uma ligação metil	37,48
9	Carbono naftênico	26,84
10	Carbono naftênico	33,85

Para as análises de <sup>13</sup>C RMN foi utilizado o mesmo equipamento e foram pesadas aproximadamente 70 a 80 mg de amostra em um tubo de 5 mm de diâmetro e cada uma delas foi dissolvida com 800 µL de clorofórmio deuterado e de 15 a 20 mg de croma K. O número de varreduras para cada análise é 64, com pulsos de 30 ° e um segundo entre varreduras diferentes. As amostras analisadas foram a alimentação e os cortes e o resíduos da destilação molecular.

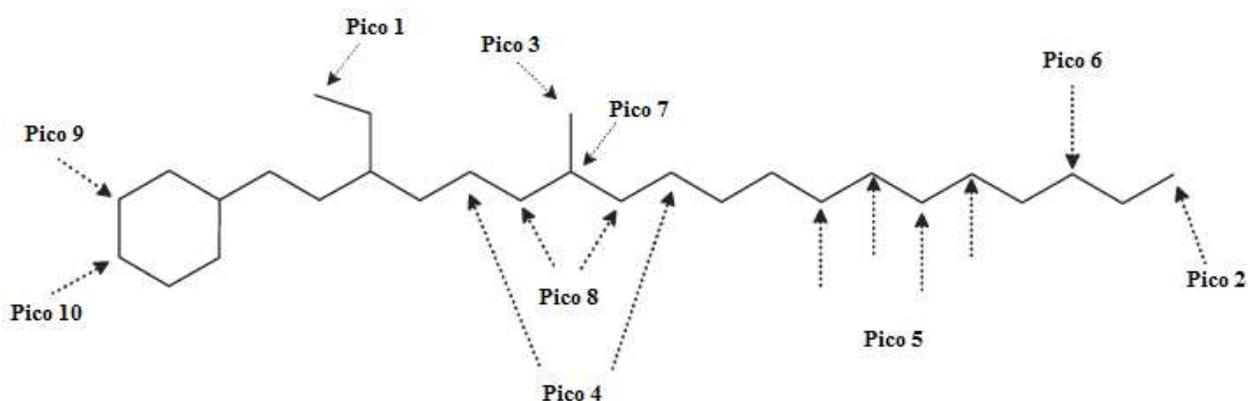


Figura 3.19 – Identificação dos sinais de <sup>13</sup>C RMN.

Fonte: ESPADA, 2010.

As amostras são colocadas no interior do campo magnético do aparelho. O tubo da amostra se faz girar em torno do seu eixo vertical (SUEIRAS, 2009). Nos aparelhos modernos, o campo magnético é mantido constante enquanto que um pulso de radiação curto excita simultaneamente todos os núcleos. Como o pulso de radiofrequência abrange uma ampla faixa de frequência, os prótons individualmente absorvem a radiação de frequência necessária para entrar em ressonância (mudança de estado de spin). Na medida em que tais núcleos voltam na sua posição inicial emitem uma radiação de frequência igual à diferença de energia entre os estados de spin. A intensidade desta frequência diminui com o tempo, quando os núcleos vão voltando a seu estado inicial.

Um computador recolhe a intensidade em relação ao tempo e converte estes dados em intensidade em relação à frequência. O aparelho é capaz de medir a área sob a curva de  $^1\text{H}$  RMN espectro obtido, e integrando as áreas dos picos do espectro obtêm-se a porcentagem dos diferentes tipos de prótons:  $\text{H}_{\text{ar}}$  (prótons aromáticos),  $\text{H}_{\alpha}$  (prótons com grupos funcionais),  $\text{H}_{\beta}$  (prótons do grupo metileno) e  $\text{H}_{\gamma}$  (prótons metilo) (SUEIRAS, 2009). Para o  $^{13}\text{C}$  RMN é preciso fazer uma integração manual procurando cada pico no valor do deslocamento correspondente.

### **3.3.7. Termogravimetria (TG).**

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica baseada na variação de massa de uma amostra (perda ou ganho) quando esta se submete a uma mudança de temperatura controlada em uma atmosfera específica. Esta variação pode ser uma perda (se a amostra se descompõe) ou um ganho de massa (se a amostra reage com outros componentes). O programa de temperatura pode ser isotermo (manter a temperatura constante), aquecimento ou resfriamento a uma velocidade constante ou uma combinação destes. A atmosfera pode ser estática ou dinâmica com uma vazão determinada.

Em termogravimetria derivada (DTG), se determina a velocidade da troca de massa em função do tempo ou da temperatura. É a primeira derivada da curva TG e pode-se representar simultaneamente com ela já que a termogravimetria derivada facilita enormemente a resolução das curvas complexas da TG. A curva DTG apresenta uma série de picos correspondentes às diversas etapas de decomposição de uma amostra e o máximo pico nesta curva equivale ao ponto

de inflexão da curva TG (<http://www.slideshare.net/balzasbravas/termogravimetra>). Na Figura 3.20 é apresentado um diagrama com as correspondentes curvas de TG e DTG.

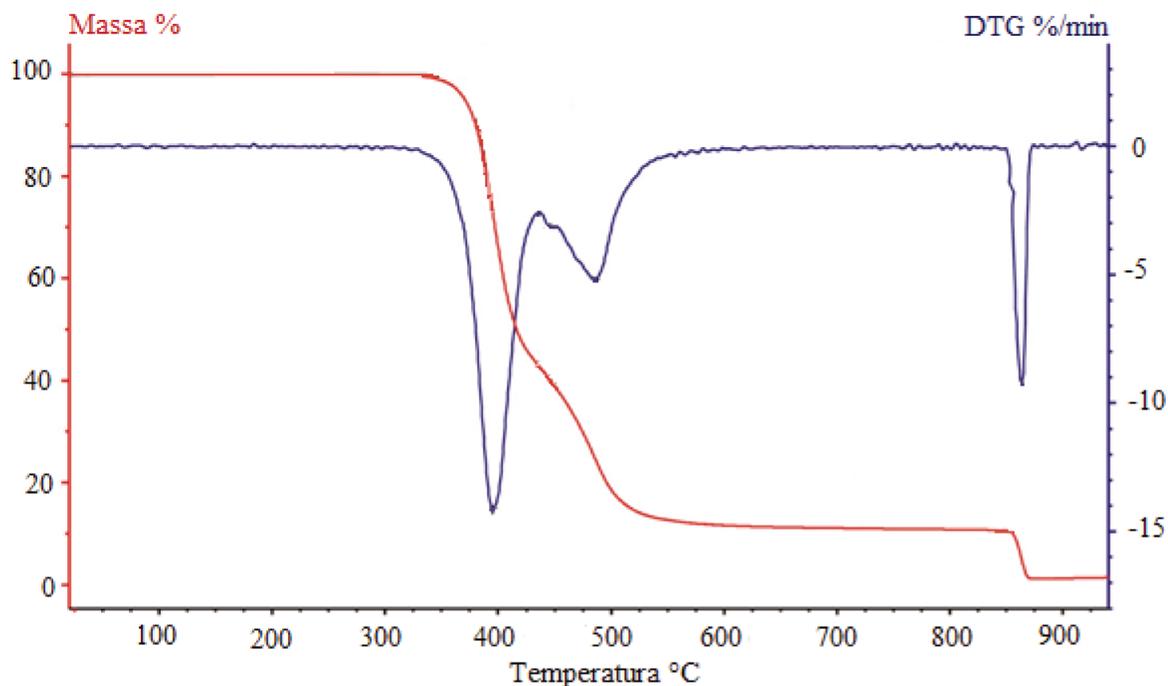


Figura 3.20 – Termograma de a) TG e b) DTG.

Fonte: Apostila Análise térmica, Universidade Federal de Santa Catarina.

Durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos químicos ou físicos como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc., ou deve interagir com o gás da atmosfera no interior do forno resultando em processos que envolvem ganho de massa como a adsorção, oxidação de metais, oxidação de óleos, etc.

#### ✚Características de curva TG

Na Figura 3.21 é apresentado um processo de decomposição térmica que ocorre em única etapa.

A substância **X** é termicamente estável entre os pontos **a** e **b**. No ponto **b**, que corresponde a  $T_i$  (temperatura na qual as variações acumuladas de massa totalizam o valor que a balança é capaz de detectar), inicia-se o processo de perda de massa, com liberação do composto volátil **Z**. No ponto **c**, que corresponde a  $T_f$  (temperatura na qual as variações acumuladas de massa atingem o

valor máximo), a perda de massa é finalizada com a liberação total do volátil **Z** e o estabelecimento do patamar que indica a completa formação da substância **Y**.

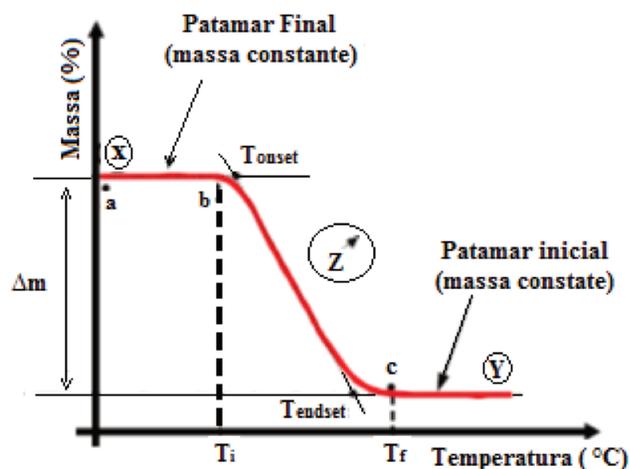
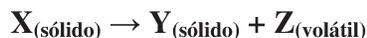


Figura 3.21 – Processo de decomposição térmica em única etapa.  
Fonte: OLIVEIRA, 2011

A partir desta temperatura ( $T_f$ ), a substância **Y** é termicamente estável. O degrau **bc**, que corresponde à diferença  $T_f - T_i$  (intervalo de reação), permite obter dados quantitativos sobre a variação de massa ( $\Delta m$ ). A temperatura onset ( $T_{onset}$ ) corresponde ao início extrapolado do evento térmico. Definida pelo ponto de interseção da linha de base extrapolada com a tangente que passa pelo ponto de inflexão da curva.

A  $T_{onset}$  é usada com o propósito de comparação, visto que ela é mais fácil de ser determinada do que  $T_i$ . De forma similar, a  $T_{endset}$  corresponde ao final extrapolado do evento térmico (OLIVEIRA, 2011).



### ✚Características de curva DTG

DTG é a derivada primeira da curva TG. Os “degraus” correspondentes às variações de massa da TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às variações de massa. A DTG expressa a derivada primeira da variação de massa ( $m$ ) em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) e é registrada em função da temperatura ou do tempo (OLIVEIRA, 2011). Na Figura 3.22 é apresentado um processo de perda de massa que ocorre em única etapa.

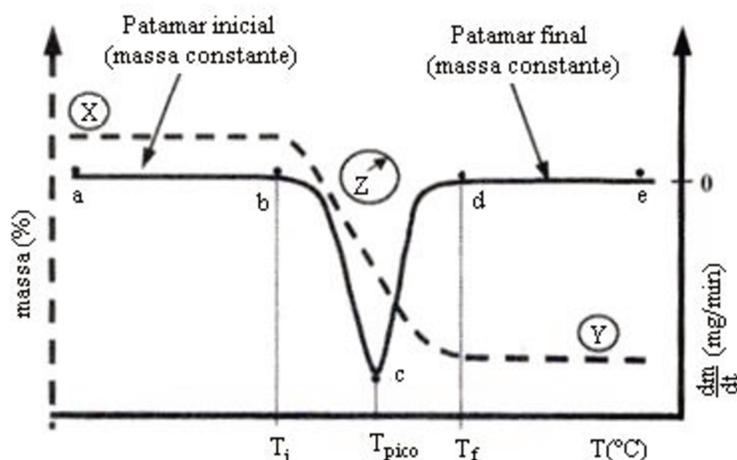


Figura 3.22 – Processo de perda de massa em única etapa.  
 Fonte: OLIVEIRA, 2011

O “degrau” **bc** da curva TG é substituído por um pico **bcd**, que delimita uma área proporcional à variação de massa. Os “plateaus” **ab** e **de** são constantes porque  $dm/dt = 0$ . O ponto **b** corresponde a  $T_i$  (começa a liberar o volátil **Z**) e o ponto **d** a  $T_f$ . O ponto **c** corresponde ao máximo da curva DTG, é a temperatura de pico ( $T_{pico}$ ). É neste ponto que a massa sofre uma maior variação.

A curva DTG apresenta as informações de forma mais facilmente visualizável, separa os eventos e permite a pronta determinação de  $T_{pico}$ . Além disso, a área do pico sob a curva DTG é diretamente proporcional à variação de massa. Assim, devido às sutilezas enfatizadas pelas curvas DTG, de maneira geral, estas podem ser características de um material novo, desconhecido ou padrão. No entanto, dois materiais podem apresentar eventos térmicos com perda de massa ocorrendo, exatamente, na mesma faixa de temperatura, o que não permite distingui-los, diferentemente do que ocorre com uma técnica espectroscópica (OLIVEIRA, 2011).

#### ✚ Alguns fatores que afetam as curvas TG e DTG

Dada à natureza dinâmica da variação de temperatura da amostra para originar curvas TG/DTG, fatores instrumentais e relacionados às características da amostra podem influenciar a natureza, a precisão e a exatidão dos resultados experimentais. Devem-se conhecer as características, procedência ou o histórico da amostra (como foi obtida, isolada, acondicionada ou

armazenada) e também se deve estar ciente dos objetivos a serem atingidos. Os fatores que influenciam as curvas TG e DTG podem ser divididos em duas categorias (OLIVEIRA, 2011):

**- Instrumentais:**

- Razão de aquecimento
- Atmosfera do forno
- Composição do cadinho
- Geometria do porta amostra
- Tamanho e forma do forno
- Sensibilidade do mecanismo de registro

**- Características da amostra:**

- Quantidade de amostra
- Tamanho da partícula
- Calor de reação
- Natureza da amostra
- Densidade de empacotamento
- Condutividade térmica

O equipamento utilizado neste projeto foi a SDT 2960 *Simultaneous DSC-TGA instruments*, AT pertencente ao PETROLAB, Laboratório de Caracterização da Universidad Rey Juan Carlos (Móstoles, Madrid, Espanha), Figura 3.23.



Figura 3.23 – SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. TA instruments.

No equipamento, são colocados dois cadinhos vazios e se tara. Depois é adicionada a amostra a analisar em um dos cadinhos (aproximadamente 3 mg) e o outro cadinho serve de referência na medição.

Os experimentos foram realizados seguindo as etapas seguintes:

1. Primeira etapa: Equilíbrio até 50 °C
2. Seleção do gás 1 (nitrogênio)
3. Rampa de 10 °C/min até 150 °C para eliminar possíveis solventes
4. Isoterma por 5 min.
5. Rampa de 10 °C/min até 750 °C
6. Seleção do gás 2 (ar)
7. Rampa de 10 °C/min até 950 °C para a calcinação.

A vazão de gás utilizado foi de 100 mL/min.

### **3.3.8. Cromatografia a líquido de alto desempenho, *High Performance/Pressure Liquide Chromatography (HPLC)*.**

O objetivo da cromatografia é separar individualmente os diversos constituintes de uma mistura de substâncias seja para identificação, quantificação ou obtenção da substância pura para os mais diversos fins. Tal separação dá-se através da migração da amostra através de uma fase estacionária por intermédio de um fluido (fase móvel). Após a introdução da amostra no sistema cromatográfico, os componentes da amostra se distribuem entre as duas fases e viajam mais lentamente que a fase móvel devido ao efeito retardador da fase estacionária. O equilíbrio de distribuição determina a velocidade com a qual cada componente migra através do sistema (ARGENTON, 2010).

A Cromatografia a líquido de alto desempenho (CLAD) ou Cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) é um tipo de cromatografia que emprega uma fase móvel líquida e uma fase estacionária finamente dividida e que, para ter um fluxo razoável, opera a pressões elevadas. Emprega pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sobre altas pressões. Ela tem a capacidade de realizar separações e análises

quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade.

A amostra é dissolvida em um solvente e introduzida na coluna cromatográfica preenchida com a fase estacionária (FE). Um solvente (FM) é bombeado com vazão constante e desloca os componentes da mistura através da coluna. Esses se distribuem entre as duas fases de acordo com suas afinidades. As substâncias com maior afinidade com a FE movem-se mais lentamente. Já as substâncias com pouca afinidade com a FE movem-se mais rapidamente. Ao sair da coluna, os componentes passam por um detector que emite um sinal elétrico o qual é registrado, constituindo um cromatograma (ARGENTON, 2010).

HPLC é utilizada em análises de compostos não voláteis ou instáveis termicamente onde a cromatografia a gás não pode ser utilizada. Na área do petróleo, permite distinguir entre hidrocarbonetos monoaromáticos, diaromáticos e poliaromáticos presentes nos destilados de petróleo. No cromatograma aparecem diferentes picos pertencentes aos aromáticos em função do número de anéis e da dupla ligação que possuem. A limitação desta análise está em que se a amostra contém compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, estes eluem com os aromáticos de menor número de anéis impedindo que os compostos monoaromáticos sejam isolados. Na Figura 3.24 é apresentado um esquema de um HPLC.

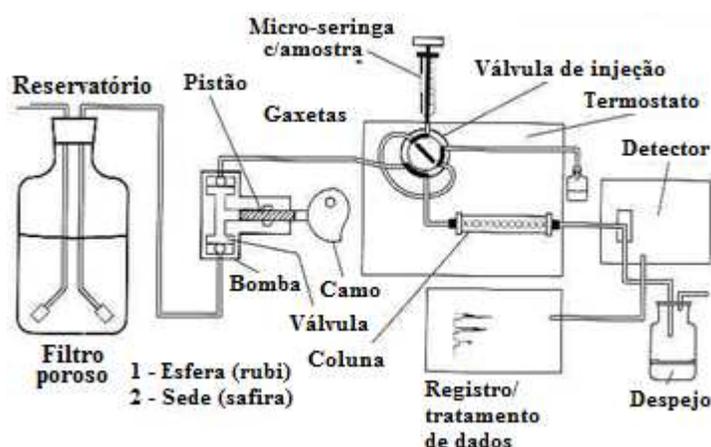


Figura 3.24 – Esquema detalhado de um HPLC.  
Fonte: ARGENTON, 2010

Neste projeto foi utilizado um método para determinação de aromáticos em gasóleos empregado na Repsol e o equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização da Universidad Rey Juan Carlos. Neste método, se utilizou uma coluna tipo amino, e como eluente heptano para determinar a porcentagem de aromáticos nos cortes e na alimentação. O procedimento é baseado na norma BS EM 12916:2006.

### **3.3.9. Determinação da densidade e da viscosidade.**

A viscosidade é a principal propriedade física que descreve a resistência ao fluxo de um líquido. Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. Esta propriedade é altamente influenciada pela temperatura. Quanto maior a temperatura de um petróleo cru menor é sua viscosidade.

A viscosidade cinemática é definida como a razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade. A unidade geralmente utilizada é o  $\text{mm}^2/\text{s}$ , chamado centistoke (cSt). A viscosidade cinemática pode ser descrita como uma medida da resistência de um líquido a seu fluxo. A medida desta propriedade dos petróleos crus a diferentes temperaturas é importante especialmente para o cálculo das perdas de carga em oleodutos, tubulações e condução da refinaria, assim como para especificação de bombas e trocadores de calor (ROJAS, 2009).

O viscosímetro *Stabinger SVM 3000* é um viscosímetro de rotação com geometria cilíndrica. Está construído segundo o princípio de Couette, com o tubo exterior em rotação e o objeto de medição no interior, com uma rotação mais lenta. Deve seu nome ao *Dr. Hans Stabinger*, quem o desenvolveu junto com sua equipe no laboratório de metrologia em Graz/Áustria, e reúne pela primeira vez a precisão ASTM D7042 exigida pelo mercado e a medição do índice de viscosidade segundo ASTM D2270/ISO 2909, em um aparelho compacto de mesa. O SVM 3000 trabalha segundo um novo princípio de medição patentado (EP 0 926 481 A2) e fornece, com somente 2,5 mL de amostra, valores de medição para a viscosidade dinâmica e cinemática, bem como a densidade por exemplo de lubrificantes, óleos usados, óleos de transformador, petróleo cru, óleo diesel, óleo vegetal ou vaselina.

A amostra de líquido é colocada em um tubo que gira a uma velocidade constante. Na amostra flutua um rotor e a força centrífuga desenvolvida durante a rotação mantém este rotor no centro do tubo. O magneto permanente embutido segura o rotor na posição axial e fornece o sinal de velocidade. O campo magnético de rotação induz uma corrente *Eddy* na camisa de cobre circundante, que é termostatizada através de elementos Peltier. O torque de freio da corrente *Eddy* é proporcional à velocidade. A viscosidade pode, portanto, ser determinada a partir de uma medição em velocidade única. A célula de densidade embutida permite a conversão automática de viscosidade dinâmica para cinemática (ADÃO, 2005). Uma representação interna do viscosímetro é apresentada na Figura 3.25.

O método ASTM utilizado neste equipamento para a realização dos ensaios é o D7042.

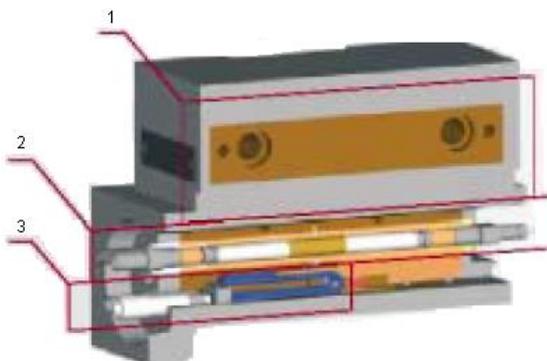


Figura 3.25 – Células de Medição completa (1- Elemento Peltier, 2- Célula de Viscosidade, 3- Célula de Densidade).

Fonte: ADÃO, 2005.

No método escolhido para a determinação da viscosidade cinemática, a amostra de líquido é colocada em uma célula em forma de tubo, termostatizada através de um sistema Peltier, que gira a uma velocidade constante determinando a viscosidade dinâmica e daí passando a uma célula, também termostatizada à mesma temperatura da viscosidade, onde é determinada a densidade relativa na mesma temperatura. Através da divisão do valor encontrado na viscosidade dinâmica pelo valor da densidade relativa, apresenta-se o valor da viscosidade cinemática (ADÃO, 2005).

O equipamento empregado nas análises foi um viscosímetro Stabinger SVM 3000 Anton Paar apresentado na Figura 3.26, de origem alemã. O equipamento verifica variações de temperatura na ordem de mais ou menos 0,005 °C e mantém a amostra em equilíbrio térmico

durante o tempo do ensaio. Normalmente, os desvios encontrados nos resultados são devido à sujeira no capilar proveniente de contaminação da amostra anteriormente injetada que não foi removida adequadamente (ADÃO, 2005).



Figura 3.26 – Foto do viscosímetro Stabinger SVM 3000 Anton Paar.

A manipulação da amostra que envolve desde a preparação da amostra, enchimento da célula, limpeza e secagem da célula até a manutenção satisfatória do equipamento também é outra causa de desvios no resultado encontrado. O desvio padrão esperado por manipulação da amostra pode ser reduzido de acordo com os cuidados do operador, limpeza do sistema e ajuste correto e está na ordem de 3 % (ADÃO, 2005).

Neste trabalho, foram feitas medições de viscosidade e densidade para o petróleo S e R no viscosímetro Stabinger SVM 3000 pertencente ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado e ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LOPCA/LDPS).

### **3.3.10. Destilação Simulada (SIMDIS).**

A destilação simulada (SimDis) é uma técnica cromatográfica de baixa resolução que simula a destilação física dos óleos crus e suas frações.

A tecnologia utilizada no processo de destilação simulada é baseada na cromatografia gasosa, inicialmente proposta com a utilização de colunas recheadas. A partir de 1973, a ASTM passou a estabelecer métodos padronizados de análise por destilação simulada: D-3710, D-2887 e D-5307, todos publicados no “*ASTM Standards on Chromatography*” (FERREIRA, 2005). Na

Tabela 3.15 são apresentados diferentes métodos de destilação simulada com o tipo de amostra utilizada em cada um deles.

O principal objetivo do SIMDIS é simular um processo de destilação através do uso da cromatografia gasosa. Operado em condições apropriadas, um cromatógrafo a gás funciona como uma unidade de microdestilação altamente eficiente e deve ser capaz de fornecer, como resultado final, uma curva de destilação semelhante à curva gerada pelo método convencional PEV (Pontos de Ebulição Verdadeiros), mas esta curva passa a ser obtida em um intervalo de tempo menor, e os valores de PFE (Ponto Final de Ebulição) alcançados são bem mais altos (FERREIRA, 2005).

Tabela 3.15 –Métodos de Destilação Simulada.

Método	Tipo de amostra
ASTM D3710	Gasolinas, naftas e produtos de destilação de petróleo com ponto inicial de ebulição (PIE) de 55°C e um ponto final de ebulição (PFE) de 260°C. Não aplica à destilação simulada de gasolinas reformuladas.
ASTM D2887	Frações de destilados de petróleo que geralmente tem um PIE maior aos 55°C e um PFE de 538°C.
ASTM D6352	Cortes de petróleos que tem um PIE de 174°C e um PFE menor ou igual a 700°C. Amostras com pontos de ebulição muito baixos, com resíduos, ou resíduos não devem ser analisados por este método. Utiliza os mesmos princípios para determinar a curva de destilação do que o método D2887.
ASTM D5307	Óleos crus e frações com resíduos com faixas de 90°C ou menos até 538°C.
ASTM D7169	Óleos crus e frações com resíduos com faixas de 90°C até 720°C. Este método era conhecido como HT 750+. Aquelas amostras com PIE inferior aos 90°C podem ser analisadas sempre que se proveja resfriamento criogênico para alcançar temperaturas inferiores à temperatura ambiente.

A destilação simulada tem como premissa básica o fato de que os componentes da amostra analisada eluem da coluna cromatográfica em ordem crescente de pontos de ebulição. Isso é normalmente obtido para hidrocarbonetos através do uso de fases estacionárias apolares. Antes da injeção da amostra, o sistema cromatográfico deve ser calibrado e avaliado quantitativamente. A sequência de calibração inclui (FERREIRA, 2005):

- a) Análise em branco (com solvente ou não).

O cromatograma gerado por esta análise é subtraído dos cromatogramas da amostra de forma a eliminar fatores como impurezas do gás de arraste, ruído provocado pelo detector, sangramento da coluna e impurezas do septo.

São basicamente três os métodos utilizados para a compensação de linha de base a partir da análise em branco: subtração ponto a ponto de uma linha de base armazenada; subtração ponto a ponto após zerar matematicamente a linha de base inicial com a armazenada e reconstrução de uma linha de base armazenada, de forma que os pontos do início e do final sejam os mesmos do cromatograma da amostra.

- b) Análise de uma mistura de parafinas de cadeia normal com pontos de ebulição bem conhecidos, que permite a construção de uma curva de calibração que relaciona pontos de ebulição e tempos de retenção. A partir dessa curva e com base na avaliação do resultado da amostra de referência (analisada em seguida), as amostras reais são injetadas e as curvas de destilação são obtidas para cada uma delas.
- c) Análise de uma amostra de referência.

Neste trabalho, a destilação simulada HT- SimDis GC foi desenvolvida usando um cromatógrafo gasoso da serie 7890A da Agilent Technologies® com injetor *co on-column* (COC) e detector de ionização de chama (FID), configurado pela Wasson-ECE Instrumentation® seguindo a norma ASTM D7169 (destilação simulada com PFE de 720 °C), Figura 3.27 e pertencente ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado e ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LOPCA/LDPS).

Antes de iniciar a análise, foi feita uma limpeza das colunas do CG para garantir que as corridas fiquem com uma boa resolução no cromatograma da linha base desde uma temperatura de 300 até 430°C por um tempo de 25 min por cada rampa de temperatura.

Um volume de 1,0 µL de amostra foi injetado por meio de um injetor automático e cada uma das análises foi realizada em duplicata. Foram preparadas amostras de aproximadamente 2 % m/m, é dizer, 0,02 g de amostra de petróleo em 1 g de solvente, dissulfeto de carbono, (CS<sub>2</sub>). Na Tabela 3.16 são apresentadas as condições do método para o injetor e o detector utilizado nos análises. O solvente utilizado nas análises foi o CS<sub>2</sub> de elevada pureza devido à solubilização dos resíduos, baixo ponto de ebulição e por ter um fator baixo de resposta no detector do CG.



Figura 3.27 - Sistema cromatográfico utilizado para a técnica HT-SimDis-GC

Tabela 3.16 - Condições do injetor e detector no método utilizado na técnica HT – SimDis-GC

Injetor	Detector
Pressão: 3.217 psi	Temperatura: 430 °C
Purga do septo: 3 mL/min	Fluxo de H <sub>2</sub> : 35 mL/min Fluxo de Ar: 350 mL/min Make up (N <sub>2</sub> ) constante: 30 mL/min (Col + make up = 30 mL/min)

A amostra de calibração que contém as *n*-parafinas de C<sub>5</sub> até C<sub>110</sub> foi preparada diluindo 0,01g de uma mistura líquida de *n*-parafinas leves (C<sub>5</sub>-C<sub>28</sub>) e 0,01 g de uma mistura de parafinas pesadas (C<sub>30</sub>-C<sub>120</sub>) em CS<sub>2</sub>. Para a calibração do HT-SimDis GC foi utilizado um gasóleo de referência padrão comercial de elevado ponto de ebulição que foi preparado da mesma maneira do que as amostras analisadas. Na Tabela 3.17 são apresentadas as características comerciais dos padrões descritos anteriormente.

Tabela 3.17 - Padrões comerciais utilizados na técnica HT-SimDis-GC

Padrão	Referência	Marca
Amostra de calibração contendo as <i>n</i> -parafinas leves	P/N 59.50.101A	Analytical Controls
Gasóleo de referência SimDis HT 750	P/N 56.40.202	Analytical Controls
Amostra de calibração contendo as <i>n</i> -parafinas pesadas	P/N 59.50.100B	Analytical Controls

A programação de temperatura do injetor foi de 50 °C até 430 °C a 15 °C/min com um fluxo de coluna de 22,5 mL/min e do forno foi de 40 °C até 430 °C a 10 °C/min por 5 minutos, o tempo final do método foi de 44 min. Para a análise por HT-SimDis-GC foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida de alta temperatura (fase estacionária de Polidimetilsiloxano, 6 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno, 0,15 da espessura de filme) fornecida pela Wasson®.

O sistema computacional utilizado na aquisição de dados foi Chemstation e para o processamento dos dados adquiridos na cromatografia foi utilizado o software Ascent Simdis for HPChem A06.01.

### **3.3.11. Análise dos constituintes do petróleo depois da irradiação.**

Neste projeto, o ESI FT-ICR MS foi feita para a avaliação dos ácidos antes e após a irradiação com o laser de CO<sub>2</sub>. Primeiramente, a amostra do petróleo (aproximadamente 20 mg) é diluída em 10 mL de tolueno. Em seguida, esta solução é misturada em partes iguais com outra solução de metanol e hidróxido de amônio 1:1 V/V. Esta então é injetada diretamente no espectrômetro de massas, tendo como mecanismo de ionização "*electrospray*", sigla em inglês (ESI). O equipamento responde com número de carbonos dos compostos e DBE (*double bond equivalent*), dando sugestões das possíveis estruturas. O equipamento utilizado foi o ESI FT-ICR/MS pertencente ao Laboratório ThoMSon de Espectrometria de Massas, do Instituto de Química ( IQ) da Unicamp e os resultados são apresentados nos diagramas de % relativa de cada composto e nos diagramas número de carbono *versus* DBE.

## **3.4. Planejamento de Experimentos**

No planejamento de qualquer experimento, a primeira ação é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar, podendo ser qualitativos ou quantitativos (NETO, 2007).

O planejamento fatorial de dois níveis é muito útil em investigações preliminares, quando se quer saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está interessado em investigar essa possível influência (BOX, 1978).

Os planejamentos fatoriais consistem, basicamente, em selecionar um número fixo de níveis onde cada variável independente (fatores ou variáveis de manipulação) de interesse varia em todas as combinações possíveis sucessivamente umas com as outras. Os resultados obtidos através dos planejamentos fatoriais fornecem os efeitos de cada variável frente à variável de resposta, determinando as variáveis mais importantes no processo. Em outras palavras, deseja-se descobrir como a variável resposta é influenciada pelas variáveis dependentes do sistema (NETO, 2007).

Como primeiro passo, foram definidas as variáveis independentes e as variáveis dependentes (respostas). As variáveis independentes do laser foram a potência, a velocidade de varredura e o número de irradiações. A variável dependente, ou variável resposta (inicialmente empregada neste trabalho), é quantidade de enxofre ou ácido depois da irradiação. Pretende-se estudar o comportamento do petróleo S com o laser por meio de um planejamento fatorial completo  $2^3$ .

Inicialmente, foi feita uma tabela que contém os valores das variáveis dependentes na chamada ordem padrão e que é conhecida como matriz de planejamento. Todas as colunas começa com o nível (-) e depois os sinais vão-se alternando. Um a um na primeira coluna, depois dois a dois e finalmente quatro sinais negativos e quatro positivos na terceira coluna. Na Tabela 3.18 é apresentada a matriz de planejamento usada para o desenvolvimento dos testes no laser de CO<sub>2</sub> com o petróleo S. Os valores dos níveis de cada variável independente foram os valores mínimo e máximos que do equipamento.

Tabela 3.18 – Planejamento fatorial  $2^3$  para o petróleo S.

<b>Fatores:</b>	-	0	+
<b>1:</b> Potência (W)	10	58	82
<b>2:</b> Velocidade de varredura (m/s)	19,7	61,8	100,2
<b>3:</b> Número de irradiações	3	4	6
<b>Ensaio</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0

### **3.5. Considerações finais sobre o capítulo.**

Neste capítulo, foram descritos os reagentes químicos empregados no desenvolvimento deste projeto e a matéria-prima utilizada, que foram dois petróleos crus e frações obtidas da destilação molecular (três cortes e resíduos), no protótipo nacional de destilador molecular pertencente ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, por ROCHA, 2012.

Apresentou-se uma descrição concisa do laser de CO<sub>2</sub> que foi o equipamento utilizado para a remoção dos ácidos e enxofre do petróleo S e o reator utilizado para a irradiação. Assim mesmo, foram descritas o conjunto de técnicas de caracterização dos petróleos utilizadas neste trabalho.

A calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para caracterizar os petróleos crus no que se refere às propriedades termo-físicas como o calor específico, a entalpia, a condutividade térmica e a temperatura de craqueamento. Assim mesmo, foi usada para caracterizar as frações da destilação molecular para determinar a temperatura de aparecimento e desaparecimento das ceras, a curva de precipitação de parafinas, a temperatura de transição vítrea e a quantidade total de parafinas de cada uma das amostras. A cromatografia de permeação em gel e a osmometria de pressão de vapor foram utilizadas para determinar a massa molar dos petróleos crus e das frações (cortes e resíduos) da destilação molecular. A microscopia ótica de luz polarizada foi usada para determinar a temperatura de aparecimento e desaparecimento das ceras.

Por ressonância magnética nuclear foram obtidas informações sobre as estruturas das cadeias dos cortes e resíduos da destilação molecular e por termogravimetria foi analisada a estabilidade térmica destas amostras.

Para obter a porcentagem de aromáticos, da alimentação, dos cortes e do resíduo de menor temperatura foi usada a cromatografia a líquido de alto desempenho.

Para a determinação das propriedades físico-química tais como densidade, viscosidade cinemática e dinâmica nos petróleos crus foi utilizado o viscosímetro *Stabinger SVM 3000*.

Finalmente foi apresentado o planejamento de experimento que foi feito para a análise dos resultados obtidos da extração de ácidos e enxofre para o petróleo S.

## CAPÍTULO 4. ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DOS PETRÓLEOS S E R.

Neste capítulo, é apresentada a etapa de caracterização dos petróleos crus estudados (petróleo S e petróleo R (nomes fantasia)) através da análise elementar e da determinação das propriedades específicas como a densidade, a viscosidade, a capacidade calorífica, a entalpia e a condutividade térmica. Destes dois petróleos, o petróleo S foi processado com o laser de CO<sub>2</sub> para a análise do potencial de remoção de enxofre e ácidos. Inicialmente foi feita uma irradiação do petróleo S para uma familiarização com a técnica e como os gráfico dos resultados e posteriormente, este petróleo foi irradiado seguindo o planejamento de experimentos apresentado na Tabela 3.18 e foram analisados os seus constituintes através da espectrometria de massas de ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) e usando como mecanismo de ionização *electrospray* (ESI). Este petróleo foi escolhido por apresentar o menor grau API e a maior porcentagem de enxofre e ácidos. Estas caracterizações são importantes no conhecimento dos petróleos em geral e na modelagem dos processos para futuros estudos e proposições de novas estratégias ou procedimentos de processamento ou refino.

### 4.1. Caracterizações antes da irradiação com laser de CO<sub>2</sub>

#### 4.1.1. Análise Elementar

Na Tabela 4.1 é apresentado o resultado da análise elementar para os petróleos S e R que possuem API de 12,3 e 18, respectivamente.

Tabela 4.1 – Análise elementar dos petróleos S e R.

AMOSTRA	% C		% H		% N		% S		H/C	
	<i>média</i>	<i>SD</i>								
Petróleo R	84.90	0.77	14.40	0.41	0.76	0.11	1.29	0.32	2.02	0.04
Petróleo S	83.82	0.17	13.56	0.05	1.10	0.01	1.19	0.02	1.93	0.00

Na Tabela 4.1 pode-se observar que o componente que apresenta maior porcentagem é o carbono, o que indica a presença de estruturas como aromáticos e asfaltenos. A presença de nitrogênio e enxofre é baixa quando comparada com os outros elementos, no entanto estas quantidades são significativas.

A razão H/C é um indicativo da aromaticidade do sistema, e da qualidade do petróleo. Esta razão é maior para o petróleo R do que para o petróleo S o que indica que o petróleo R é de melhor qualidade do que o petróleo S, e que o petróleo S é mais aromático. Este resultado era de se esperar já que o grau API do petróleo S é menor.

#### **4.1.2. Temperatura de Craqueamento (decomposição do petróleo)**

Inicialmente, foi realizada uma análise dos petróleos S e R antes da irradiação numa faixa de temperatura de 70 até 500 °C, com um fluxo de gás de purga de 50 mL/min. e uma taxa de aquecimento de 10°C/min., sendo o nitrogênio o gás utilizado. A Figura 4.1 mostra o gráfico de varredura do DSC para as amostras dos petróleos S e R.

Nos Termogramas da Figura 4.1, nota-se um pico endotérmico entre 430 – 500 °C, aproximadamente. Este comportamento ocorre, pois a altas temperaturas, existe a ruptura da estrutura dos hidrocarbonetos dentro do petróleo atribuído às reações de craqueamento dos produtos envolvidos no processo térmico (ROSENVOLD, 1982). Em CELIS (2008), pode-se encontrar análises térmicas a elevadas temperaturas para um resíduo pesado de petróleo e a definição da temperatura de craqueamento partindo da curva endotérmica gerada no DSC, temperatura na qual começa a ruptura dos hidrocarbonetos. A temperatura de craqueamento está representada como a temperatura no máximo valor de absorção de calor representado pelas reações envolvidas no processo de craqueamento térmico. Assim, a temperatura de craqueamento segundo o procedimento descrito em CELIS (2008), foi de 462,5 °C para o petróleo S e 459,6 °C para o petróleo R. Nestes resultados pode-se ver que a temperatura de craqueamento para o petróleo S, que é o petróleo mais pesado, com menor grau API, é maior do que para o petróleo R. Este resultado era esperado, já que o petróleo R possui maior número de saturados e menor número de aromáticos comparado com o petróleo S, o que representa uma maior facilidade para o

craqueamento do petróleo R. Isto pode ser observado nas Tabelas 3.4 e 3.5, que apresentam algumas propriedades destes petróleos.

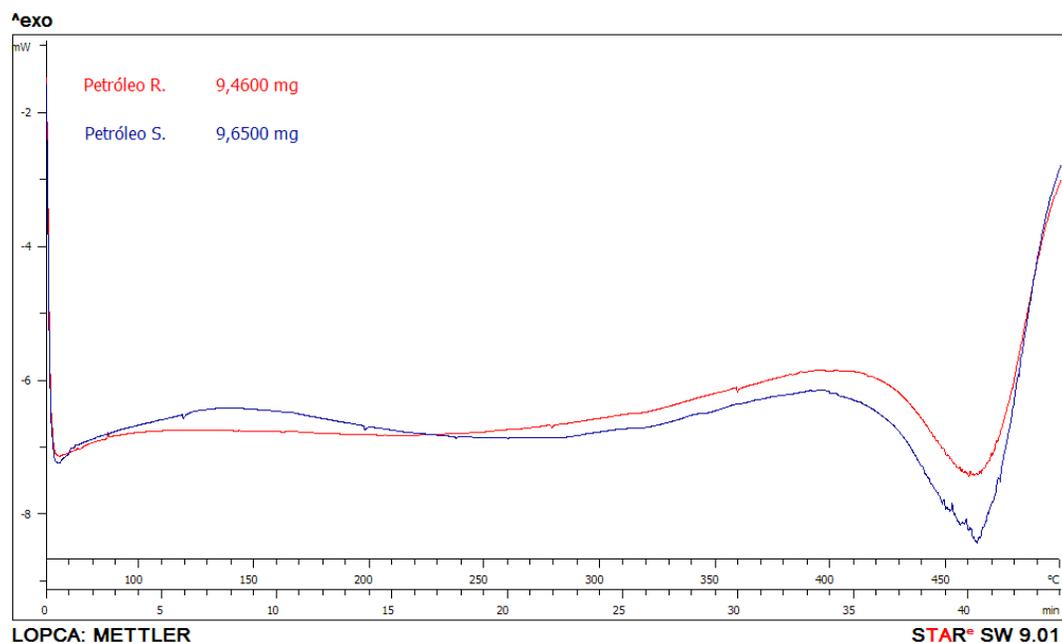


Figura 4.1 - Varredura do DSC para as amostras dos petróleos S e R.

Alguns autores assumem que antes de 400 °C ocorre apenas a destilação de material leve ainda presente na amostra e após 400 °C tem início a liberação de material leve produzido durante o craqueamento térmico do resíduo (RIBEIRO, 2005).

#### 4.1.3. Calor Específico

O calor específico é uma propriedade muito importante na refinaria, já que ele é usado em todos os cálculos de aquecimento e resfriamento de produtos petrolíferos (SPEIGHT, 2010).

Os resultados do calor específico *vs.* a temperatura são apresentados na Figura 4.2 para ambos os petróleos na faixa de temperatura de 70 até 300 °C, já que entre as temperaturas de 300 °C a 500 °C ocorre à liberação de material produzido durante o craqueamento térmico do petróleo.

Observa-se um crescimento do calor específico com a temperatura do ensaio para ambos os petróleos, sendo maior para o petróleo R que apresenta um maior teor de compostos leves, maior porcentagem de saturados, menor porcentagem de aromáticos, resinas e asfaltenos e maior API.

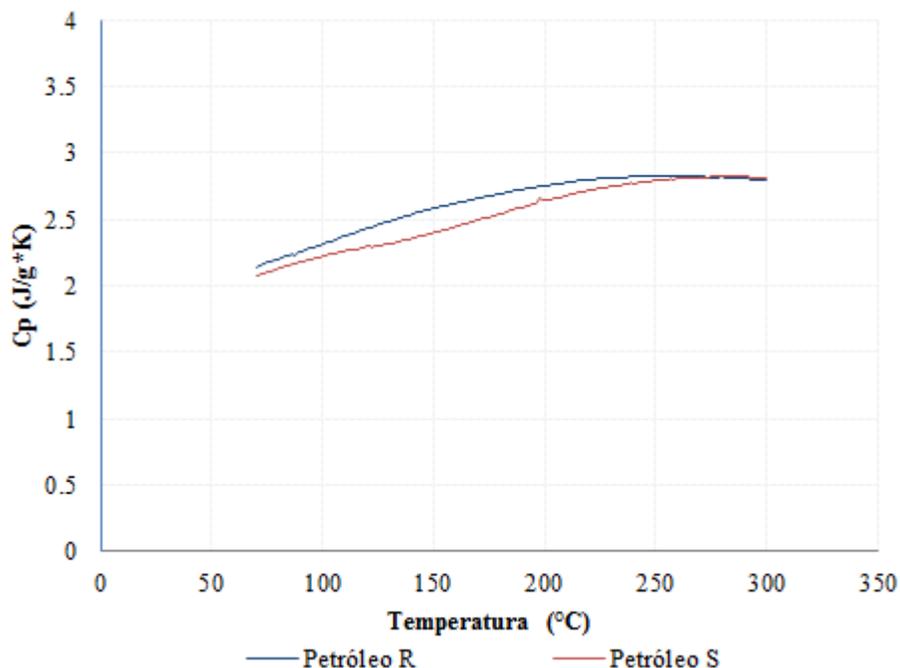


Figura 4.2 - Calor específico vs. Temperatura dos petróleos S e R.

Por definição o calor específico de uma substância é constante em cada estado físico. Nos experimentos realizados existem variações no calor específico pois com o aumento da temperatura está variando o estado físico da amostra constantemente, já que os componentes mais voláteis (mais leves) estão sendo liberados. Ao mesmo tempo está apresentada perda de massa devido ao fato da tampa dos cadinhos ter sido aberta para evitar pressurização.

#### 4.1.4. Entalpia

A entalpia é a energia térmica necessária para levar um sistema de um estado de referência a um determinado estado. É uma função apenas dos estados finais e é a integral dos calores específicos respeito à temperatura entre os estados limite, mais qualquer calor latente de transição que ocorre dentro do intervalo. Dados de entalpia são facilmente obtidos a partir de dados de calor específico por integração gráfica (SPEIGHT, 2010)

A entalpia é calculada diretamente por meio do DSC, pois é a base para o cálculo da capacidade calorífica. Na Figura 4.3 são apresentados os perfis de variação da entalpia com a temperatura para os petróleos em estudo.

Na Figura 4.3, pode-se observar que a variação da entalpia com a temperatura tem um comportamento linear em todo o intervalo de temperatura estudado. Cabe salientar que os valores apresentados das entalpias estão baseados na temperatura de 60 °C, ou seja, o valor da entalpia nesta temperatura foi tomado como zero. Os resultados para ambos os petróleos foram muito próximos, já que a entalpia é uma variável de estado que depende do estado termodinâmico atual do sistema e é independente do valor dos estados anteriores, só depende do estado inicial e final, que para ambos os petróleos foram iguais.

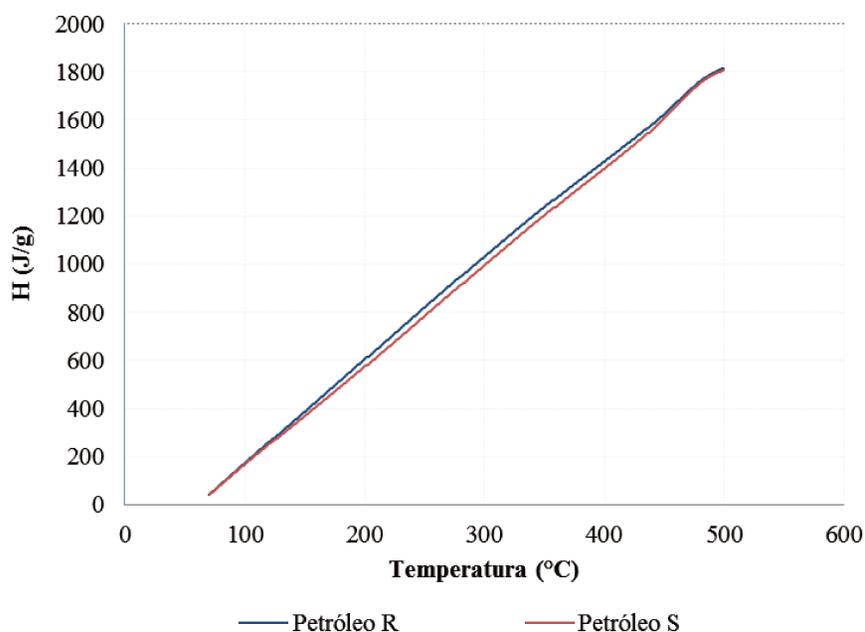


Figura 4.3 - Entalpia vs. Temperatura dos petróleos S e R.

#### 4.1.5. Condutividade Térmica

Esta propriedade é fortemente sensível às variações de temperatura. Na destilação molecular, a condutividade térmica informa a taxa na qual o calor é transferido pelo filme líquido até a superfície de evaporação. Depende do tipo de estrutura das moléculas dos compostos

envolvidos e é ligeiramente sensível às variações de temperatura (BATISTELLA, 1996). Em geral, descreve a capacidade que tem um material para conduzir calor através de uma espessura em uma direção normal a superfície de área (SPEIGHT, 2010)

A condutividade térmica é importante para alguns processos que são monitorados através de uso do potencial elétrico, assim se favorece ou não a deposição de alguns componentes. Também, existe uma correlação entre a condutividade e a quantidade de ácidos livres importante em algumas reações químicas, por exemplo a reação para obter acetato de etila.

Para o cálculo da condutividade térmica foram feitas algumas considerações: (i) a área da secção transversal do cadinho é  $\pi d^2/4$ , (ii) a espessura da amostra é considerada constante durante o procedimento e seu valor é de aproximadamente 1 mm, (iii) o fluxo de calor entre a superfície superior da amostra e a tampa do cadinho é considerada zero e, como consequência, a temperatura no lado oposto (superfície inferior da amostra) é considerada como a temperatura obtida se o cadinho estivesse vazio. Assim, os resultados obtidos para as amostras do petróleo R e S são apresentados na Tabela 4.2. Esta propriedade caracteriza a quantidade de calor necessária por metro quadrado para que atravessando durante a unidade de tempo um metro de material homogêneo obtenha uma diferença de 1°C de temperatura entre os dois extremos.

Tabela 4.2 - Condutividade térmica a diferentes temperaturas para os petróleos S e R.

<i>Petróleo</i>	<i>T(°C)</i>	<i>Condutividade térmica, k , (W/m.K )</i>
S	100	3.3064
S	150	2.5135
S	200	2.0686
S	250	1.7936
S	300	1.6103
R	100	3.3051
R	150	2.5141
R	200	2.0756
R	250	1.7936
R	300	1.6075

Na Figura 4.4, pode-se observar a variação da condutividade térmica com a temperatura para petróleos S e R. Na Tabela 4.2 e na Figura 4.4, pode-se observar que a condutividade térmica

diminui com o aumento da temperatura. Este resultado era esperado já que esta propriedade reflete um mecanismo molecular de transferência de calor que ocorre pela excitação das moléculas e que se apresenta em todos os estados da matéria, mas que predomina nos sólidos. Comparando os valores obtidos para os dois petróleos pode-se ver que não existe uma variação significativa nos resultados obtidos apesar de que os dois petróleos possuam diferentes API.

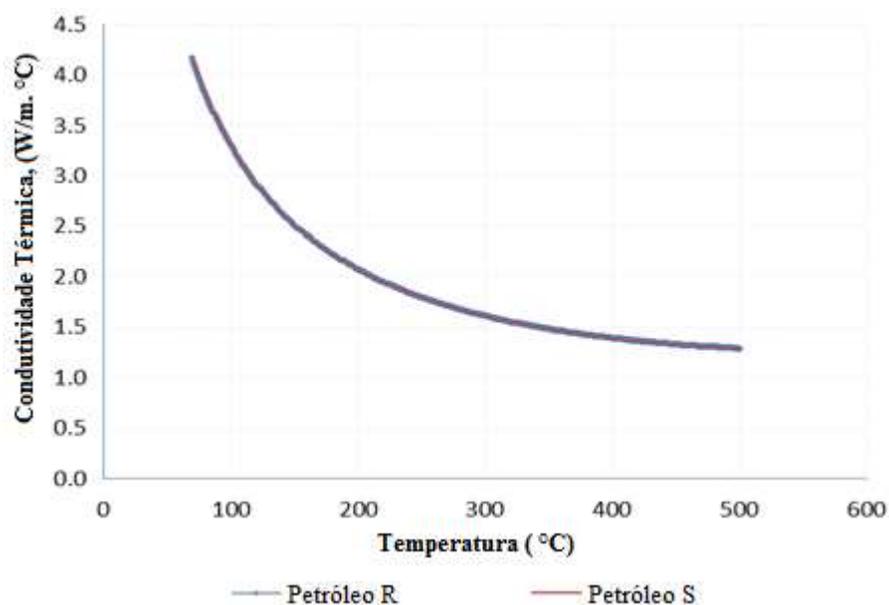


Figura 4.4 - Variação da condutividade térmica para os petróleos S e R.

#### 4.1.6. Massa Molar

A massa molar de uma mistura de hidrocarbonetos representa a razão entre a massa total da mistura e os moles totais da mesma. Desta forma, para conhecer a massa molar é necessário definir a composição exata de todos os componentes presentes nela. No caso dos cortes de petróleo, é impossível definir a composição exata dos componentes presentes devido ao grande número deles, é por esta razão que a massa molar destas amostras é definida como a massa molar média ou simplesmente como a massa molar da mistura (RIAZI, 2005).

Existem vários estudos de medição de massa molar para petróleos ou suas frações, seja por osmometria de pressão de vapor para os asfaltenos (MOSCHOPEDIS, 1976; CHUNG, 1978; LANG, 1981; DECANIO, 1990; TREJO, 2004, ACEVEDO, 2005), por cromatografia de permeação em gel (SELUCKY, 1992; ACEVEDO, 1998; SATO, 2005; MANSOORI, 2007;

WOODS,2008) para frações ácidas extraídas do resíduos de petróleo (BORGUND, 2007; ERSTAD, 2009), resíduos de vácuo, matéria prima de óleos lubrificantes (ESPADA, 2009), parafinas (ESPADA, 2010), e por crioscopia (WHITEHURST, 1977), dentre outros.

A osmometria de pressão de vapor e a crioscopia fornecem valores para a massa molar numérica média ( $Mn$ ), mas não fornecem informação de como a massa molar é distribuída. A GPC fornece a distribuição de massa molar de onde ambos os valores podem ser obtidos, a massa molar numérica média ( $Mn$ ) e a massa molar ponderal média ( $Mw$ ) (SOTO, 2005).

Neste trabalho foram utilizados dois destes métodos experimentais mencionados a osmometria de pressão de vapor e a cromatografia de permeação em gel.

#### **- Cromatografia de permeação em gel.**

A massa molar foi determinada para as amostras dos petróleos S e R antes da irradiação com o laser de CO<sub>2</sub> para obter uma caracterização mais detalhada destes petróleos. Como mencionado no capítulo 3 foi utilizado a cromatografia de permeação em gel (GPC), também conhecido como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) para caracterizar os petróleos em termos dos parâmetros coloidais como o conteúdo de asfaltenos e a distribuição de massa molar. A massa molar numérica média ( $Mn$ ), massa molar ponderal média ( $Mw$ ) e o índice de polidispersão (IP) foram calculados pelo software OmniSEC e são apresentados na Tabela 4.3 usando a curva de calibração apresentada em TOVAR (2012). Também foi utilizado o método de Osmometria de Pressão de Vapor com o osmômetro Knauer K7000.

Tabela 4.3 - Massas molares para os petróleos S e R por GPC.

<i>Petróleo</i>	<i>Massa molar numérica média (Mn)</i>	<i>Massa molar ponderal média (Mw)</i>	<i>Índice de polidispersão (IP = Mw/Mn)</i>
S	468	2053	4,392
R	424	2050	4,837

A massa molar numérica média ( $Mn$ ) refere-se à soma dos produtos das massas molares de cada componente pela respectiva fração molar e a massa molar ponderal média ( $Mw$ ) refere-se à soma dos produtos das massas molares de cada componente pela respectiva fração em peso. O índice de polidispersão (IP) fornece informações sobre a homogeneidade da distribuição dos

tamanhos, já que é uma medida do grau relativo de espalhamento em relação à média. Nota-se que o IP foi alto (maior do que 1) para ambos os petróleos o que indica uma alta heterogeneidade destes.

Na Figura 4.5 é apresentado um dos perfis obtidos por GPC usando um detector UV (340 nm) depois de realizadas as análises com a curva de calibração. Nesta figura observa-se a eluição de dois picos. Em trabalhos realizados anteriormente (TOVAR, 2012) foi demonstrado que este primeiro pico representa a eluição dos asfaltenos presentes nas amostras. Desta maneira, por meio da GPC é possível obter o conteúdo de asfaltenos presentes nas amostras analisadas por meio de alguns cálculos matemáticos como apresentados na equação 4.1:

$$\%A = \frac{A_{asf.}}{A_{asf.} + A_{n\grave{a}o\ asf.}} \times 100 \quad (4.1)$$

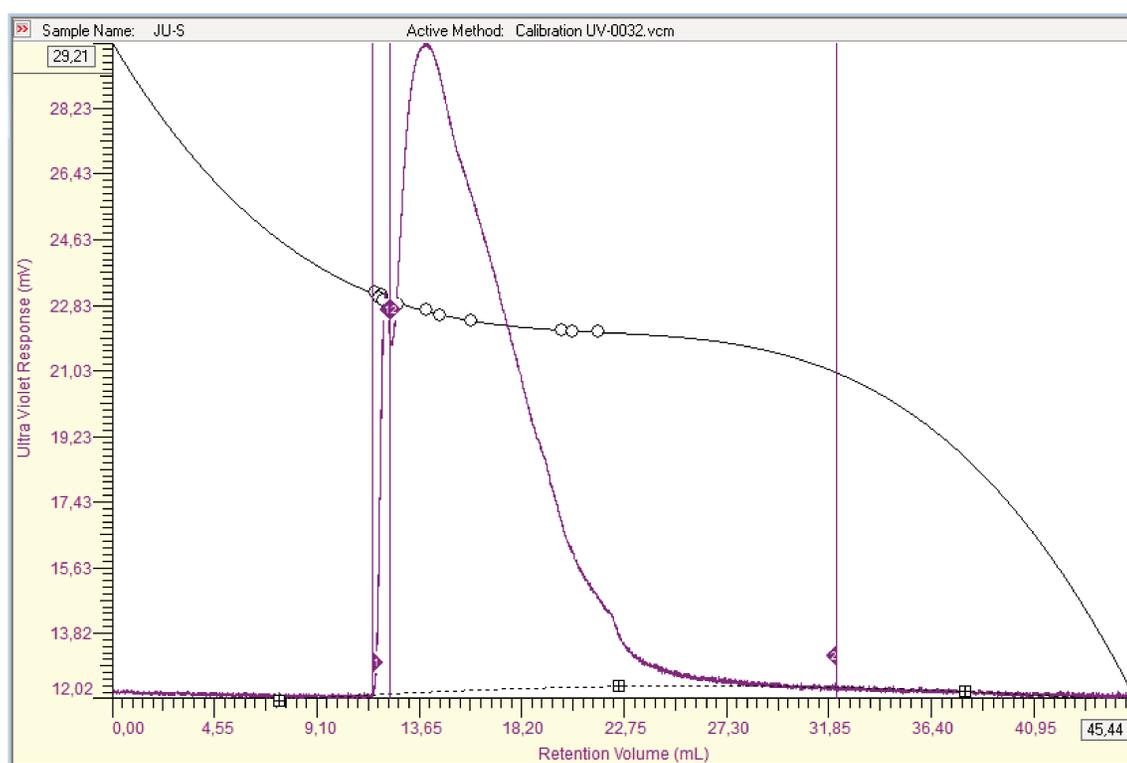


Figura 4.5 - Perfil obtido por GPC para o petróleo S.

Da mesma maneira, é possível determinar a massa molar média dos asfaltenos através da integração do primeiro pico. Os resultados obtidos para os petróleos em estudo são apresentados

na Tabela 4.4 e também são apresentadas as áreas obtidas na cromatografia por GPC para cada um dos petróleos.

Tabela 4.4 - Conteúdo de asfaltenos nos petróleos S e R.

Petróleo	Pico 1			Pico 2			Conteúdo de asfaltenos (%)
	Massa molar numérica média (Mn)	Massa molar ponderal média (Mw)	Área dos asfaltenos ( $A_{asf.}$ )	Massa molar numérica média (Mn)	Massa molar ponderal média (Mw)	Área dos não asfaltenos ( $A_{não\ asf.}$ )	
S	11890	12311	5,51	432	1463	100,57	5,19
R	11702	12120	7,03	401	1453	123,95	5,37

Os petróleos S e R possuem uma massa molar ponderal média e uma massa molar numérica média semelhantes. O índice de polidispersão do petróleo R é um pouco maior indicando como foi mencionado anteriormente uma maior heterogeneidade deste petróleo.

#### - Osmometria de pressão de vapor.

Inicialmente, construiu-se a curva de calibração onde se utilizou o benzil como padrão. A curva obtida é apresentada na Figura 4.6 e mostra o sinal elétrico (leitura no osmômetro de pressão de vapor, isto é, tensão (mV)) como função da concentração de benzil em tolueno.

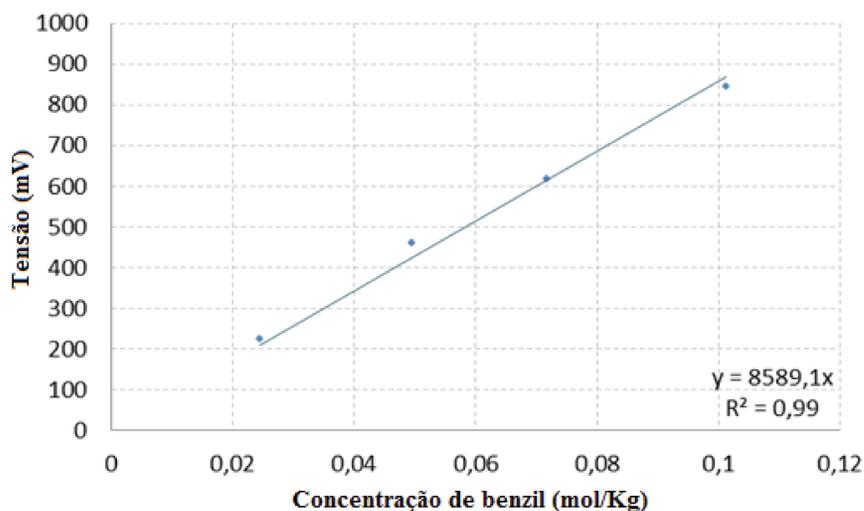


Figura 4.6 - Curva de calibração para a determinação da constante do padrão.

O cálculo da constante resultou em  $K_p=8589,1(Kg*mV)/mol$  e o coeficiente de correlação ( $R$ ) foi igual a 0,99.

A Figura 4.7 representa as medidas de tensão em função da concentração mássica do petróleo R e S. As constantes das amostras foram calculadas utilizando o método de regressão linear apresentado anteriormente e os valores das constantes resultaram em:  $K_a = 19,173$  (Kg\*mV)/g e  $K_a = 20,837$  (Kg\*mV)/g para os petróleos S e R, respectivamente. Assim os resultados das massas molares para os petróleos R e S foram  $Mn = 427,72$  g/mol e  $Mn = 469,89$  g/mol, respectivamente.

Nos resultados obtidos para ambos os testes da massa molar, se pode observar que a massa molar do petróleo S é maior do que a massa molar do petróleo R. Este resultado era esperado, já que o petróleo S possui maior quantidade de componentes pesados como são os aromáticos, as resinas e asfaltos e possui também menor grau API, o que reflete que este petróleo é mais pesado. Os valores obtidos por osmometria são maiores que os valores obtidos a partir de GPC, uma vez que estes petróleos podem ter uma quantidade significativa de hidrocarbonetos poliaromáticos, e geralmente, os hidrocarbonetos poliaromáticos peri-condensados têm uma tendência a eluir mais tarde do que o esperado, fornecendo uma massa molar média numérica no GPC mais baixa.

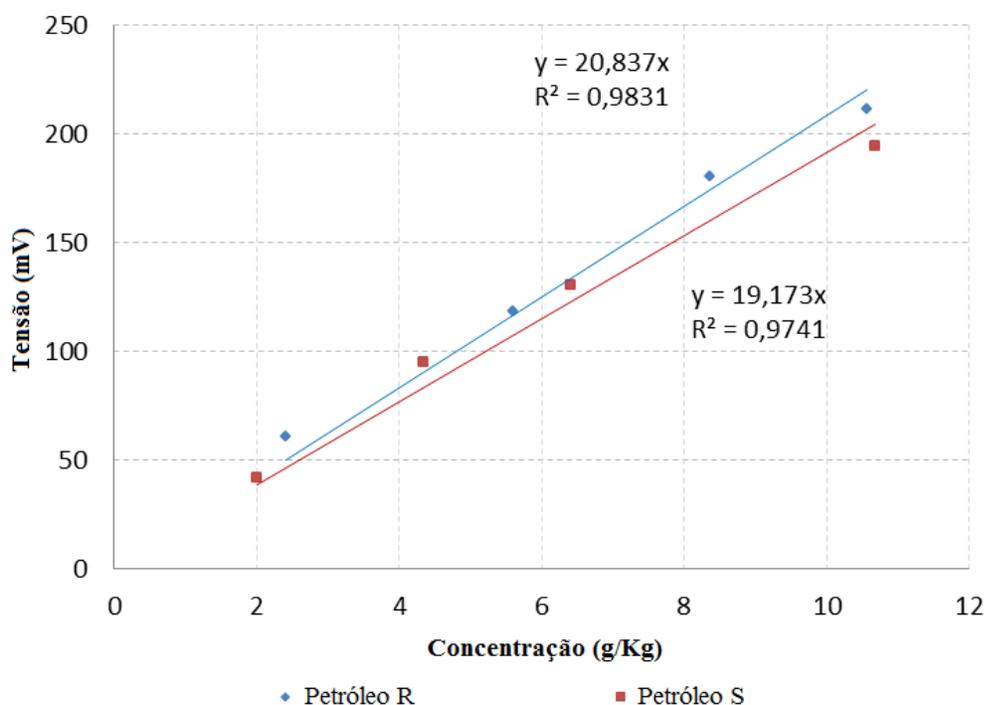


Figura 4.7 - Curva dos petróleos S e R para a determinação da massa molar.

#### 4.1.7. Viscosidade

Os valores de viscosidade cinemática, geralmente, são reportados às temperaturas padrões de 38 °C (100 °F) e 99 °C (210 °F) em unidades de cSt, no entanto, são usadas também as condições de temperatura 40 °C (104 °F), 50 °C (122 °F) e 60 °C (140 °F) para registrar o valor desta propriedade para frações de petróleo (RIAZI, 2005).

Os resultados obtidos para os petróleos em estudo para viscosidade dinâmica e cinemática são apresentados nas Tabela 4.5 e 4.6 , respectivamente. Foram realizadas medições a 40 °C, 60 °C e 82,2 °C para o petróleo S (temperatura utilizada no Laboratório de análise térmica e elementar da PETROBRAS) e medições a 40 °C, 60 °C e 100 °C para o petróleo R. Para o petróleo S foi feita a medição a 82,2 °C devido à instabilidade do equipamento com este petróleo na temperatura de 100 °C.

Tabela 4.5 - Viscosidade dinâmica obtida para os petróleo S e R.

<i>Petróleo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>1° determinação</i>	<i>2° determinação</i>	<i>3° determinação</i>	<i>Viscosidade, <math>\mu</math>, (mPa.s)</i>
S	40	4531,8	4561,0	4573,7	4555,5 ±21,5
S	60	737,46	741,19	742,27	740,31 ±2,52
S	82,2	171,91	173,58	172,72	172,74 ±0,84
R	40	174,21	174,90	175,03	174,71 ±0,92
R	60	59,411	59,375	59,382	59,389 ±0,019
R	100	13,719	13,718	13,712	13,716 ±0,004

Tabela 4.6 - Viscosidade cinemática obtida para os petróleo S e R.

<i>Petróleo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>1° determinação</i>	<i>2° determinação</i>	<i>3° determinação</i>	<i>Viscosidade, <math>\nu</math>, (mm<sup>2</sup>/s)</i>
S	40	4679,2	4708,2	4720,9	4702,8 ±21,4
S	60	771,36	775,11	776,16	774,21 ±2,52
S	82,2	182,54	184,23	183,30	183,36 ±0,85
R	40	187,71	188,45	188,61	188,26 ±0,48
R	60	64,910	64,872	64,882	64,888 ±0,020
R	100	15,420	15,426	15,412	15,419 ±0,007

Nas Tabelas 4.5 e 4.6 pode-se observar que as amostras se comportam como esperado, ou seja, os valores de viscosidade apresentam uma grande variação (diminuem) com o aumento da

temperatura. Também pode se observar que o petróleo S é muito mais viscoso do que o petróleo R, que era de se esperar já que este petróleo tem menor grau API e maior massa molar, o que o torna mais pesado, assim como também tem maior porcentagem de resinas e asfaltenos, que são moléculas grandes constituídas de 3 ou mais anéis aromáticos com cadeia lateral alifática que formam agregados micelares.

#### **4.1.8. Densidade e massa específica**

A densidade define-se como a relação entre a massa e o volume de um corpo e mede o grau de concentração de massa em determinado volume. É uma das mais importantes propriedades que devem ser determinadas para as diferentes amostras de petróleo por ser um bom indicador da qualidade do óleo cru e por ser facilmente e precisamente medida (SANTOS, 2005).

A massa específica se define como a massa por unidade de volume do fluido, e é uma função de estado e para um componente puro seu valor depende tanto da temperatura quanto da pressão. Nos líquidos, a massa específica diminui com o aumento da temperatura, e a pressões moderadas, o efeito da pressão no valor da massa específica pode ser considerado desprezível (ZÚÑIGA, 2009).

Na indústria do petróleo a massa específica é reportada geralmente como a relação entre a massa específica do líquido a 60 °F (15,5 °C) e 1 atm. de pressão e a massa específica da água a esta mesma temperatura, densidade (60 °F/60 °F), mas também pode ser representada a massa específica como a densidade (20 °C/4 °C)

Os resultados obtidos de densidade para o petróleo S e o petróleo R são apresentados na Tabela 4.7 com uma incerteza de 0,0001 g/mL para temperaturas de 40 °C, 60 °C e 100 °C para o petróleo R e 40 °C, 60 °C e 82,2 °C para o petróleo S.

Na Tabela 4.7 pode-se observar que as amostras seguem a tendência esperada, quer dizer, os valores de densidades apresentam uma variação (diminuem) com o aumento da temperatura. Também pode se observar que o petróleo S é mais denso do que o petróleo R, o que era esperado,

já que este petróleo (petróleo S) possui um grau API menor, uma maior massa molar e uma maior viscosidade.

Tabela 4.7 - Densidades a diferentes temperaturas para os petróleos S e R.

<i>Petróleo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>1° determinação</i>	<i>2° determinação</i>	<i>3° determinação</i>	<i>Densidade, <math>\rho</math>, (g/cm<sup>3</sup>)</i>
S	40	0,9685	0,9687	0,9688	0,9687 ±0,002
S	60	0,9561	0,9562	0,9563	0,9562 ±0,001
S	82,2	0,9417	0,9422	0,9423	0,9421 ±0,003
R	40	0,9281	0,9281	0,9280	0,9281 ±0,001
R	60	0,9152	0,9153	0,9152	0,9152 ±0,001
R	100	0,8897	0,8893	0,8897	0,8896 ±0,002

Na Tabela 4.8 é apresentada a densidade (20 °C/4 °C) para os petróleos em estudo.

Tabela 4.8 - Densidades 20 °C/4 °C dos petróleo S e R.

<i>Petróleo</i>	<i>Densidade a 20 °C, <math>\rho</math>, (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Densidade, (20 °C/4 °C)</i>
S	0,9808	0,9808
R	0,9408,	0,9408

#### **4.1.9. Temperatura de ebulição e curvas de destilação**

Provavelmente, a temperatura de ebulição é a propriedade física mais importante na caracterização de petróleos crus e frações do petróleo, sendo normalmente usado para a estimativa de outras propriedades físicas (viscosidade, massa molar, fator de caracterização ou fator Watson, etc.) (ROJAS, 2009).

Os componentes puros têm um único valor para a temperatura de ebulição, mas nos petróleos a temperatura de ebulição depende da natureza dos seus compostos. A curva de destilação de um petróleo representa a temperatura de destilação em função do volume ou massa destilada e permite distinguir os tipos de petróleo (ROJAS, 2009).

O ensaio mais interessante e útil para a caracterização dos petróleos e suas frações é a curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV). A curva de destilação inicia-se no ponto correspondente à temperatura do petróleo quando condensa a primeira gota, isto é, a temperatura de ebulição do

componente mais leve. Esta temperatura é conhecida como ponto inicial de ebulição (PIE), enquanto o ponto de ebulição do componente mais pesado corresponde ao ponto final de ebulição (PFE). Tais curvas permitem uma melhor avaliação de petróleo bruto, já que elas fornecem informações sobre rendimento do petróleo no refino.

Devido à necessidade da refinaria de ter uma determinação rápida das distribuições de ponto de ebulição de óleos crus e as suas frações, foi desenvolvida a destilação simulada que oferece uma curva de pontos de ebulição preliminar. O método está baseado na relação linear aproximada que existe entre os pontos de ebulição de moléculas de hidrocarbonetos e as vezes que eluem em colunas apolares de cromatografia gasosa (CG) (SANTOS, 2005).

Neste trabalho foi utilizada a destilação simulada (SimDis) para obter a curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) preliminar para os petróleos S e R.

Como mencionado no Capítulo 3 é necessário a construção de uma curva de calibração, que relaciona pontos de ebulição e tempos de retenção de uma mistura de parafinas de cadeia normal com pontos de ebulição bem conhecidos. A curva de calibração utilizada nas análises do petróleo S e R antes da irradiação é apresentada na Figura 4.8.

Como dito anteriormente, uma informação importante que pode ser obtida a partir da destilação simulada é uma estimativa da curva de ponto de ebulição verdadeiro. Os petróleos são avaliados em termos comerciais e de processamento em função desta curva. A partir da curva de destilação do petróleo é possível estimar os rendimentos dos produtos, que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes em relação à operação do fracionamento do petróleo antes de ser processado. Na Figuras 4.9 são apresentadas as curvas PEV obtidas para os petróleos S e R a partir da destilação Simulada (curva PEV preliminar). Pode-se observar que o ponto inicial de ebulição (PIE) para o petróleo R é menor do que para o petróleo S, já que este petróleo é menos pesado do que o petróleo S.

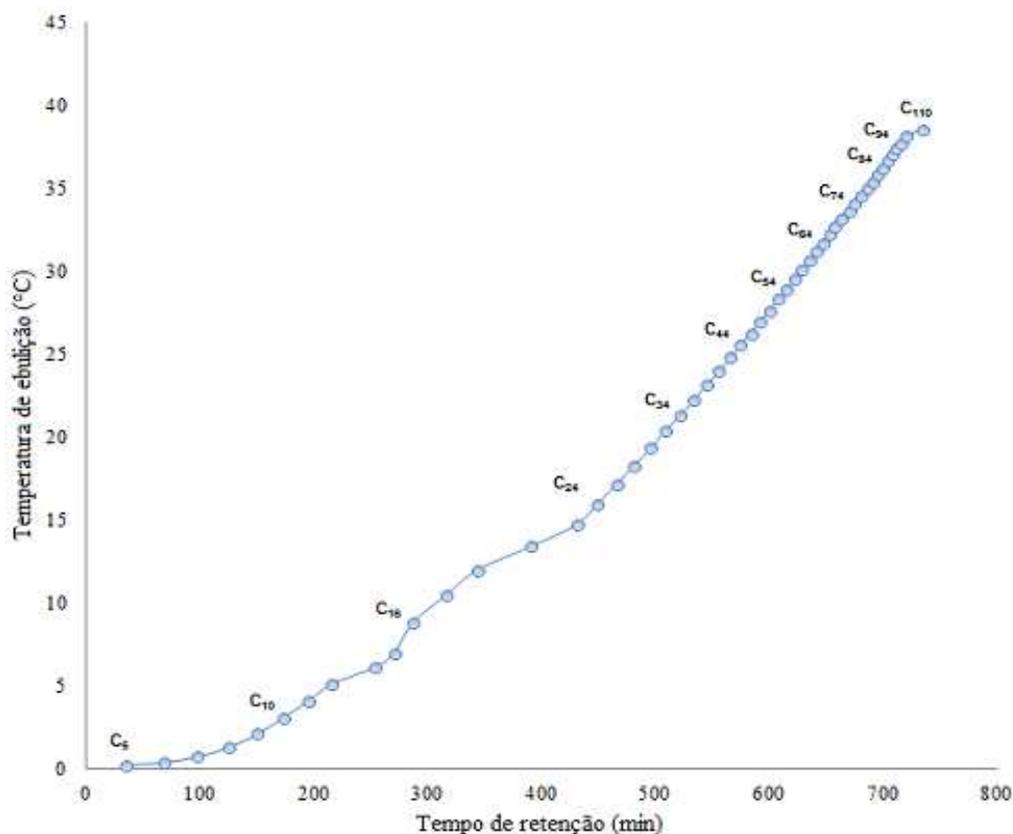


Figura 4.8 - Curva de calibração obtida por HT-SimDis GC.

A determinação da curva PEV está bem estabelecida para frações destiladas que alcançam a temperatura de vaporização de 565 °C, de acordo com as normas *American Society for Testing and Materials* - ASTM D2982 e D5236 (BODUSZYNSKI, 1994, PADLO, 1996, SATOU, 2000). O primeiro método, ASTM D2892, é satisfatório para a destilação abaixo de 400 °C. O segundo método, ASTM D5236, realizado a pressões reduzidas (50-0,1 mmHg) pode ser usado para evitar o craqueamento térmico, permitindo a destilação de componentes crus que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400 °C (BALLESTEROS, 2009).

O máximo de temperatura atmosférica equivalente atingida com o método ASTM D5236 é 565 °C. Entretanto, para valores de temperaturas maiores que 565 °C não existe, ainda, uma metodologia padrão estabelecida para a determinação da curva PEV. Sua caracterização é importante, pois, além do seu elevado volume (30 %), permite avaliar a possibilidade da recuperação máxima da fração pesada do petróleo, por diversas formas de operação: por

craqueamento; por usar condição operacional de destilado mais rigorosa visando recuperação máxima, ou mesmo a avaliação da possibilidade do seu uso para outras finalidades como asfalto ou matéria prima para lubrificantes (BALLESTEROS,2009).

## PEV

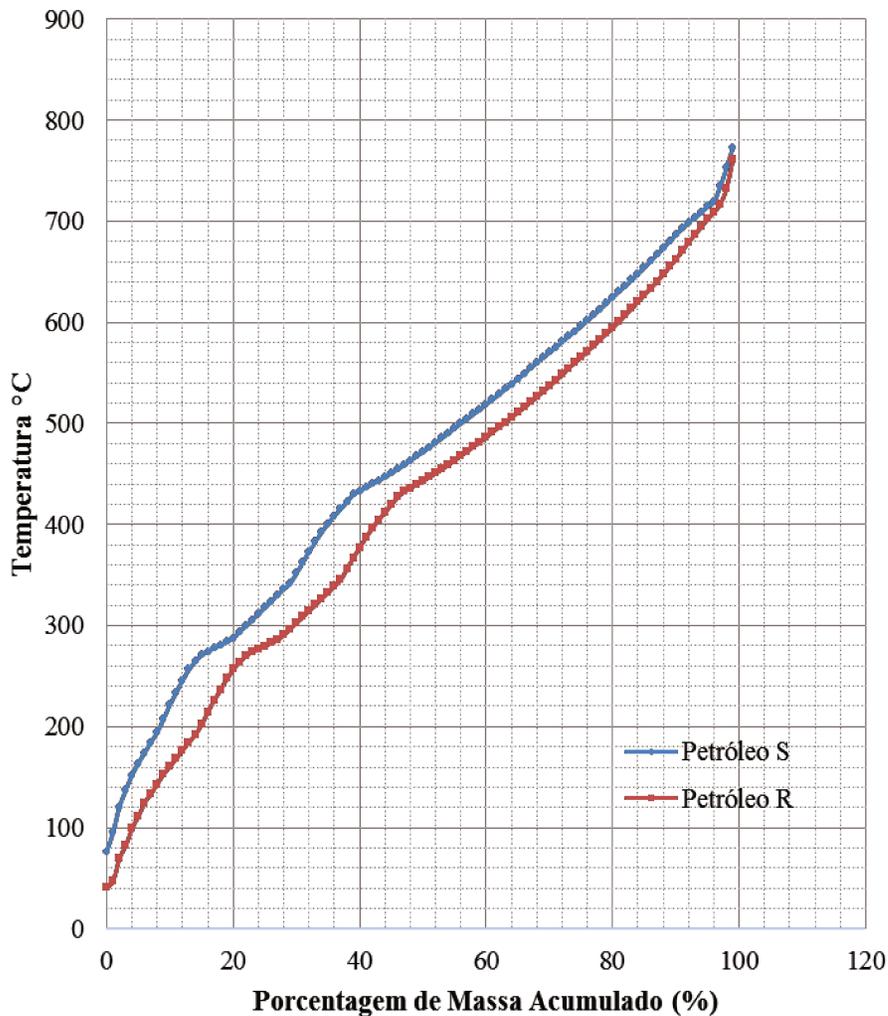


Figura 4.9 - Curva PEV dos petróleo S e R.

Na Tabela 4.9 é apresentada uma classificação das frações de petróleo segundo as faixas de ponto de ebulição feita por Altegel e Boduskinski (MADHUSUDAN, 1998). Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados obtidos para os dois petróleos estudados a partir desta classificação.

Tabela 4.9 – Classificação das frações segundo a faixa de ebulição.

<b>Fração</b>	<b>Ponto de Ebulição Verdadeiro (°C)</b>
Nafta leve	PIE-130
Nafta pesada	130-220
Gasóleo atmosférico	220-340
Gasóleo leve	340-450
Gasóleo pesado de resíduo de vácuo	450-540
Gasóleo ultra pesado	540-847
Resíduo difícil de destilar	>847

Tabela 4.10 – Distribuição dos PEV dos petróleos R e S segundo as faixas de ebulição.

<b>Ponto de Ebulição Verdadeiro (°C)</b>	<b>Petróleo R (%)</b>	<b>Petróleo S (%)</b>
PIE-130	6,60	2,58
130-220	9,89	7,30
220-340	19,71	18,77
340-450	15,63	16,13
450-540	18,72	19,45
540-PFE	29,46	35,77

Na Tabela 4.10 pode-se observar que o petróleo R diferencia-se do petróleo S, pois possui maior quantidade de hidrocarbonetos leves, na faixa da nafta leve. A porcentagem de nafta pesada e de gasóleo atmosférico é maior para o petróleo R do que para o S, mas o gasóleo leve, o gasóleo pesado de resíduos de vácuo e o gasóleo ultra pesado é maior no petróleo S. Estes resultados indicam que o petróleo S é um petróleo mais pesado do que o R, o que já que era conhecido pelo grau API que é de 12,3 e 18, respectivamente, apresentadas nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Também pode ser feita uma análise da porcentagem de números de carbono presentes no petróleo. Na Tabela 4.11 e na Figura 4.10 é apresentada a porcentagem dos hidrocarbonetos presentes nas amostras de petróleos analisadas e mais uma vez pode ser observado que o petróleo S é mais pesado do que o petróleo R.

Na Figura 4.10 pode-se observar que o petróleo R possui maior porcentagem de hidrocarbonetos  $C_5 - C_{20}$ . Por outro lado o petróleo S possui a faixa de  $C_{21} - C_{110}$  em maior abundância. Em ambos os petróleos observa-se a partir do hidrocarboneto  $C_{21}$  uma diminuição da porcentagem relativa.

Tabela 4.11 – Porcentagem dos hidrocarbonetos dos petróleos R e S.

Número de carbono	Petróleo R (%)	Petróleo S (%)
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	5,53	0,97
C <sub>11</sub> -C <sub>20</sub>	38,35	34,49
C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub>	27,61	29,89
C <sub>41</sub> -C <sub>60</sub>	13,81	16,20
C <sub>61</sub> -C <sub>80</sub>	8,28	10,29
C <sub>81</sub> -C <sub>110</sub>	6,41	8,15

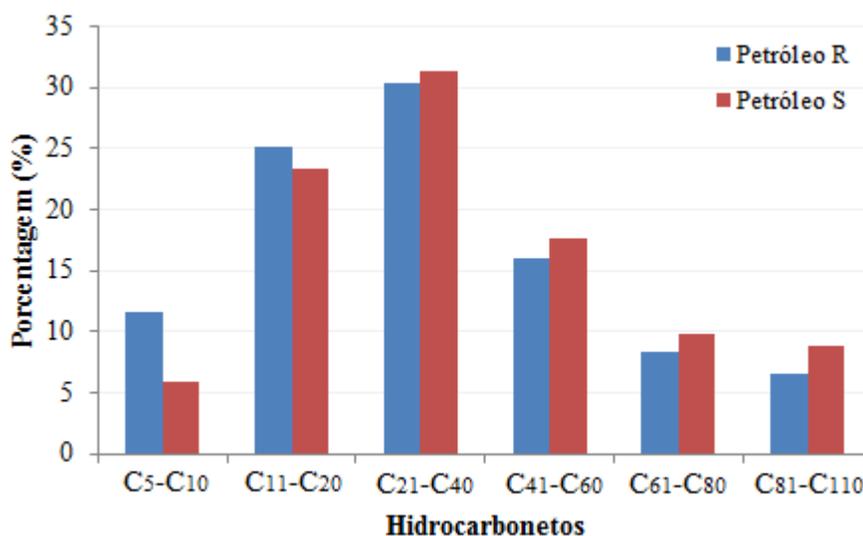


Figura 4.10 – Porcentagem de número de carbonos dos petróleos R e S.

Este tipo de análise é importante já que serve para avaliar os processos de conversão dos hidrocarbonetos e oferece informação para uma otimização dos processos.

#### 4.2. Análise dos constituintes do petróleo após a irradiação com o laser de CO<sub>2</sub>.

Como mencionado no Capítulo 3 a geração de íons foi feita por ionização química por meio de *electrospray* (ESI) para sua posterior detecção por espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS). Na técnica de *electrospray* as espécies do analito são ionizadas em solução e transferidas para a fase gasosa como entidades isoladas, geralmente na forma de moléculas protonadas ou cátions (modo positivo), ou ainda de moléculas desprotonadas ou ânions (modo negativo).

Foi feita inicialmente uma irradiação do petróleo S para uma posterior análise por ESI-FT-ICR MS para uma familiarização com a técnica e com os gráficos dos resultados com uma

potência de 30 W, uma velocidade de varredura de 21,7 m/s e 4 número de irradiações em uma varredura quadrada de 12 x 12 mm.

Nas Figuras 4.11 a 4.14 são apresentados os resultados para o modo positivo e o modo negativo respectivamente com resultados apresentados na forma de histogramas que retratam a distribuição da intensidade relativa das classes de compostos identificados e nos diagramas de número de carbono versus DBE, que sumarizam os componentes de um determinado DBE em função do grau de alquilação.

Comparando a amostra de petróleo com a amostra irradiada na análise por ESI (+), Figura 4.11, observa-se que foram identificados compostos das classes N e N<sub>2</sub>, mas não existe uma mudança significativa na quantidade relativa destas classes. Verificando-se a distribuição das séries homólogas destas classes (representadas pelo número de carbono e DBE de cada classe) nota-se que as distribuições são muito parecidas, mas observa-se uma diminuição nos compostos de maiores DBE e na classe N<sub>2</sub> observa-se uma diminuição nos compostos de maior número de carbono.

Nas Figuras 4.12 à 4.14 tem-se a comparação no modo negativo (que revela outras classes de compostos polares). No modo negativo foram identificados compostos de N, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, e S. Nos dois gráficos superiores da Figura 4.12 pode-se observar que a classe N e a classe O<sub>2</sub>, que corresponde aos ácidos carboxílicos, apresentaram uma diminuição da sua intensidade, já as classes NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e O<sub>4</sub> apresentaram um aumento da intensidade, e a classe SO<sub>2</sub> desapareceu após irradiação. Nos gráficos de número de carbono por DBE para cada classe isso fica mais evidente. Pode-se observar que a distribuição da classe N foi reduzida tanto em termos de números de carbonos quanto de DBE. Já a classe NO<sub>2</sub> sofreu alteração em termos do DBE, e é possível visualizar que os compostos de DBE maiores diminuíram, mas existem mais compostos de maior número de carbono. Na classe O<sub>2</sub> que corresponde aos ácidos carboxílicos é possível visualizar que os compostos de DBE maior e menor diminuíram ao mesmo tempo que os compostos de maior número de carbono. A classe SO<sub>2</sub> foi removida. As classes O<sub>3</sub> e O<sub>4</sub> aumentaram um pouco de intensidade e distribuição, é possível visualizar compostos com menores DBE e maiores número de carbono. A classe S também sofreu alteração após a

irradiação diminuindo em termos do DBE (os compostos de maior abundancia relativa) e do número de carbono.

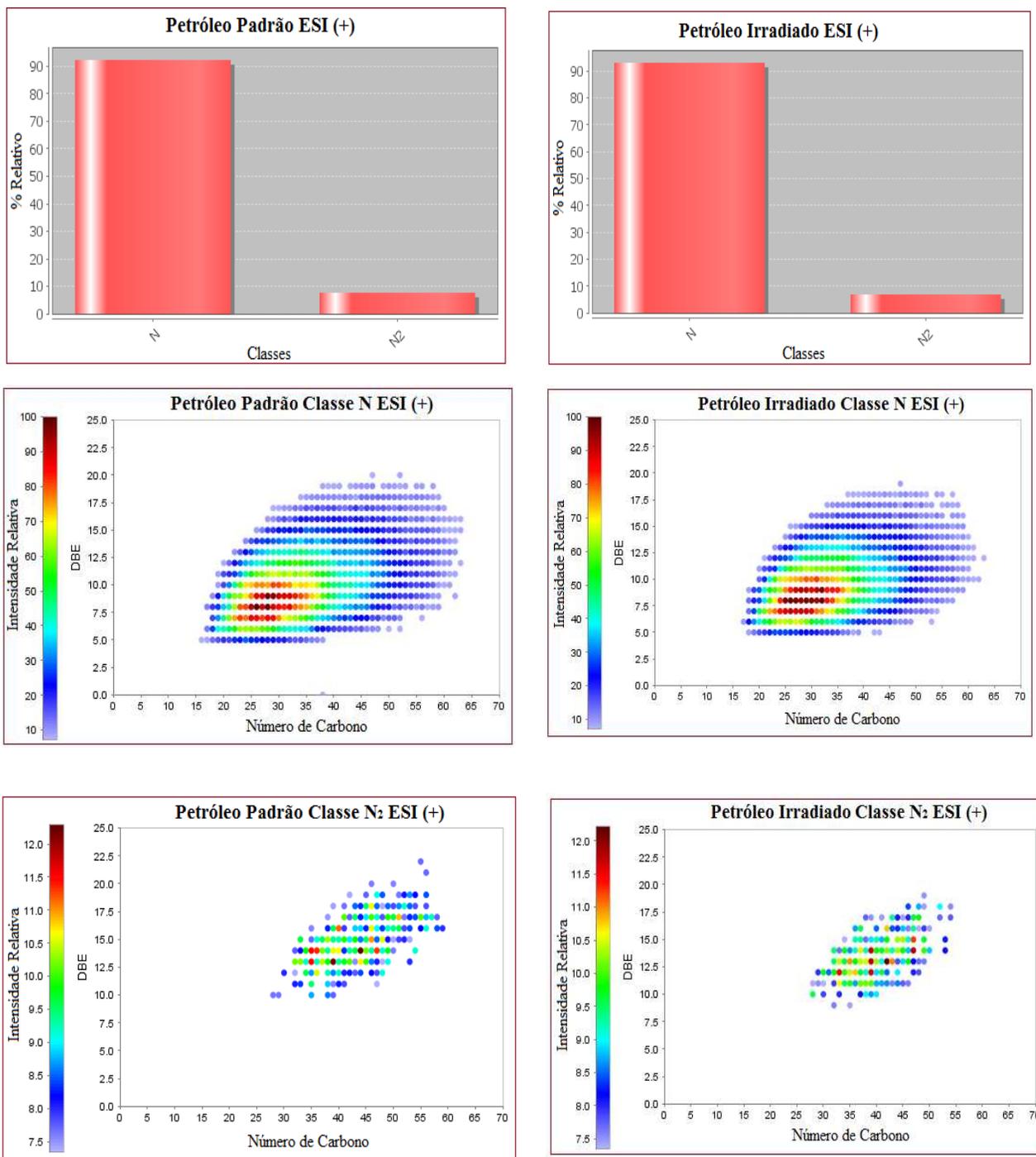


Figura 4.11 - Resultados para o modo positivo por ESI FT-ICR MS.

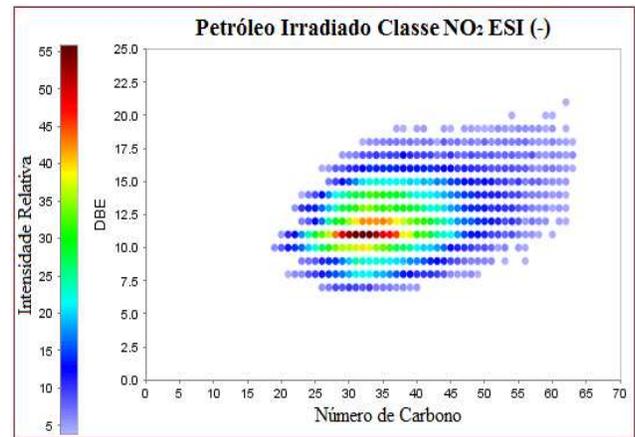
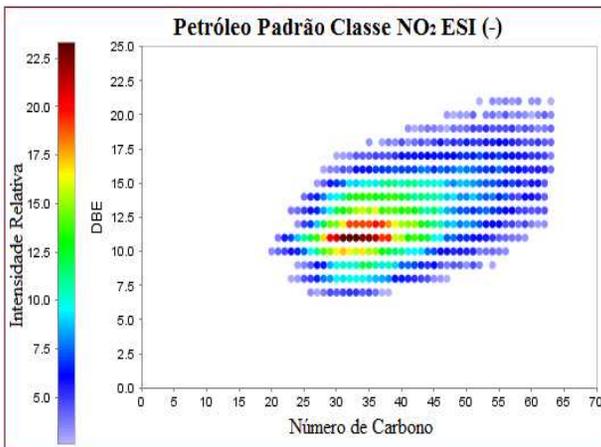
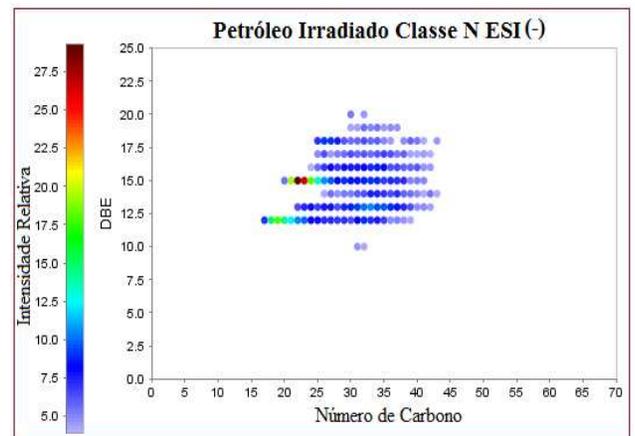
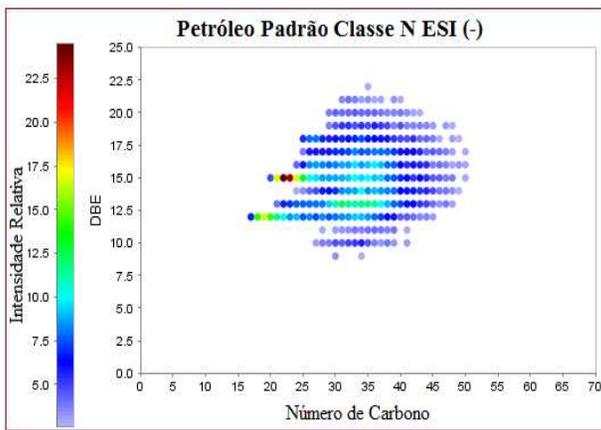
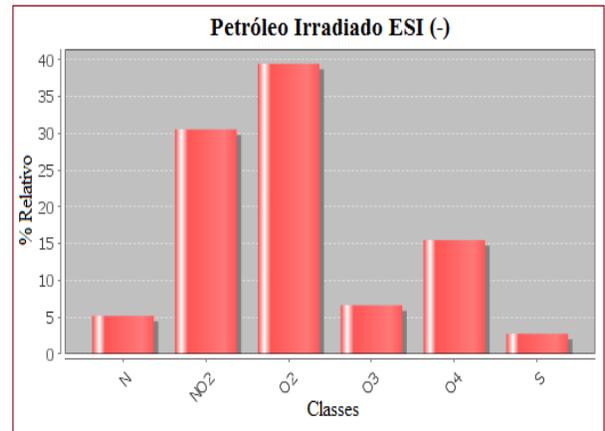
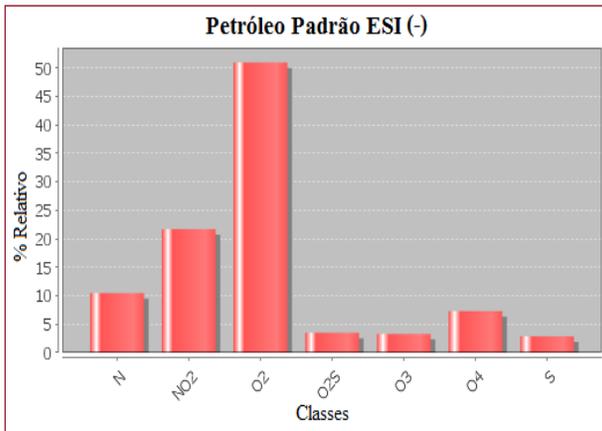


Figura 4.12 - Resultados para o modo negativo por ESI FT-ICR MS parte A.

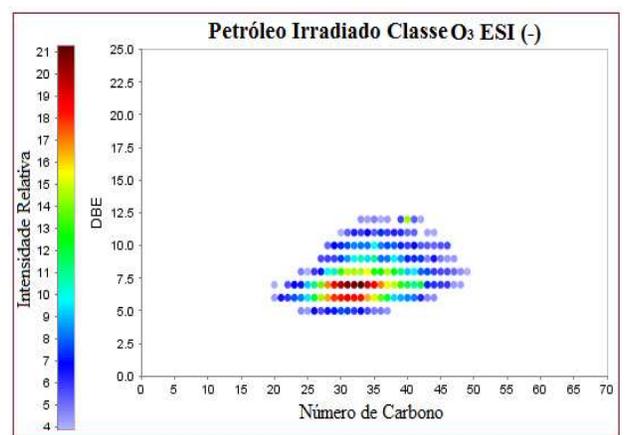
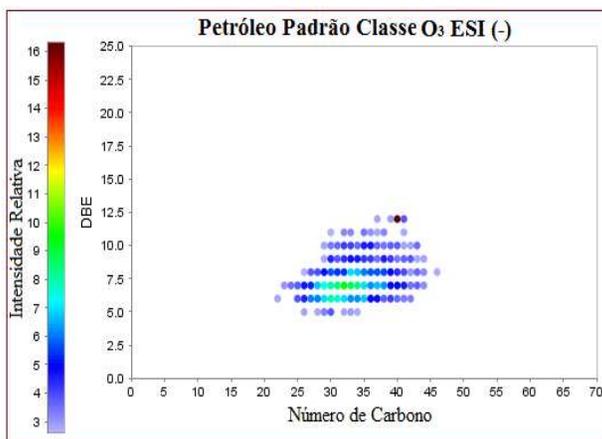
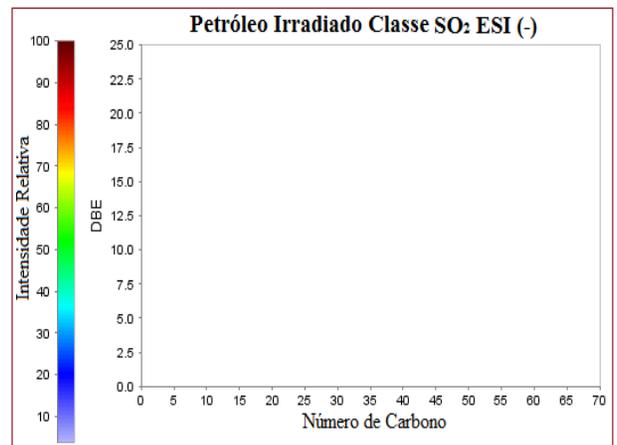
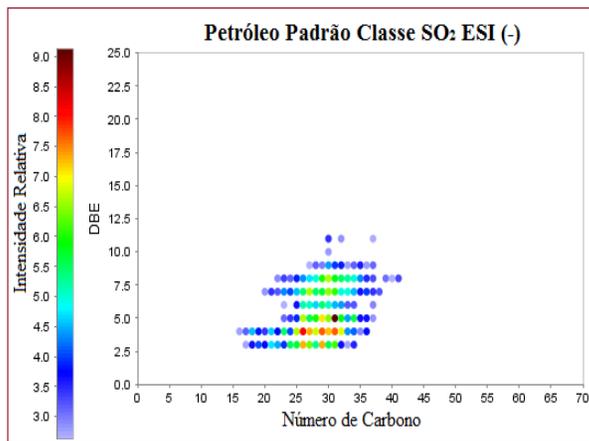
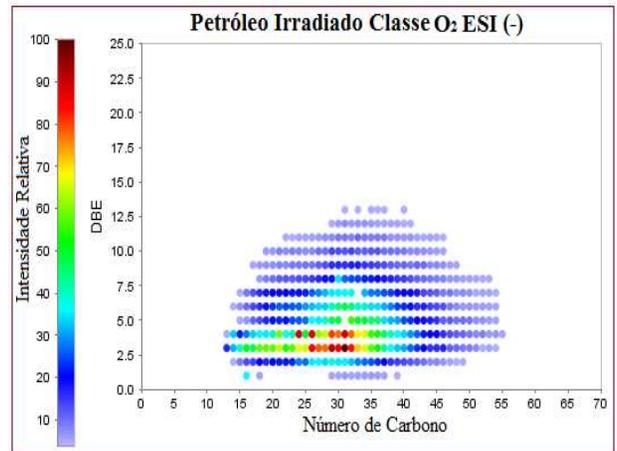
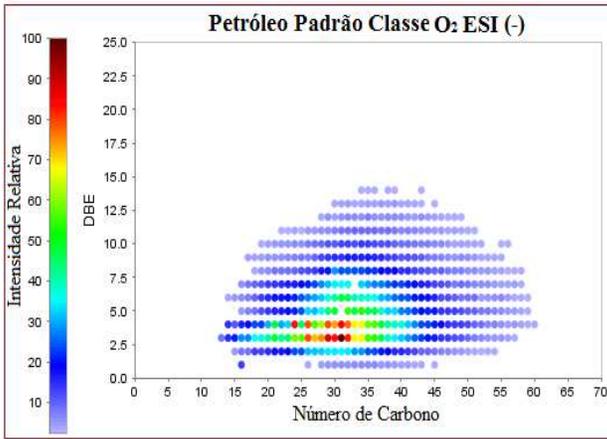


Figura 4.13 - Resultados para o modo negativo por ESI FT-ICR MS parte B.

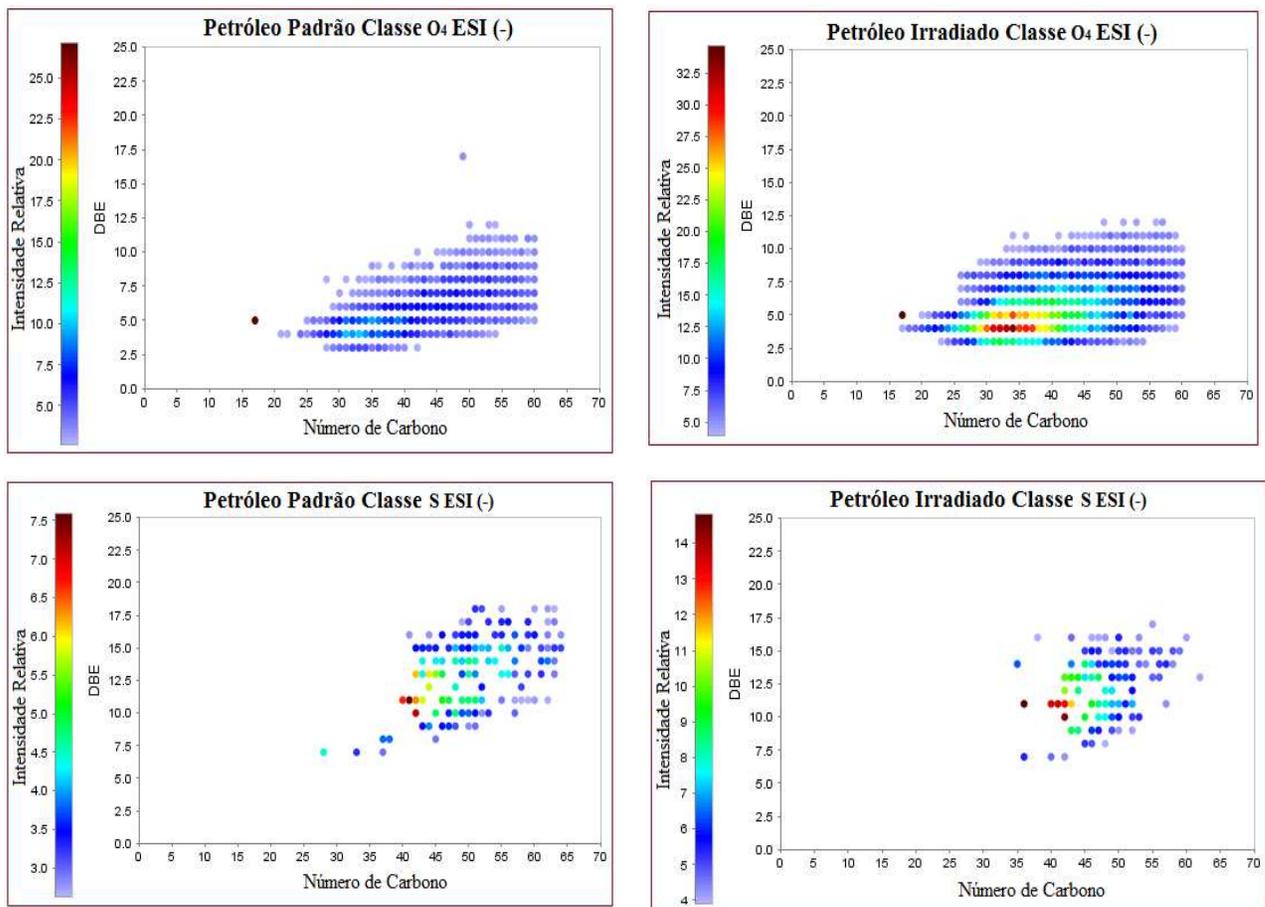


Figura 4.14 - Resultados para o modo negativo por ESI FT-ICR MS parte C.

Depois desta primeira análise foi feito o planejamento de experimentos apresentado na Tabela 3.18 e foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 4.12 e 4.13 e nas Figuras 4.15 e 4.16. Na Tabela 4.13 é apresentada a variação da intensidade relativa dos compostos de enxofre e ácidos para cada um dos ensaios realizados.

Tabela 4.12 – Intensidade relativa das classe de compostos identificados por ESI(-)FT-ICR MS para o petróleo S.

Classes	Controle	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9
O <sub>2</sub>	51,3	43,5	38,7	46,3	48,6	39,3	43,3	30,1	48	43,2
O <sub>3</sub>	3	4,1	5,7	4,3	4,3	6	5	7,3	4,3	5,3
O <sub>4</sub>	7,1	10,1	14	9	9,9	14,7	11,4	18,8	9,3	12,5
N	10,3	10,5	6,6	10,2	8,3	5,4	7,9	4,9	8,1	6,1
NO <sub>2</sub>	21,7	24,3	26,9	23,8	22,9	27,1	25,6	29,7	24,1	26
S	6,6	7,5	8,1	6,4	6	7,5	6,8	9,2	6,2	6,9

Tabela 4.13 – Variação da intensidade relativa das classe de compostos identificados por ESI(-)FT-ICR MS para o petróleo S.

Classes	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9
O <sub>2</sub>	43,5	38,7	46,3	48,6	39,3	43,3	30,1	48	43,2
O <sub>2</sub> depois da irradiação	-15.2%	-24.6%	-9.7%	-5.3%	-23.4%	-15.6%	-41.3%	-6.4%	-15.8%
S	7,5	8,1	6,4	6	7,5	6,8	9,2	6,2	6,9
S depois da irradiação	13.6%	22.7%	-3.0%	-9.1%	13.6%	3.0%	39.4%	-6.1%	4.5%

A análise dos resultados permite observar que existe uma variação entre o controle, que é o petróleo antes da irradiação e cada um dos ensaios. Também se pode observar que para o caso dos ácidos carboxílicos (O<sub>2</sub>) todos os ensaios apresentaram uma diminuição na intensidade relativa, sendo esta menor nos ensaios 2 e 7 que possui maior potência, menor velocidade e menor número de irradiações e menor potência, maior velocidade e maior número de irradiações, respectivamente.

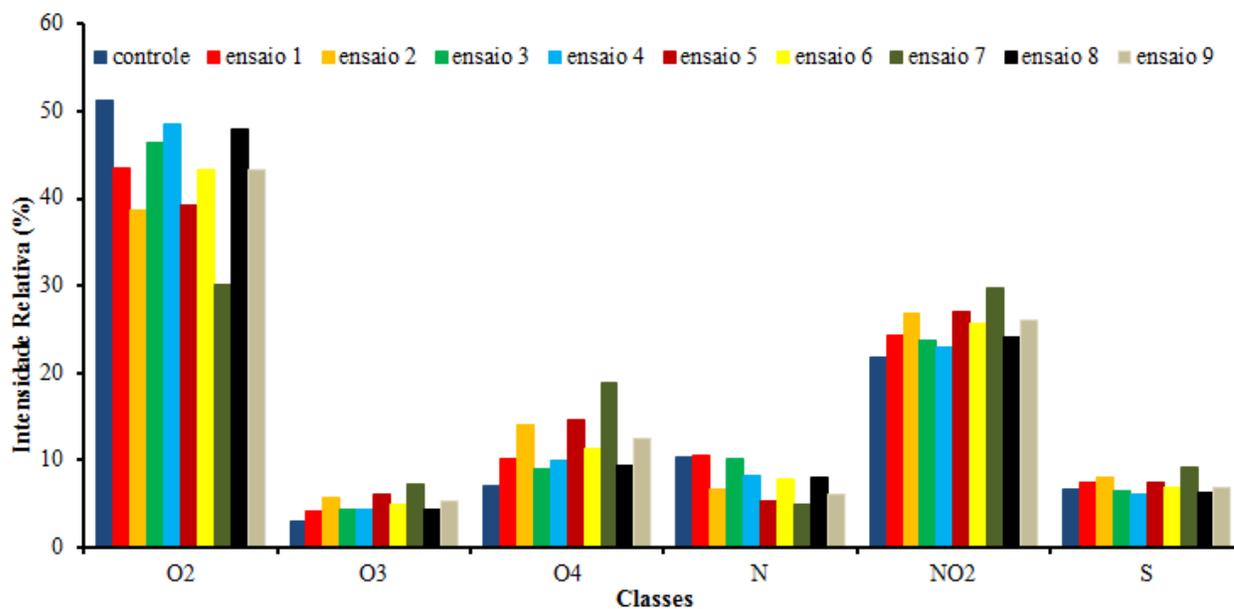


Figura 4.15 – Distribuição da intensidade relativa das classes de compostos identificados por ESI(-)FT-ICR MS para o petróleo S.

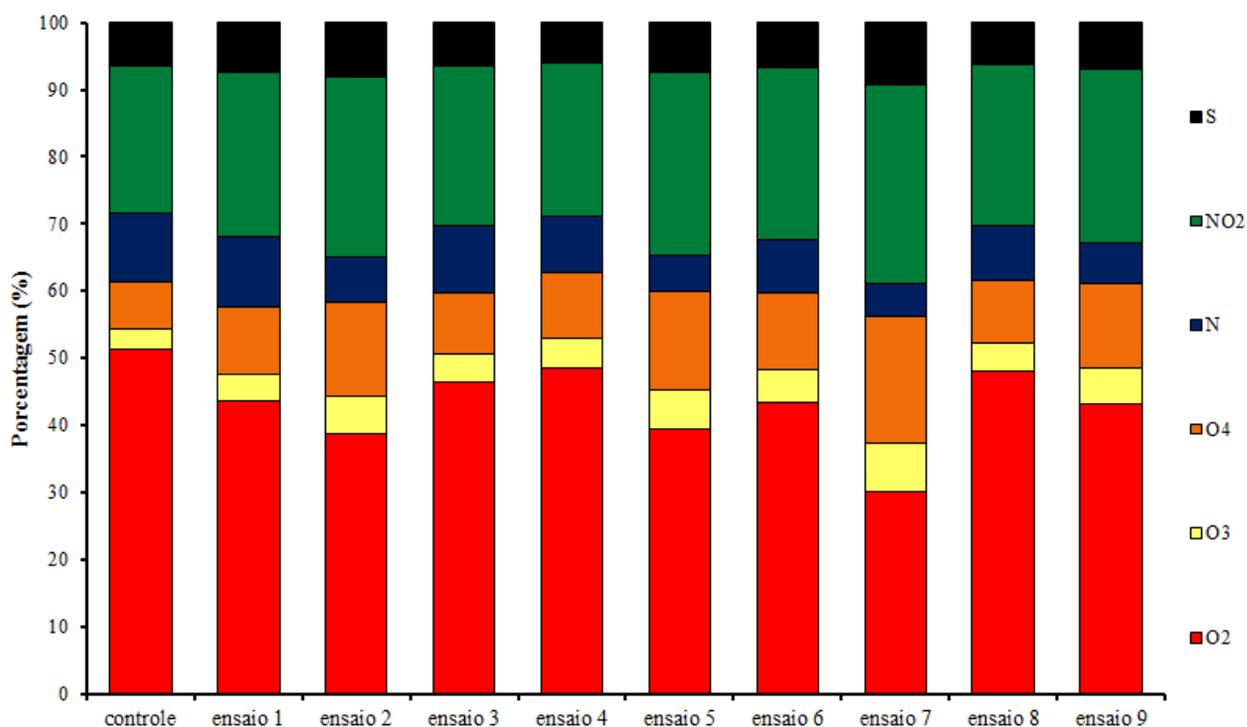


Figura 4.16 – Porcentagem relativas das classes de compostos identificados por ESI(-)FT-ICR MS para o petróleo S.

Já no caso dos compostos da classe S, os resultados foram diversos. Para os ensaios 1, 2, 5, 7 e 9 observa-se um aumento na intensidade relativa desta classe, mas para os ensaios 3, 4 e 8 observa-se uma diminuição na intensidade relativa, sendo menor no ensaio 4 que possui maior potência, maior velocidade e menor número de irradiações. Para uma melhor análise desses compostos nas Figuras 4.17 e 4.18 são apresentados os diagramas de número de carbono *versus* DBE para os compostos da classe S identificados por ESI(-) FT-ICR MS.

Apesar da ionização de compostos sulfurados nos petróleos por ESI ser ineficiente devido à supressão iônica por outras classes de compostos existente, foram apresentados os diagramas de número de carbono *versus* DBE para os compostos da classe S. A baixa eficiência de ionização destes compostos por ESI pode ser explicada também devido a que os compostos sulfurados não são suficiente ácidos ou básicos (PURCELL, 2007 e VAZ, 2011).

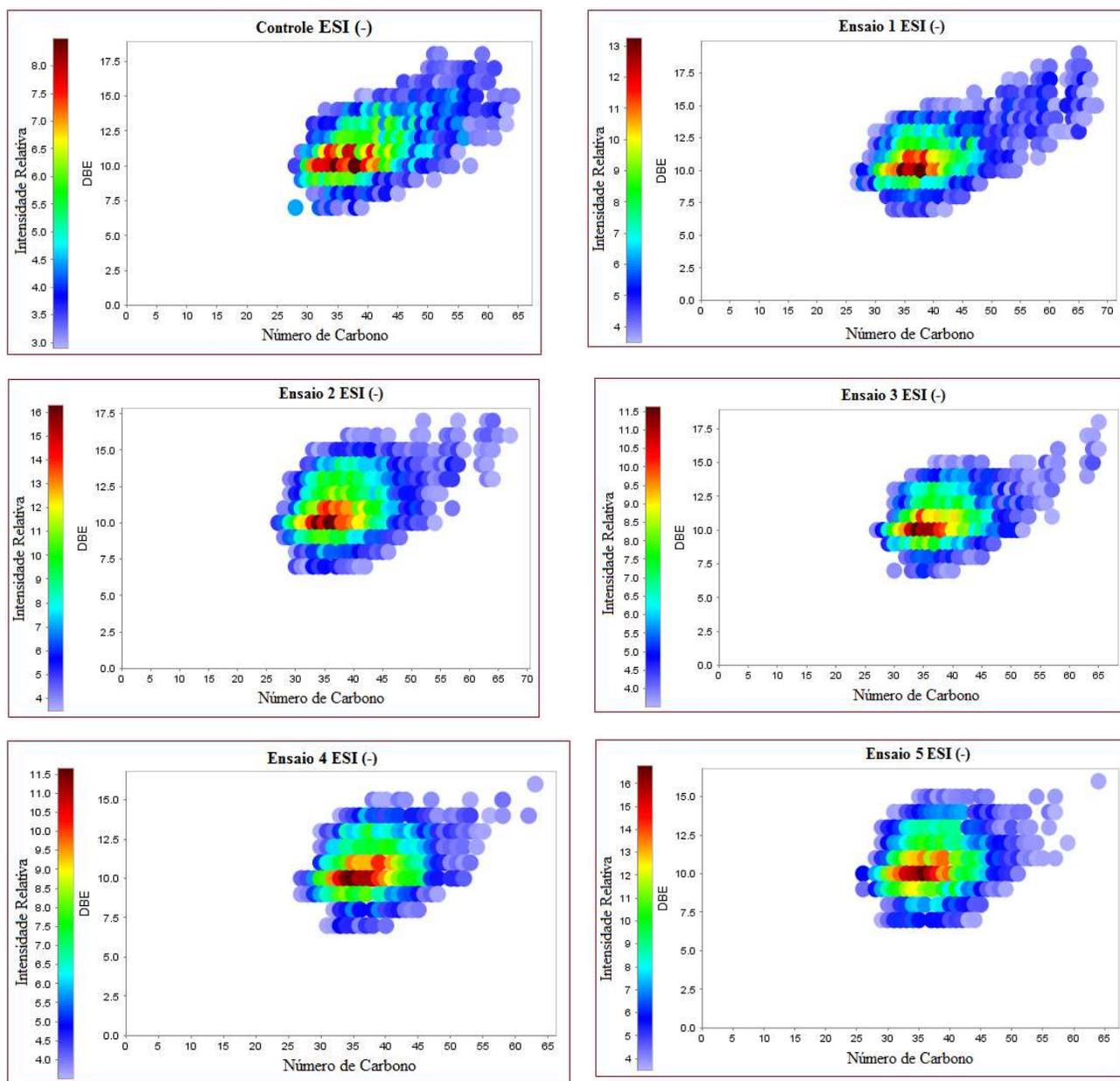


Figura 4.17 – Diagramas de número de carbono *versus* DBE para os compostos da classe S identificados por ESI (-) FT-ICR MS para o controle, e os ensaios 1, 2, 3, 4 e 5.

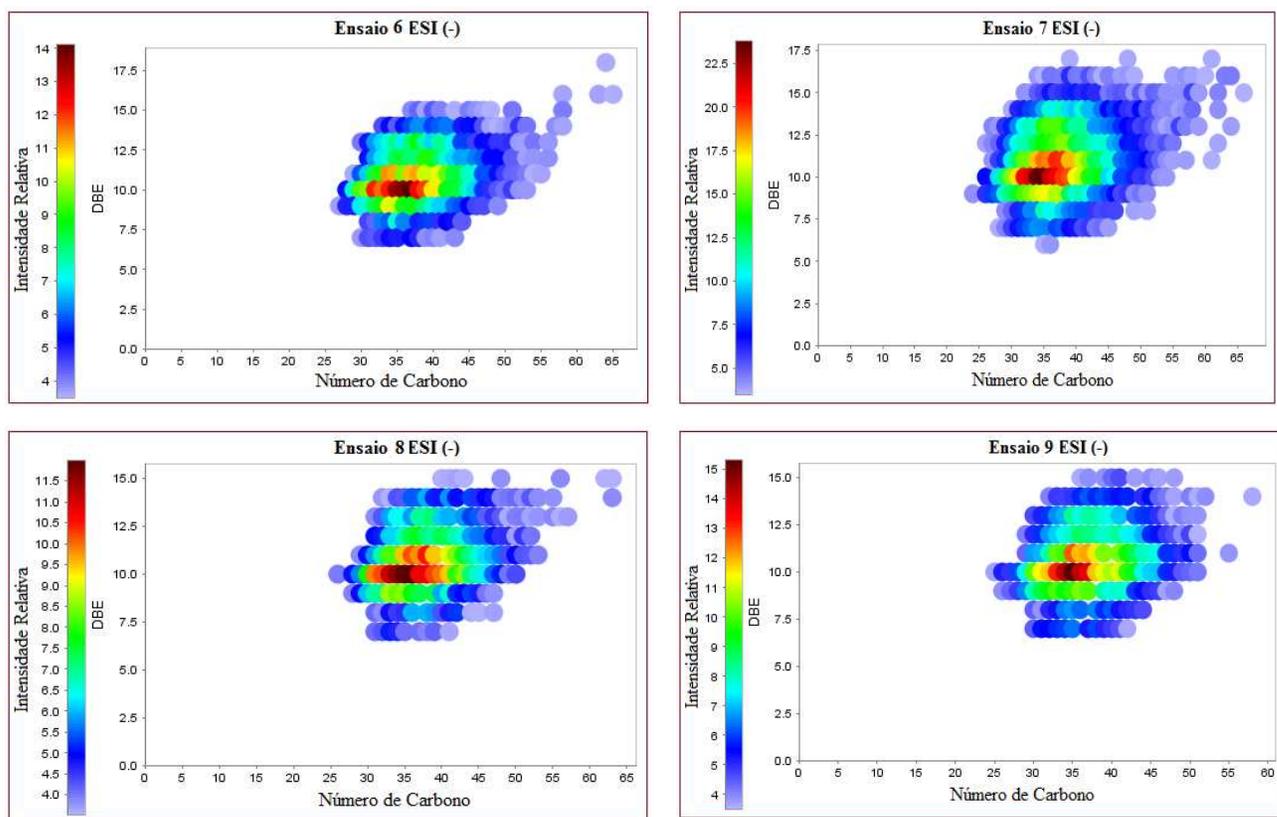


Figura 4.18 – Diagramas de número de carbono *versus* DBE para os compostos da classe S identificados por ESI (-) FT-ICR MS para os ensaios 6, 7, 8 e 9.

Nos diagramas da Figura 4.17 nota-se que existem variações para cada um dos ensaios. No ensaio 1 nota-se uma diminuição dos compostos com valores de DBE 15-17 como também uma diminuição da intensidade dos compostos com valores de DBE 10-14. Em relação ao grau de alquilação destes compostos, observa-se a formação de compostos com elevado número de carbono 60-70 e maior DBE.

No ensaio 2 nota-se uma diminuição da intensidade dos compostos com valores de DBE 10, mas um aumento em aqueles de DBE 11-15. Ao mesmo tempo observa-se uma diminuição dos compostos com elevado número de carbono 55-10 e DBE 10-17. Já no ensaio 3 nota-se uma maior diminuição dos compostos de DBE maiores (15-17) e compostos com elevado número de carbono. Não são observados compostos com número de carbono de 61-63, mas observa-se um maior número de compostos com número de carbono de 65. A intensidade dos compostos de DBE 10-15 diminuiu.

No ensaio 4 nota-se uma diminuição dos compostos de maior número de carbono e maior número de DEB (15-17). Observa-se também uma diminuição generalizada da intensidade relativa de todos os compostos. No ensaio 5 observa-se o mesmo comportamento do ensaio 4, mas a faixa de compostos de número de carbono de 40-50 é maior. No ensaio 6, Figura 4.18, também existe uma diminuição dos compostos de maiores DBE (15-17) e de compostos de maior número de carbono e uma diminuição da intensidade relativa de todos os compostos.

No ensaio 7 observa-se um aumento dos compostos de maior DEB (15-17) e número de carbono de 33-45, mas uma diminuição dos compostos de maior número de carbono 55-60 e DBE 11-17. Em geral a intensidade relativa dos compostos diminuiu.

No ensaio 8 observa-se uma diminuição da intensidade de todos os compostos. Os compostos de DBE maior do que 15 não foram observados. Assim mesmo diminuiu a quantidade de compostos de elevado número de carbono 50-65 e DEB 8-15.

No último ensaio, ensaio 9, tal como no ensaio 8, não foram observados compostos de DEB maior do que 15 e nota-se uma diminuição dos compostos de número de carbono de 45-60. Os compostos de maior número de carbono, maiores de 60, não foram observados; notam-se compostos com até 57 átomos de carbono.

Os compostos com maior intensidade relativa para todas as amostras são aqueles que apresentam DBE 10-11 e número de carbono de 30-42.

#### **4.2.1. Análise estatística**

Tomando como resposta os compostos de  $O_2$  (que representam os ácidos carboxílicos), os resultados dos efeitos principais e de suas interações são apresentados na Tabela 4.14. Um efeito é significativo quando os limites do intervalo de confiança apresentam sinais iguais e quando ambos os intervalos de confiança apresentam sinais opostos, há probabilidade de que o verdadeiro valor do efeito seja zero, e assim, não há evidência suficiente para manter este fator no modelo, sendo este fator não significativo. Na Tabela 4. 14 os dados em vermelho representam os fatores significativos.

Tabela 4.14 – Tabela dos efeitos para os compostos de O<sub>2</sub>.

	Efeito	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim. de confiança -90%	Lim. de confiança +90%
Média	42,45	0,75	56,77	0,00	40,26	44,63
Potência (1)	5,00	1,57	3,19	0,09	0,43	9,57
Velocidade de Varredura (2)	1,63	1,50	1,08	0,39	-2,76	6,02
Número de irradiações (3)	-4,25	1,57	-2,71	0,11	-8,82	0,32
1 e 2	5,11	1,57	3,26	0,08	0,54	9,68
1 e 3	6,05	1,57	3,85	0,06	1,46	10,64
2 e 3	-4,16	1,57	-2,66	0,12	-8,73	0,41

Outro método para a análise dos fatores significativos em um modelo é o gráfico pareto, Figura 4.19. Neste gráfico o limite de significância foi de 90% e é determinado pela linha vertical pontilhada. Toda variável independente (representada por uma barra) que esteja à direita da linha pontilhada influencia significativamente a variável resposta. Assim, a potência do laser, a interação entre a potência e velocidade de varredura e a interação entre a potência e o número de irradiações têm uma influência significativa na intensidade relativa dos compostos de O<sub>2</sub>.

Além disso, é preciso fazer uma análise das variâncias dos resultados para garantir a validade do modelo. Na Tabela 4.15, encontra-se a análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial. A significância estatística do modelo é calculada pelo teste F, onde o  $F_{\text{calculado}}$  é igual à razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo comparado com um  $F_{\text{tabelado}}$  que depende do número de graus de liberdade destes dois valores. Assim o  $F_{\text{calculado}}$  para nosso modelo foi de 87,91 e o  $F_{\text{tabelado}}$  foi de 19,33.

Tabela 4.15 – Tabela dos efeitos para os compostos de O<sub>2</sub>.

	Soma Quadrática (SQ)	Nº graus de liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão	26123,95	6	4353,83
Resíduo	99,05	2	49,53
Total	26222,00	8	

Estatisticamente, a razão entre as médias quadráticas tem que ser maior do que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , logo é válido o modelo inicial produzido pelo planejamento.

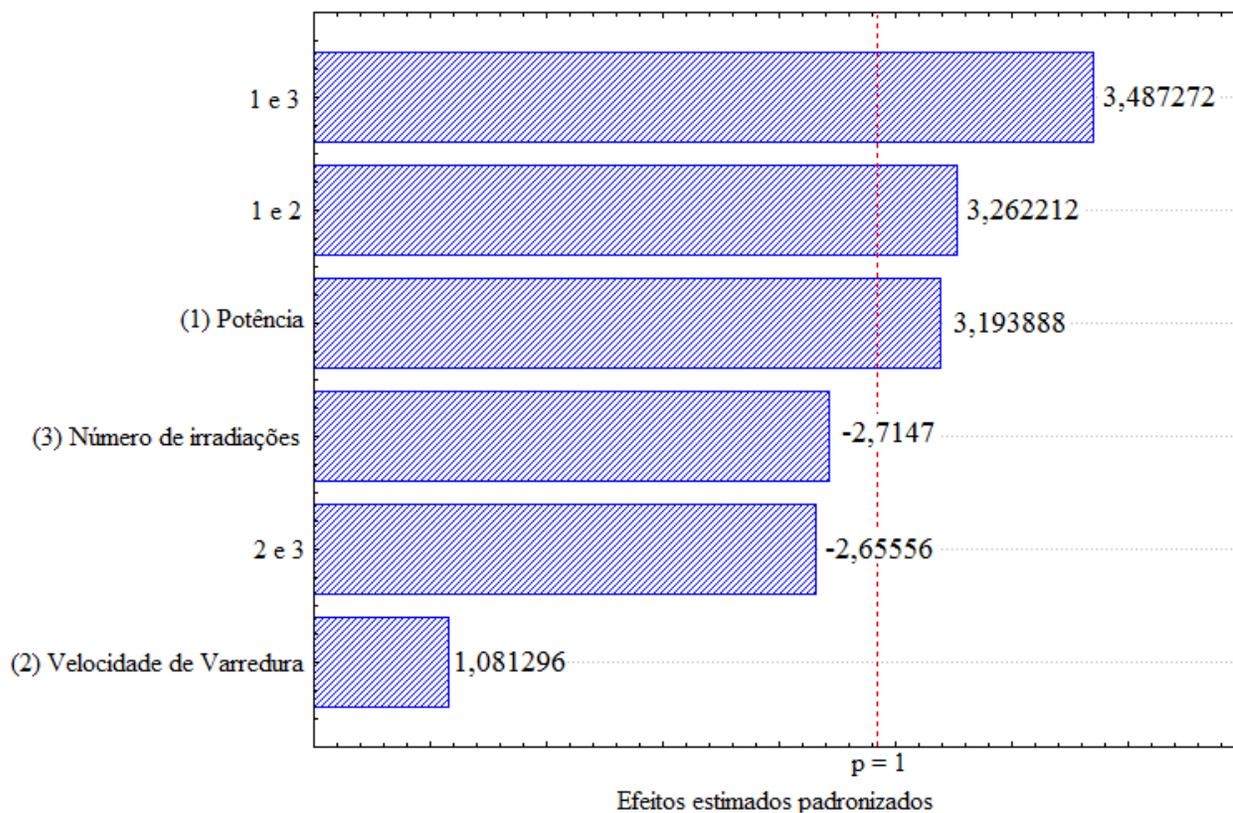


Figura 4.19 – Gráfico Pareto das variáveis independentes estudadas para os compostos de  $O_2$ .

Para uma melhor análise foram feitas as superfícies de resposta obtidas do planejamento de experimentos, Figura 4.20. Esta metodologia de superfícies de resposta é uma técnica de otimização composta por duas etapas, modelagem e deslocamento, que são repetidas quantas vezes for necessário com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos a respostas obtidas com planejamentos fatoriais, e com estes modelos é possível traçar as superfícies de resposta.

Por limitações do equipamento de análise, neste trabalho só foi feita a modelagem da superfície de resposta e não o deslocamento. A superfícies de resposta foram obtidas com um intervalo de confiança de  $\pm 90\%$  de probabilidade e com porcentagem de variação explicada do 99,62%.

Na Figura 4.20 a cor verde representa os valores mínimos, assim, para o caso de maior número de irradiações (+1) pode-se observar que se obtém um mínimo de porcentagem de componentes ácidos quando se trabalha com menores potências, mas maiores velocidades. Quando o número de irradiações é menor (-1), são obtidos mínimos porcentagem de componentes ácidos com maiores potências e menores velocidades para assim obter um tempo de interação entre o laser e o petróleo similar. O comportamento é o mesmo para os outros casos, sendo que, quando a velocidade é a máxima da nossa faixa de estudo, é recomendável trabalhar com menores potências, mas com maior número de irradiações, e se a velocidade for a mínima, deve-se trabalhar com potências grandes e baixo número de irradiações ou com potências baixas e altos números de irradiações. E finalmente quando a potência for a máxima da nossa faixa de estudo, recomenda-se trabalhar com menor número de irradiações e menores velocidades e quando a potência for a mínima, com maior número de irradiações e maiores velocidades.

No que se refere aos pontos centrais, pode se observar que quando a potência encontra-se no ponto central a região de cor verde é maior, e o menor número de componentes ácidos é encontrado com maior número de irradiações e velocidade mais altas.

Uma melhor análise dos resultados pode ser feita com a realização de um planejamento em estrela, acrescentando quatro pontos ao planejamento inicialmente proposto, e assim pode se obter uma melhor modelagem do processo para a realização das superfícies de resposta.

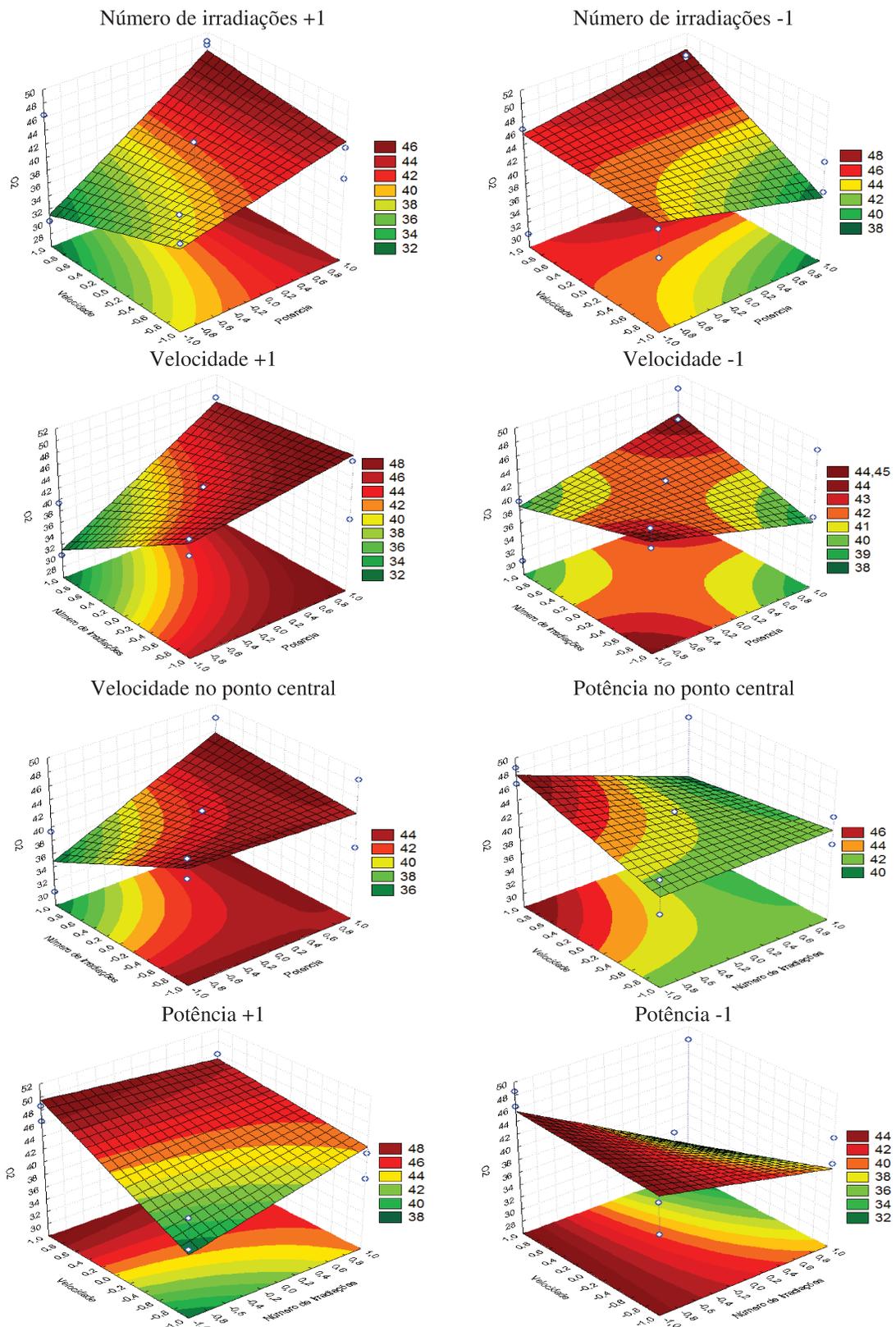


Figura 4.20 – Superfícies de resposta para o planejamento  $2^3$



## CAPÍTULO 5. ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DOS CORTES E RESÍDUOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR.

Neste capítulo, é apresentada a caracterização das propriedades termo-físicas dos cortes e resíduos da destilação molecular. Dentre as caracterizações encontram-se: a análise elementar, a determinação da temperatura inicial de aparecimento de parafinas, a temperatura de desaparecimento de parafinas, a curva de precipitação e a quantidade total de parafinas, a temperatura de transição vítrea, a distribuição de *n*-parafinas, a análise da estabilidade térmica, dos grupos funcionais (de hidrocarbonetos poliaromáticos) e as informações das estruturas moleculares dos cortes e resíduos obtidos da destilação molecular. Estas caracterizações são apresentadas pela sua importância na garantia de escoamento, no conhecimento geral das correntes e para possíveis aplicações na prevenção de problemas futuros.

### 5.1. Análise Elementar

Na Tabela 5.1 é apresentada a análise elementar das correntes dos cortes e resíduos analisados e da alimentação (resíduo 400 °C+). Os resultados da análise elementar foram os característicos das frações e resíduos dos petróleos pesados (ZÚÑIGA, 2009)

Tabela 5.1 – Análise elementar dos cortes e resíduos da destilação molecular.

AMOSTRA	% C		% H		% N		% S		H/C	
	<i>média</i>	<i>SD</i>								
Alimentação	84.63	0.78	17.90	0.21	1.10	0.07	1.19	0.12	2.52	0.02
Corte 400-523 °C	86.21	0.80	15.02	0.11	0.88	0.03	0.84	0.02	2.08	0.02
Corte 400-549 °C	85.04	1.80	14.96	0.32	0.80	0.13	1.05	0.25	2.10	0.04
Corte 400-662 °C	85.44	0.42	14.72	0.51	0.92	0.21	0.96	0.09	2.05	0.06
Resíduo 523 °C+	85.23	0.20	12.79	0.30	1.38	0.31	1.28	0.08	1.79	0.05
Resíduo 549 °C+	85.91	0.22	13.19	0.27	1.26	0.14	1.16	0.03	1.83	0.03
Resíduo 662 °C+	86.04	0.02	13.15	0.12	1.30	0.01	1.08	0.01	1.82	0.02

Na Tabela 5.1 pode-se observar que o componente que apresenta maior porcentagem é o carbono. A presença de nitrogênio e enxofre é baixa quando comparada com os outros elementos,

no entanto, estas quantidades são significativas. Observa-se que estas quantidades são maiores nos resíduos do que nos cortes por estes resíduos serem constituídos dos componentes mais pesados.

A razão H/C para os cortes é maior do que para os resíduos o que quer dizer que os resíduos possuem mais aromáticos do que os cortes o que reflete a eficiente separação da destilação molecular concentrando os componentes mais pesados nos resíduos da destilação. Os valores para os cortes foram de  $\pm 2,08$  e para os resíduos foi de  $\pm 1,81$ .

## 5.2. Determinação da WAT e WDT

Dois dos parâmetros mais utilizados para caracterizar o comportamento dos petróleos ou frações de petróleo expostos a ambientes frios é o ponto inicial de aparecimento de parafinas (WAT) e o ponto de fluidez. A WAT e a WDT pode ser determinada a partir do DSC como mencionado no Capítulo 3, e estas temperaturas geralmente não coincidem devido a efeitos cinéticos e de formação de cristais durante o resfriamento. A WAT é determinada a partir da curva de resfriamento e a WDT da curva de aquecimento. O conhecimento da WAT é importante já que é um dos principais parâmetros indicadores do potencial de um petróleo para formar depósitos.

Nas Figuras 5.1 à 5.3 são apresentados os termogramas obtidos na determinação das WAT e a WDT para a alimentação (resíduo 400 °C+) e para cada um dos cortes e resíduos analisados.

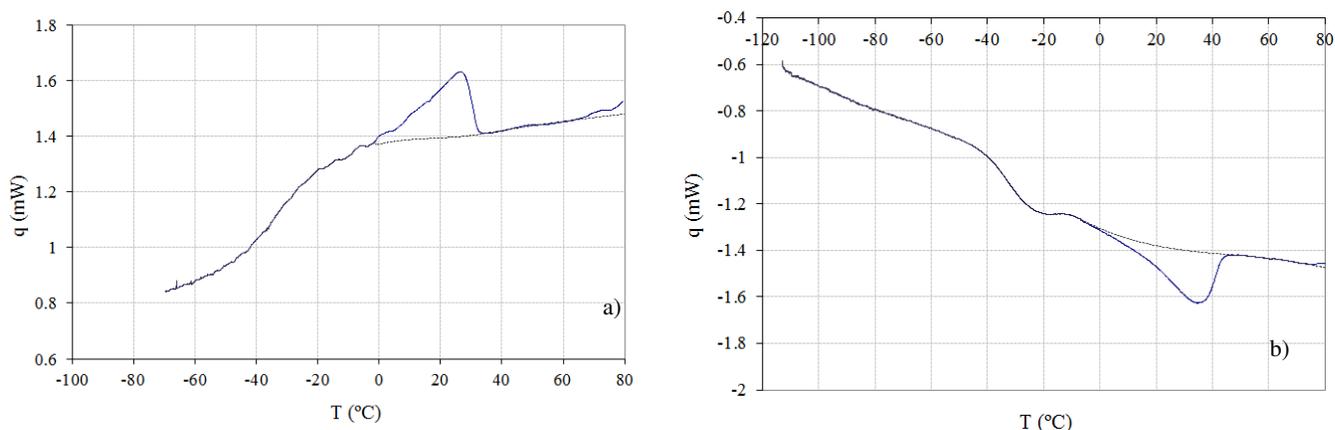


Figura 5.1 – Termograma para o cálculo de a) WAT e b) WDT da alimentação.

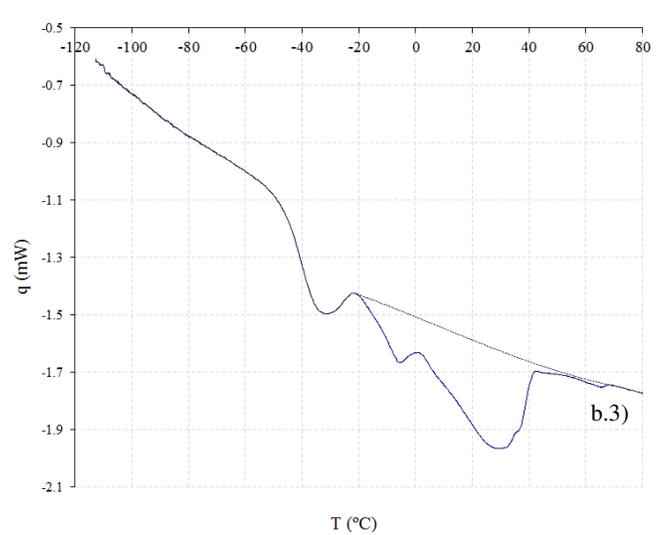
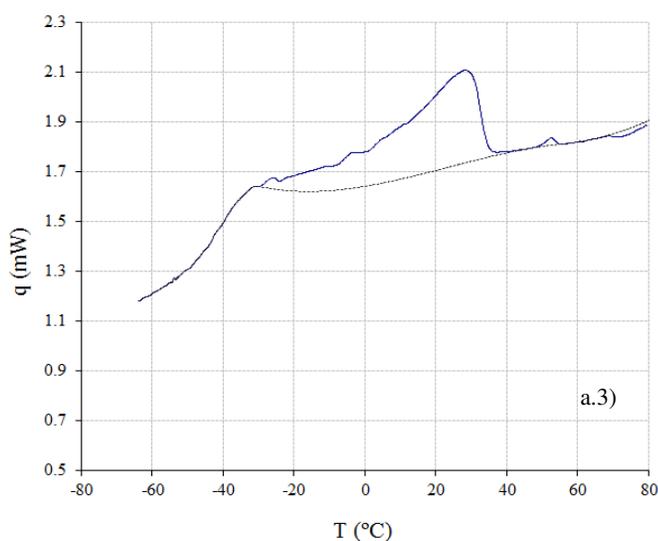
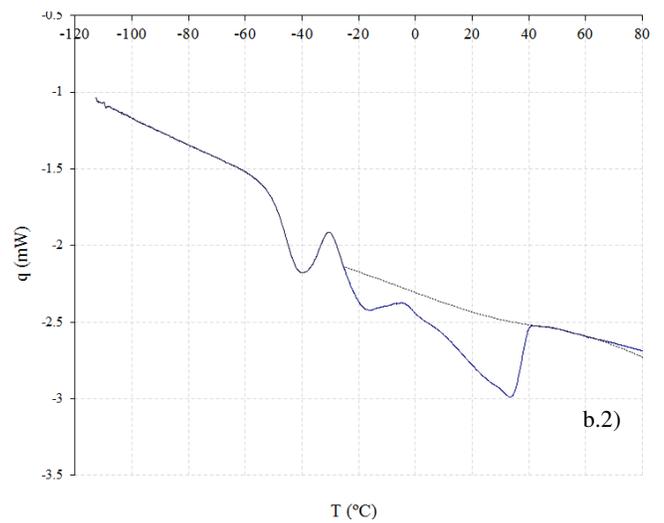
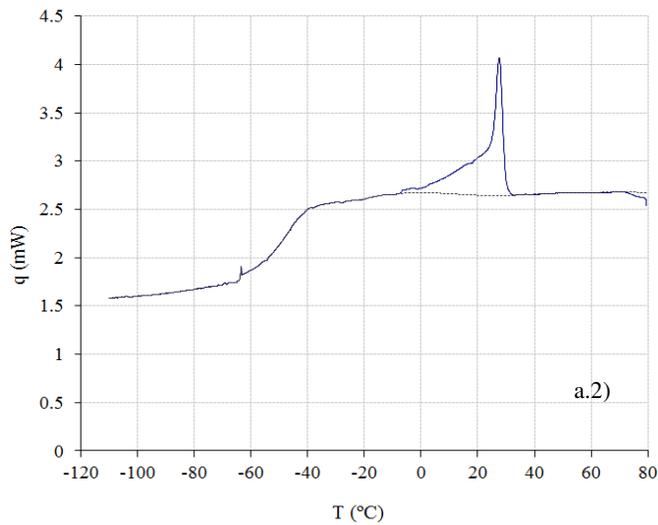
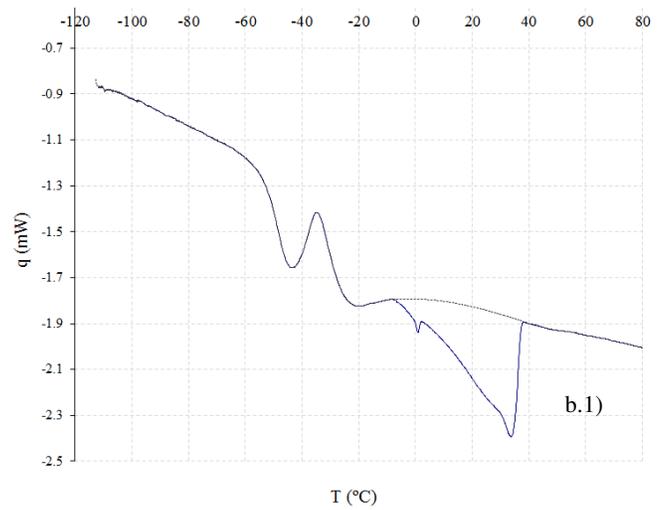
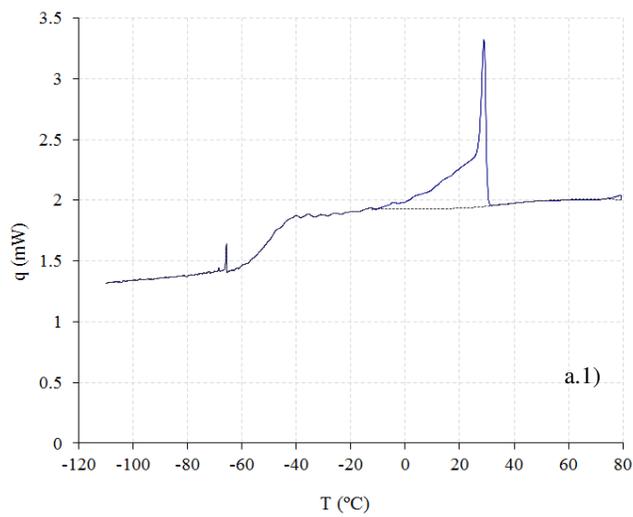


Figura 5.2 – Termogramas para o cálculo de a) WAT y b) WDT. 1) Corte 400-523 °C. 2) Corte 400-549 °C. 3) Corte 400-662 °C.

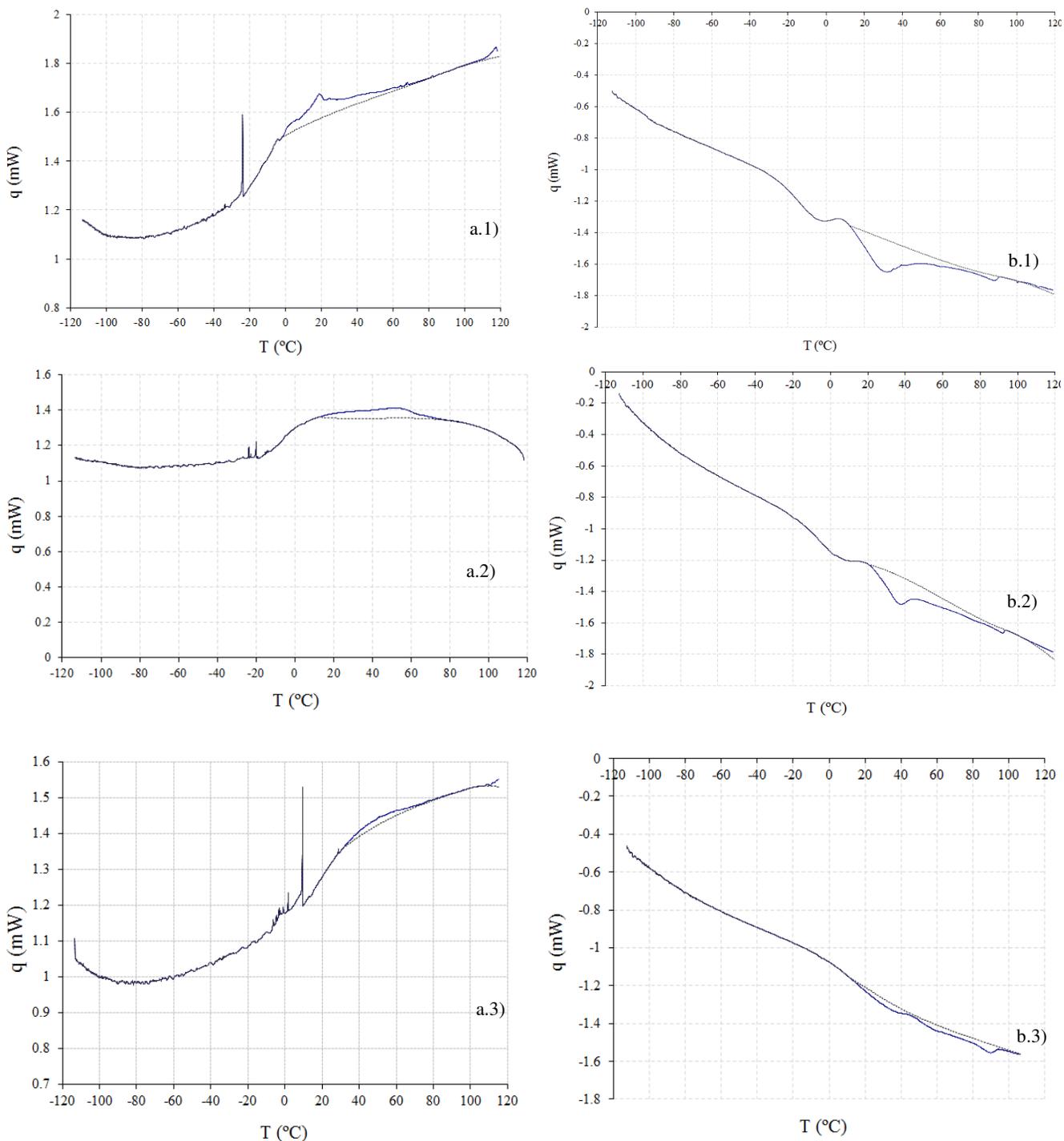


Figura 5.3 – Termogramas para o cálculo de a) WAT y b) WDT. 1) Resíduo 523 °C+. 2) Resíduo 549 °C+. 3) Resíduo 662 °C+.

Nas análises realizadas para estes cortes e resíduos da destilação molecular, parte b) das Figura 5.2 e 5.3, observa-se que acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), se observa uma exoterma produzida como consequência da cristalização das espécies que não cristalizaram

durante o resfriamento, e esta transição é seguida de um amplo sinal endotérmico, originado pela dissolução dos cristais parafínicos no seio do fluido.

Neste trabalho foi empregado, para a realização da linha base, o programa de cálculo desenvolvido no laboratório de caracterização PETROLAB da Universidade Rey Juan Carlos. No entanto, foi considerado o método proposto por Claudy e Létoffé, 1995 para o traçado da linha base realizando um ajuste linear da capacidade calorífica entre a região do líquido e o ponto da exoterma anterior mencionada a partir do qual inicia a dissolução das parafinas ( $T_s$ ). Neste ajuste considera-se que a diferença entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura inicial de dissolução das parafinas ( $T_s$ ) é de 30 °C. O valor da temperatura final ( $T_e$ ) é estabelecido, segundo estes autores, 20 °C acima da temperatura de dissolução total das parafinas (WDT), Figura 5.4.

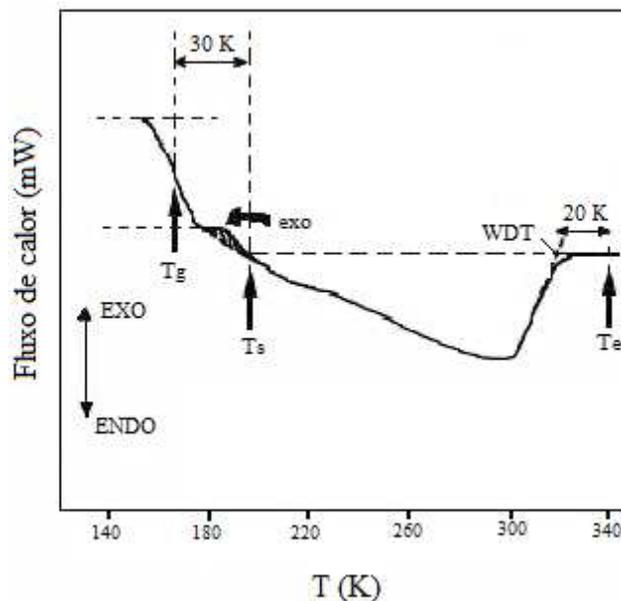


Figura 5.4 – Traçado da linha base segundo LÉTOFFÉ no termograma obtido no aquecimento. Adaptado de: ROBUSTILLO, 2010.

Geralmente são utilizadas as curvas de aquecimento, já que possuem menores efeitos cinéticos associados, mas a curva de resfriamento reproduz melhor o comportamento do óleo no interior da condução nas tubulações. Assim, neste trabalho, são apresentadas ambas as curvas.

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores de WAT e WDT obtidos no DSC. Pode-se observar que a medida que aumenta a temperatura da destilação molecular, aumenta também a

temperatura inicial de aparecimento das parafinas (WAT) o que significa que a temperatura de aparecimento ou desaparecimento das parafinas aumenta progressivamente a medida que o corte é mais pesado. Isto é devido à existência de parafinas cada vez mais pesadas presentes em cada corte da destilação.

Tabela 5.2 - Valores de WAT e WDT.

AMOSTRA	DSC		t CORRIGIDA		SD WAT	SD WDT
	WAT (°C)	WDT (°C)	WAT (°C)	WDT (°C)		
Alimentação	31,5	43,2	33,5	44,8	± 1.41	± 1.13
Corte 400-523 °C	30,4	36,2	32,4	38,1	± 1.41	± 1.34
Corte 400-549 °C	30,8	39,5	32,8	41,3	± 1.41	± 1.27
Corte 400-662 °C	54,0	67,2	55,3	68,1	± 0.92	± 0.64
Resíduo 523 °C+	82,2	91,1	82,7	91,3	± 0.35	± 0.14
Resíduo 549 °C+	89,6	93,4	89,8	93,5	± 0.14	± 0.07
Resíduo 662 °C+	92,7	106,6	92,8	106,3	± 0.07	± 0.21

Em LI (2005), foi apresentada uma correlação entre a temperatura de cristalização de 2 % da parafina contida em uma amostra ( $T_c$ ) e ponto de fluidez ( $T_{pp}$ ) baseado nos resultados de 24 petróleos crus com conteúdos de parafinas entre o 2,5 e 27 % em peso:

$$T_c(2\%) = 0,9308.T_{pp} - 1,2164 \quad (5.1)$$

O ponto de fluidez para os cortes e resíduos estudados, pode ser calculado a partir desta equação e do valor da temperatura de cristalização a 2 % da parafina obtida a partir da curva de precipitação de parafinas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Valores do ponto de fluidez.

AMOSTRA	$T_c$ (°C)	$T_{pp}$ (°C)
Alimentação	33,5	37,3
Corte 400-523 °C	32,4	36,1
Corte 400-549 °C	32,8	36,5
Corte 400-662 °C	55,3	60,7
Resíduo 523 °C+	82,7	90,2
Resíduo 549 °C+	89,8	97,8
Resíduo 662 °C+	92,8	101,0

Como observado na Tabela 5.3 o ponto de fluidez possui a mesma tendência da temperatura inicial de aparecimento das parafinas, ou seja, aumenta progressivamente na medida em que o corte é mais pesado.

### 5.3. Curva de precipitação de parafinas

A curva de precipitação de parafinas é função da temperatura e pode ser obtida por integração do termograma do DSC, onde é necessária a determinação da linha base. Esta linha, como descrito anteriormente, foi obtida por um programa computacional desenvolvido no PETROLAB e o procedimento de integração foi realizado como descrito em COTO (2010).

As curvas de precipitação para a alimentação (resíduo 400 °C+), os cortes e os resíduos são apresentadas nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7.

Nas Figuras 5.5 a 5.7 observa-se que nas temperaturas próximas à WAT ou WDT a curva de resfriamento encontra-se deslocada para temperaturas mais baixas do que a curva de aquecimento. Estas discrepâncias devêm-se ao fato dos efeitos cinéticos serem mais pronunciados durante o resfriamento. Segundo estudos de ROBUSTILLO (2010), a diferença destas curvas é também maior no caso dos petróleos naftênicos porque em geral, estes petróleos apresentam um menor conteúdo de parafinas e o sinal obtido na análise do DSC é menos intensa, o que dificulta o traçado da linha base.

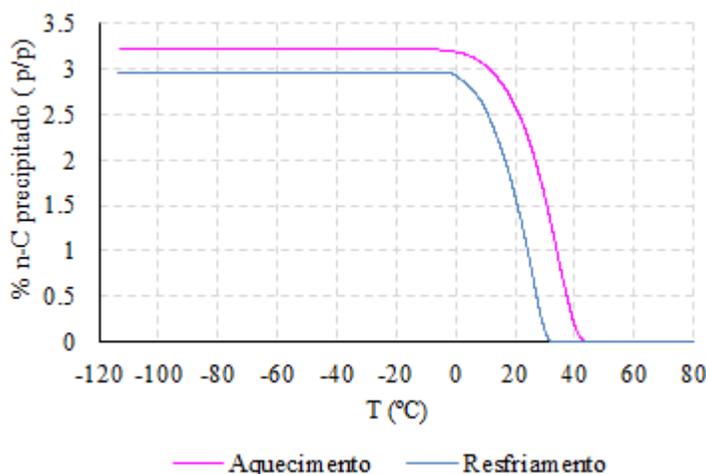


Figura 5.5 – Curva de precipitação de parafinas para a alimentação.

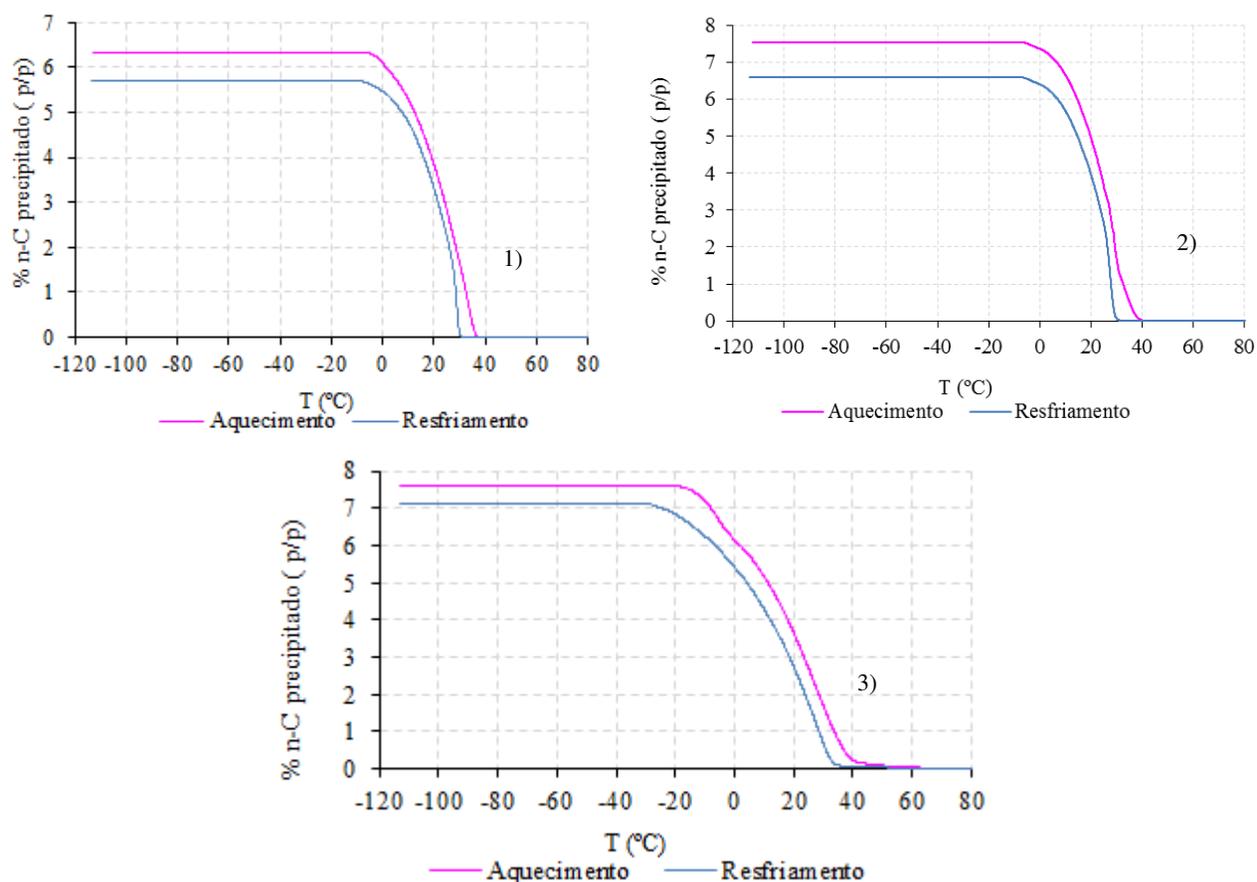


Figura 5.6 – Curva de precipitação de parafinas para os cortes. 1) Corte 400-523 °C. 2) Corte 400-549 °C. 3) Corte 400-662 °C.

Nos resultados obtidos existe uma maior diferença entre os resultados dos resíduos do que dos cortes, pois nos cortes existe uma maior porcentagem de saturados do que nos resíduos, que tem maior porcentagem de asfaltenos e resinas, sendo muito mais difícil o traçado da linha base nos resíduos.

A partir destas curvas é possível obter a quantidade total de parafinas precipitadas em cada amostra. A quantidade total de parafinas é o primeiro ponto da curva de precipitação. Também é possível a partir desta curva determinar a WAT que corresponde com o ponto de corte da curva de precipitação com o eixo que representa a temperatura.

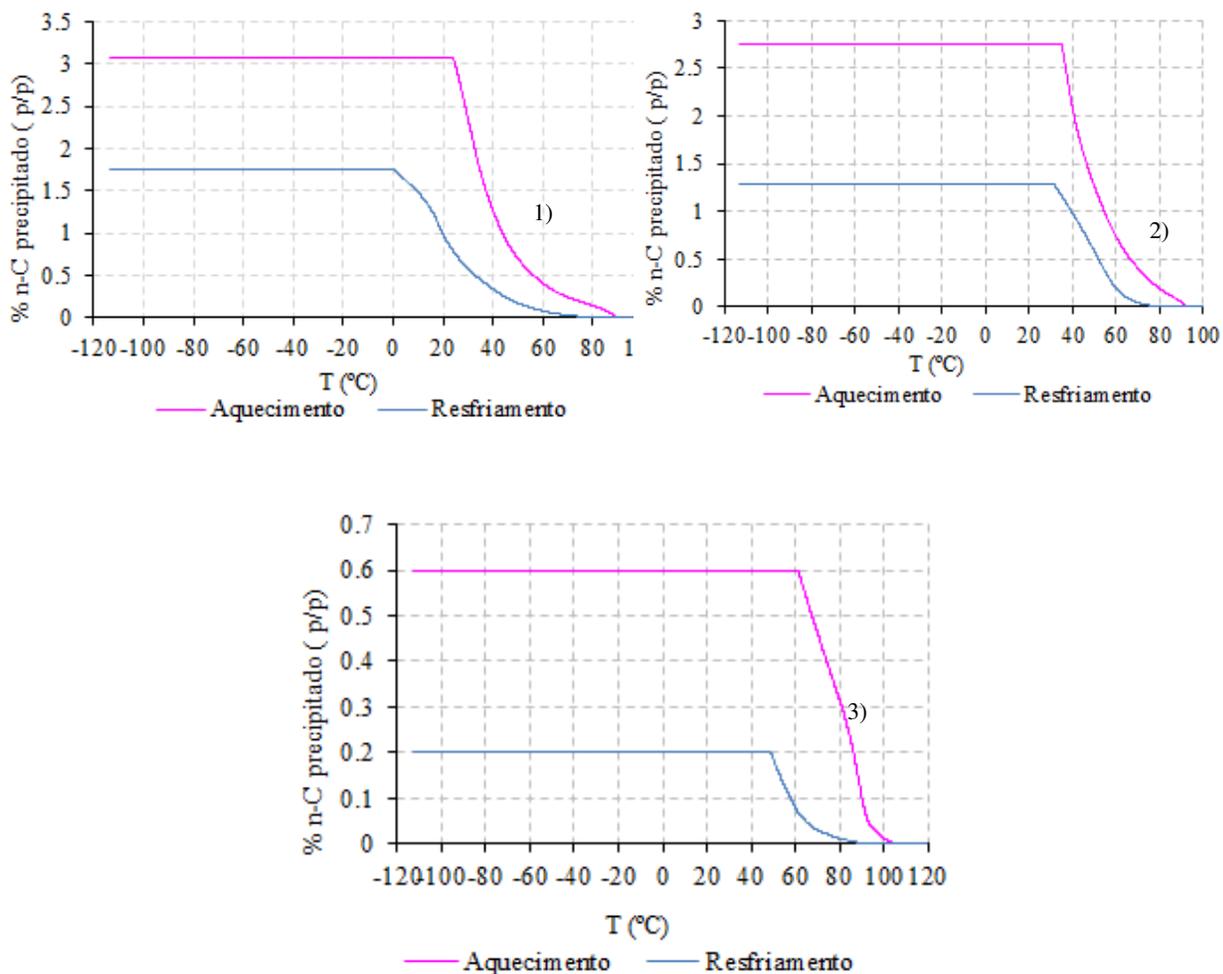


Figura 5.7 – Curva de precipitação de parafinas para os resíduos. 1) 523 °C. 2) 549 °C. 3) 662 °C.

#### 5.4. Quantidade total de parafinas precipitadas

Para a determinação do conteúdo total de parafinas considera-se que o DSC pode proporcionar a quantidade total de parafinas  $C_{10+}$ , já que o resfriamento é feito até  $-120\text{ °C}$ . A parafina *n*-decano tem um ponto de fusão em estado puro de  $-28,15\text{ °C}$ , mas ao estar presente no petróleo ou nas frações e em proporções pequenas esta temperatura diminui drasticamente, e considera-se que a  $-120\text{ °C}$ , é a *n*-parafina de menor comprimento de cadeia que pode precipitar.

Nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 são apresentadas as distribuições das *n*-parafinas para a alimentação (resíduo  $400\text{ °C}+$ ), os cortes e os resíduos analisados. Na Tabela 5.4 são apresentados

os valores da quantidade total de parafinas precipitadas junto com o desvio padrão. Este valor corresponde ao valor determinado por DSC no resfriamento e no aquecimento para cada uma das amostras analisadas.

Pode-se observar que a distribuição das *n*-parafinas para os cortes se inicia em valores menores do que para os resíduos onde a distribuição é mais ampla e muito maior. Este resultado era esperado, já que nos resíduos da destilação molecular encontram-se os componentes mais pesados.

Os resultados da Tabela 5.4 são calculados de forma teórica de cada termograma obtido por DSC, pelo que pode ter disparidade com outras técnicas de análise experimental.

Na Tabela 5.4 pode se observar que a quantidade de parafina aumenta nos destilados a medida que aumenta a temperatura do destilador molecular, já que o ponto de partida (alimentação) é o mesmo nos três casos e a medida que aumenta a temperatura do destilador, aumenta também a faixa de *n*-parafinas precipitada, obtendo assim *n*-parafinas do tipo médio ou mais pesadas. No resíduo ocorre o contrário, a quantidade de parafinas diminui com a temperatura da destilação molecular, pois os compostos mais leves foram destilados, o que significa que houve uma boa separação das frações na destilação molecular.

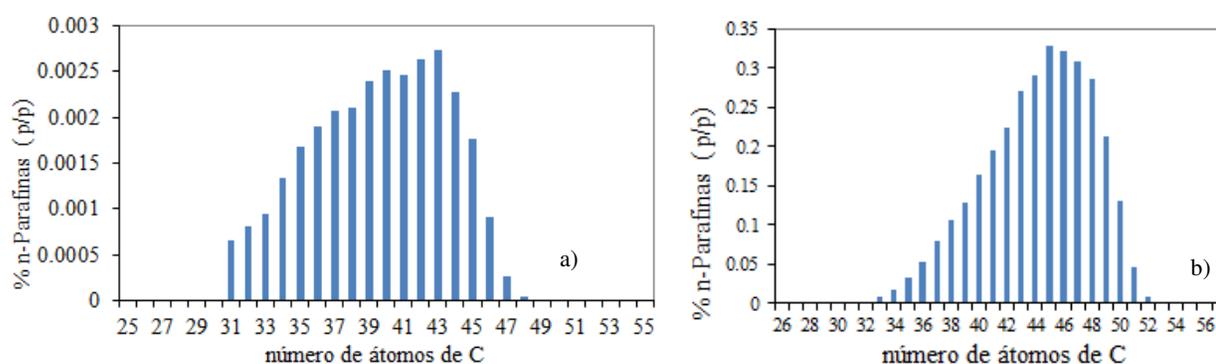


Figura 5.8 – Distribuição de parafinas para a alimentação a) resfriamento b) aquecimento.

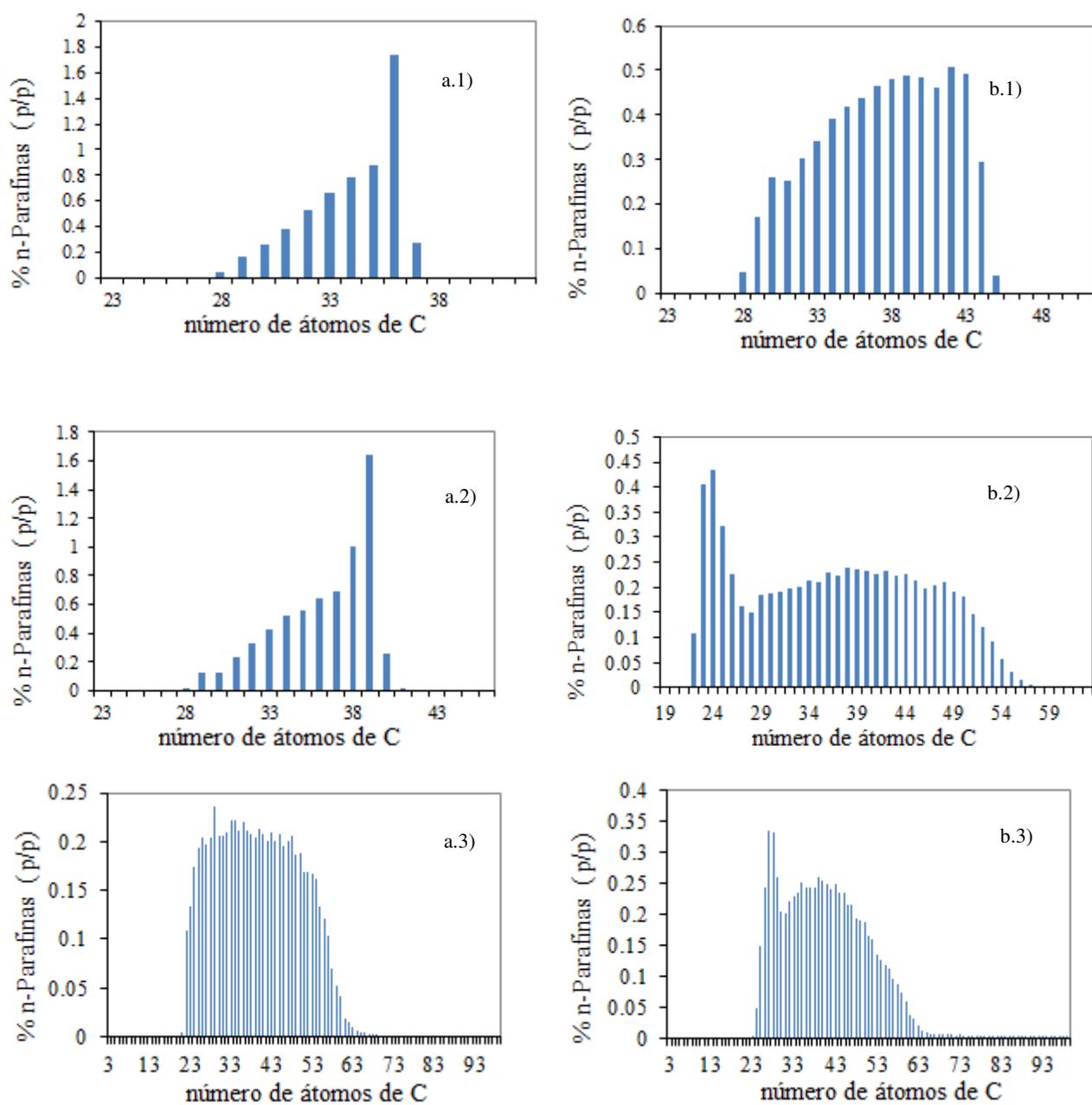


Figura 5.9 – Distribuição de parafinas para os cortes a) resfriamento b) aquecimento. 1) Corte 400-523 °C. 2) Corte 400-549 °C. 3) Corte 400-662 °C.

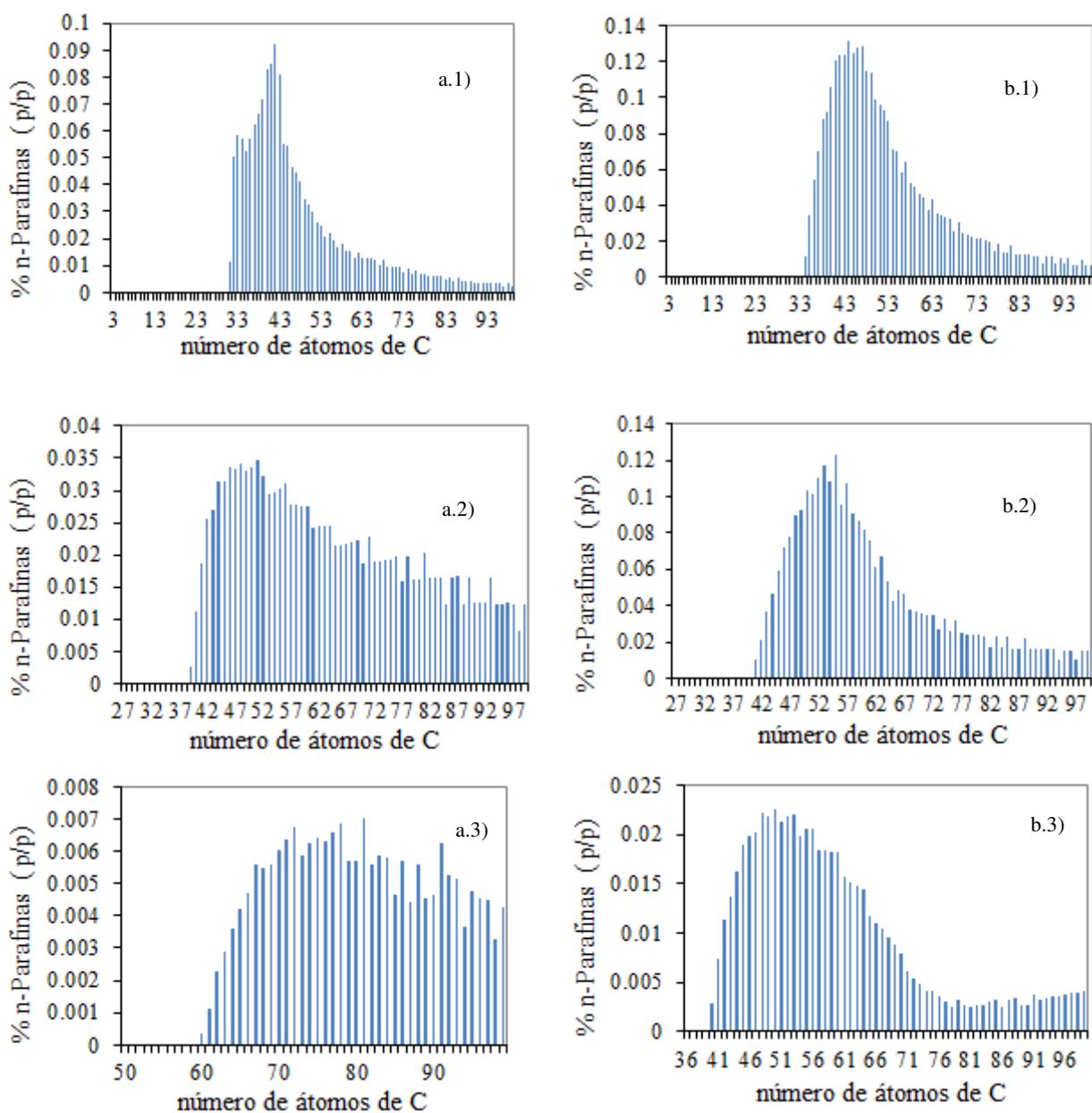


Figura 5.10 – Distribuição de parafinas para os resíduos a) resfriamento b) aquecimento.  
 1) Resíduo 523 °C. 2) Resíduo 549 °C. 3) Resíduo 662 °C.

Tabela 5.4 – Porcentagem total de *n*-parafinas precipitadas (p/p).

AMOSTRA	% <i>n</i> -PARAFINAS (P/P)		SD
	Resfriamento	Aquecimento	
Alimento	2,95	3,21	± 0,18
Corte 400-523 °C	5,72	6,34	± 0,44
Corte 400-549 °C	6,59	6,93	± 0,24
Corte 400-662 °C	7,06	7,53	± 0,33
Resíduo 523 °C+	1,61	3,07	± 1,03
Resíduo 549 °C+	1,29	2,75	± 1,03
Resíduo 662 °C+	0,20	0,60	± 0,28

### 5.5. Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pode ser determinada pelo DSC quando se realiza o aquecimento desde a temperatura mais baixa (-120°C) até 80 °C ou 120 °C no caso dos resíduos. O cálculo desta temperatura é importante já que a partir dela é feita a linha base no termograma do DSC.

Na Tabela 5.5 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea encontradas nas amostras analisadas (alimentação, cortes, resíduos). Nos resultados pode-se perceber que a  $T_g$  aumenta com a temperatura da destilação molecular para os cortes e para os resíduos. Também pode-se observar que esta temperatura é menor para os cortes do que para os resíduos o que indica que nos cortes encontram-se os componentes mais voláteis que precisam de uma temperatura mais baixa para transformar-se em um sólido e nos resíduos os componentes mais pesados que se solidificam a temperaturas mais altas. Assim a temperatura da alimentação encontra-se entre a dos cortes e dos resíduos.

Tabela 5.5 – Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Amostra	$T_g$ (°C)
Alimento	-45,84
Corte 400-523 °C	-59,08
Corte 400-549 °C	-56,44
Corte 400-662 °C	-51,25
Resíduo 523 °C+	-30,98
Resíduo 549 °C+	-22,03
Resíduo 662 °C+	-5,30

Além disso, como foi mencionado nos capítulos anteriores, existem fatores que produzem um aumento da  $T_g$  como a polaridade, os grupos laterais e a massa molar. Assim, os resultados obtidos se comportam como esperado, já que com o aumento da temperatura da destilação molecular aumentam também a polaridade das correntes, e a massa molar das mesmas.

## 5.6. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica (TG) tem sido amplamente aplicada para estudos da estabilidade térmica de amostras (VIEIRA, 2011). Neste trabalho foram analisadas as amostras de alimentação, cortes e resíduos da destilação molecular por termogravimetria.

Nas Figuras 5.11 à 5.15 são apresentados os termogramas obtidos por termogravimetria para os cortes, para a alimentação (resíduo 400 °C+) e para os resíduos e para os cortes e resíduos em cada temperatura, respectivamente. Pode se observar a estabilidade térmicas das amostras, que é uma propriedade dos sistemas em resistir a mudanças de temperatura, sem alterar sua composição inicial, e pode-se concluir que tanto nos cortes quanto nos resíduos, a corrente de temperatura do destilador molecular de 320 °C é a mais instável termicamente, já que leva a perda de menos massa no mesmo intervalo de tempo.

Nas Figuras 5.13, 5.14, e 5.15 se pode observar a instabilidade dos resíduos frente aos destilados a uma mesma temperatura.

Na Figura 5.11, pode-se concluir que a corrente do corte 400-662 °C (mais instável dos cortes) possui um conteúdo maior de parafinas pesadas. Isto é observado pelo “pico duplo” que se apresenta na derivada da massa. Também se pode observar que as amostras de cortes se decompõem entre as temperaturas de 350 e 500 °C, perdendo seu peso.

Na Figura 5.12 podem ser observados dois picos no gráfico da derivada do peso. O máximo pico equivale ao ponto de inflexão da curva TG onde se perdem as parafinas e o segundo pico está relacionado à perda total da amostra onde se podem encontrar os aromáticos. Nos resíduos pode-se observar uma quantidade significativa de aromáticos presentes em cada uma das amostras. A decomposição dos resíduos começa a partir dos 450 °C

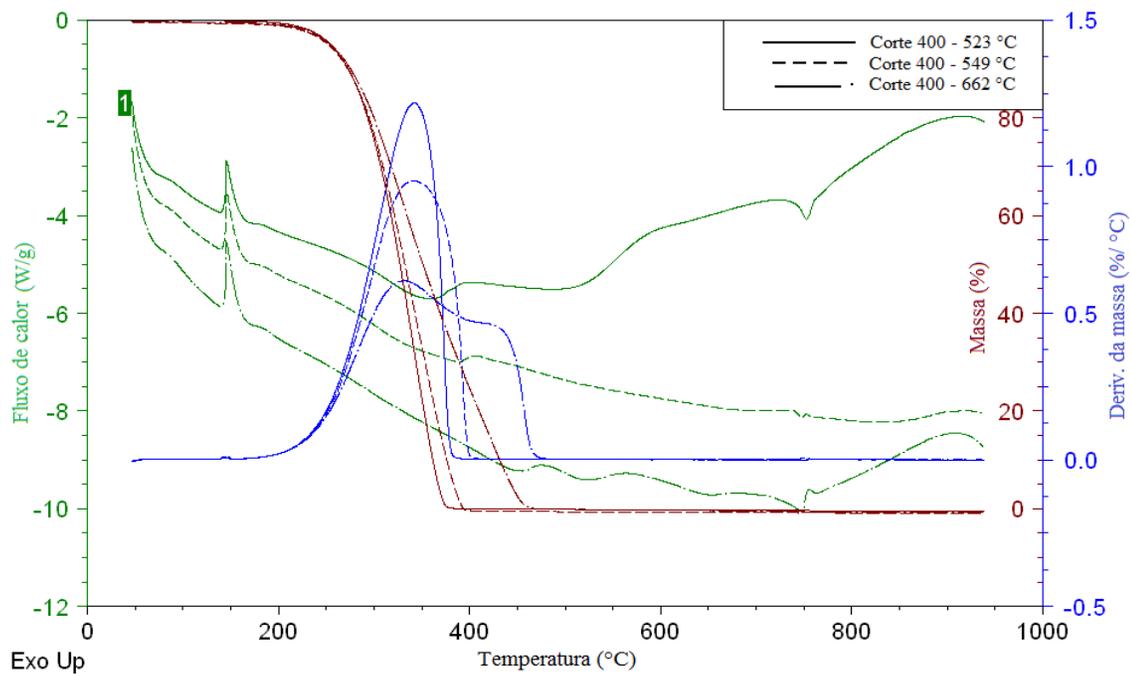


Figura 5.11 – Termograma de TG dos cortes.

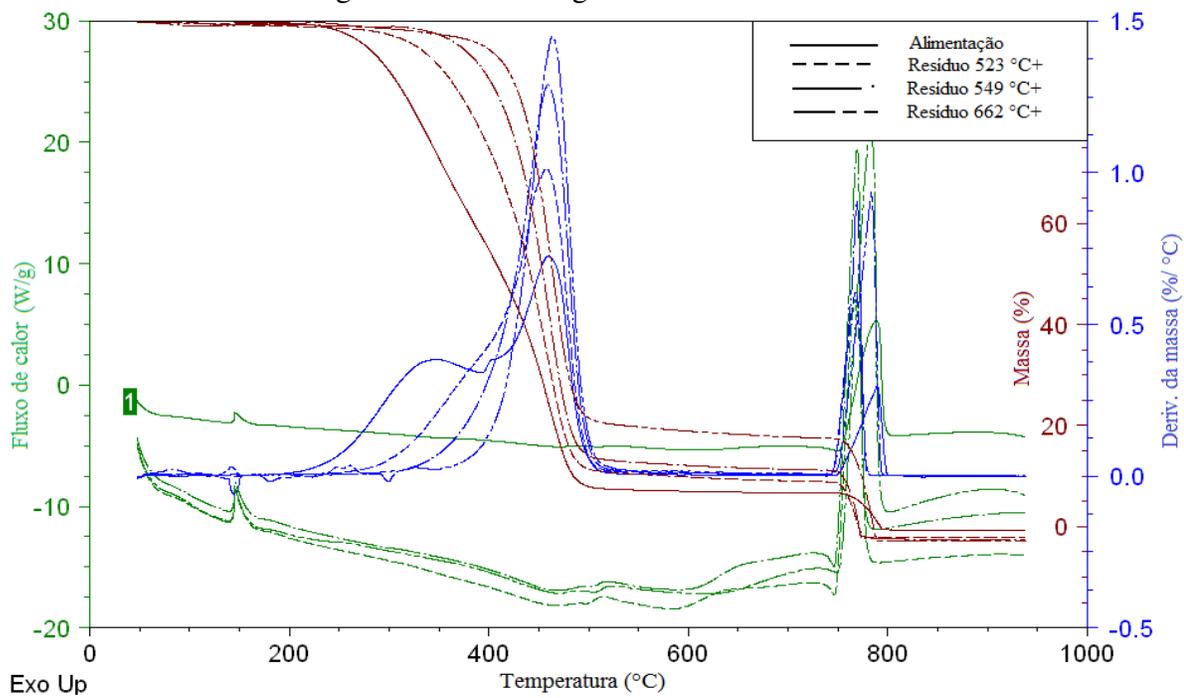


Figura 5.12 – Termograma de TG da alimentação e dos resíduos.

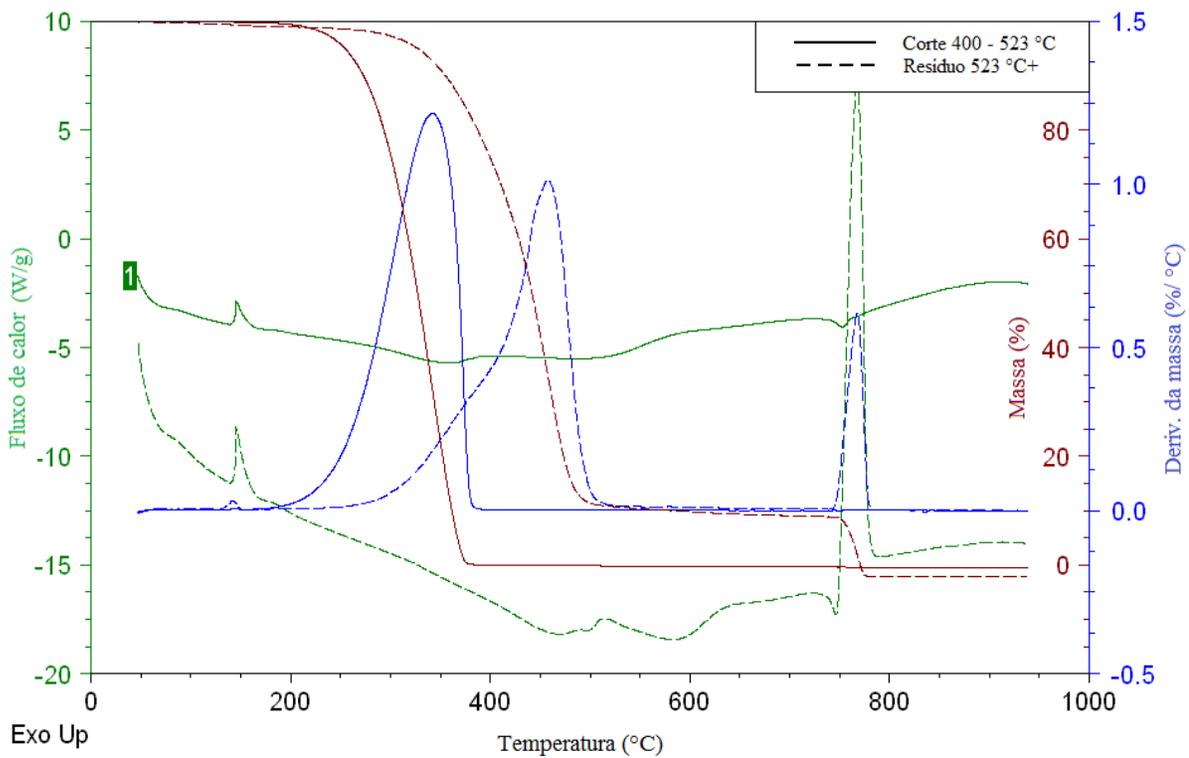


Figura 5.13 – Termograma de TG das correntes (corte e resíduos ) 523 °C.

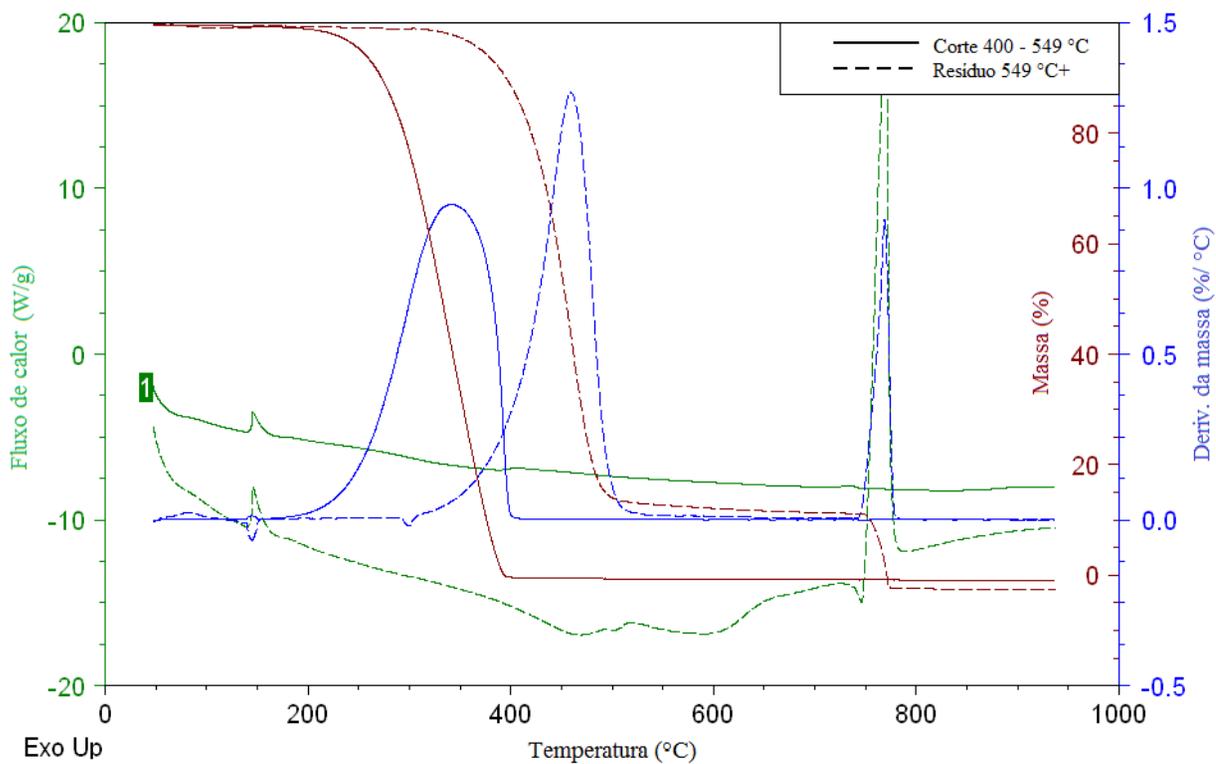


Figura 5.14 – Termograma de TG das correntes (corte e resíduos ) 549 °C

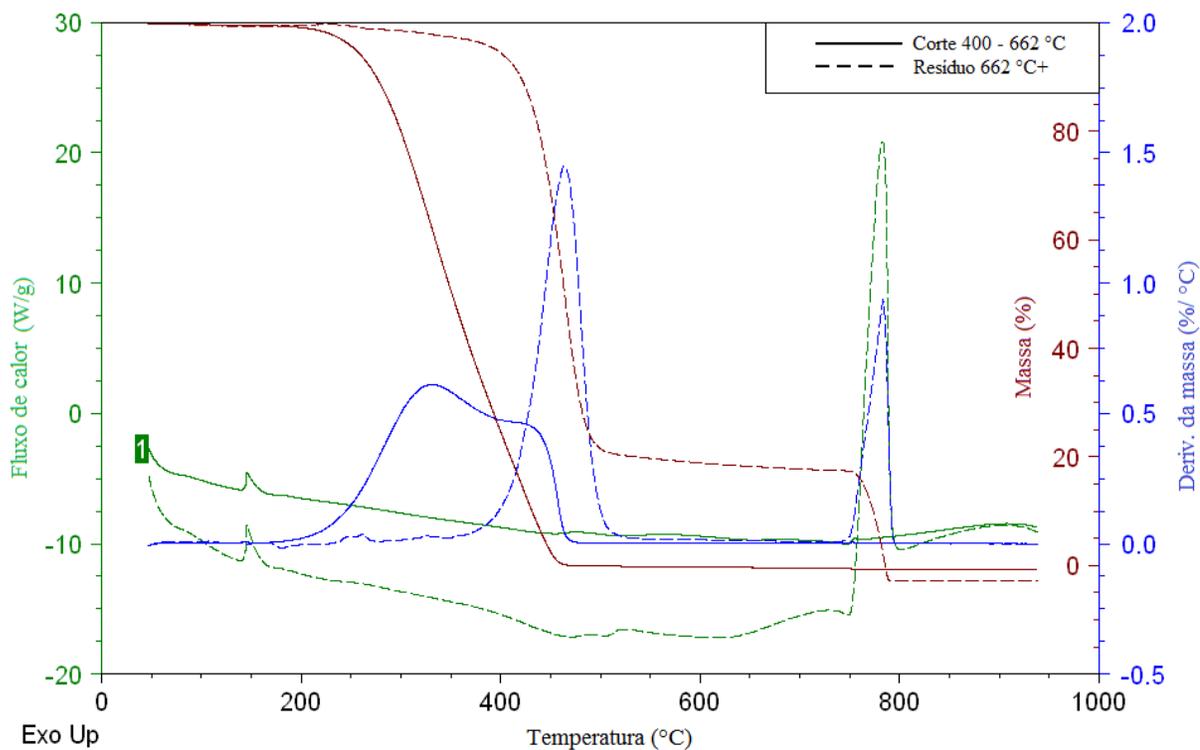


Figura 5.15 – Termograma de TG das correntes (corte e resíduos ) 662 °C

A partir dos resultados obtidos na DTG para os cortes e a alimentação, pode-se determinar a porcentagem de destilado obtido na destilação molecular integrando a curva obtida em cada corte até o valor em que intercepta a curva da DTG obtida para o alimento. Desta forma, foi calculada a porcentagem de destilado de cada corrente e os valores foram comparados com os obtidos no equipamento de destilação molecular. Na Tabela 5.6 são apresentados os valores obtidos junto com o desvio padrão e pode-se observar que os resultados foram muito aceitáveis, aumentando com a temperatura da destilação molecular por se apresentar uma pequena acumulação de amostra entre cada experimento.

Tabela 5.6 – Comparação das porcentagens de destilado.

Temperatura	% D por TG	% D por DM	SD
Corte 400-523 °C	38,18	37,4	0,55
Corte 400-549 °C	45,06	47,8	1,94
Corte 400-562 °C	61,08	68,6	5,32

### 5.7. Osmometria de pressão de vapor (VPO)

A osmometria de pressão de vapor foi usada para a determinação das massas molares médias das correntes de cortes e resíduos. O osmômetro usado para este fim foi o marca Knauer pertencente ao Laboratório de Caracterização PETROLAB da Universidade Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, Espanha.

Foram pesadas 0,0050; 0,0100; 0,0150 e 0,0200 gramas aproximadamente de cada um dos padrões a medir e foram adicionados 1,7 mL de solvente (0,0022 Kg de solvente). O equipamento reporta um sinal de tensão em uma determinada faixa, e depois esta faixa é corrigida para a posterior comparação dos resultados. Como descrito na metodologia, foi feita uma curva de calibração para cada padrão e foi calculado o coeficiente angular,  $K_p$ , depois é calculada  $K_a$  para cada uma das medições dos cortes e dos resíduos no osmômetro, e assim é determinada a massa molar da amostra através do quociente destas duas constantes, equação 3.14. Para a apresentação dos resultados foi usado como padrão Octatriacontano. Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados obtidos para os cortes e a alimentação (resíduo 400 °C+).

Tabela 5.7 – Massa molar dos corte e a alimentação obtida por VPO.

Amostra	Massa molar (Octatriacontano) (g/mol)
Alimentação	789.52
Corte 400-523 °C	337.75
Corte 400-549 °C	379.71
Corte 400-562 °C	526.50

Baseados nestes dados da alimentação e dos cortes e com a porcentagem de destilação da destilação molecular, é possível estimar as massa molares dos resíduos, considerando que a alimentação é homogênea. Os resultados são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Estimativa da massa molar dos resíduos.

Amostra	Massa molar (Octatriacontane) (g/mol)
Resíduo 523 °C+	1059.43
Resíduo 549 °C+	1164.79
Resíduo 662 °C	1364.14

Pode-se observar nas Tabelas 5.7 e 5.8 que a massa molar de cada uma destas amostras aumenta com o aumento da temperatura do processo de destilação molecular, como era esperado, já que com o aumento da temperatura do evaporador (temperatura do processo) são obtidas separações de cadeias de carbonos cada vez maiores que possuem massas molares também cada vez maiores.

Também, pode ser observado que a massa molar da alimentação é maior que a massa molar dos cortes, mas menor do que a massa molar dos resíduos, confirmando a eficiência da destilação molecular na separação dos componentes mais pesados no resíduo e mais leves no destilado.

### 5.8. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para obter informação sobre as estruturas das cadeias do alimento, dos cortes e dos resíduos da destilador molecular, utilizou-se a RMN. Na Figura 5.16 é apresentado um espectro obtido para a amostra de corte 400-562 °C em  $^{13}\text{C}$  RMN. Pela integração da área dos picos dos espectros nos valores dos deslocamentos, podem ser obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.9 para o  $^1\text{H}$  RMN e na Tabela 5.10 para o  $^{13}\text{C}$  RMN.

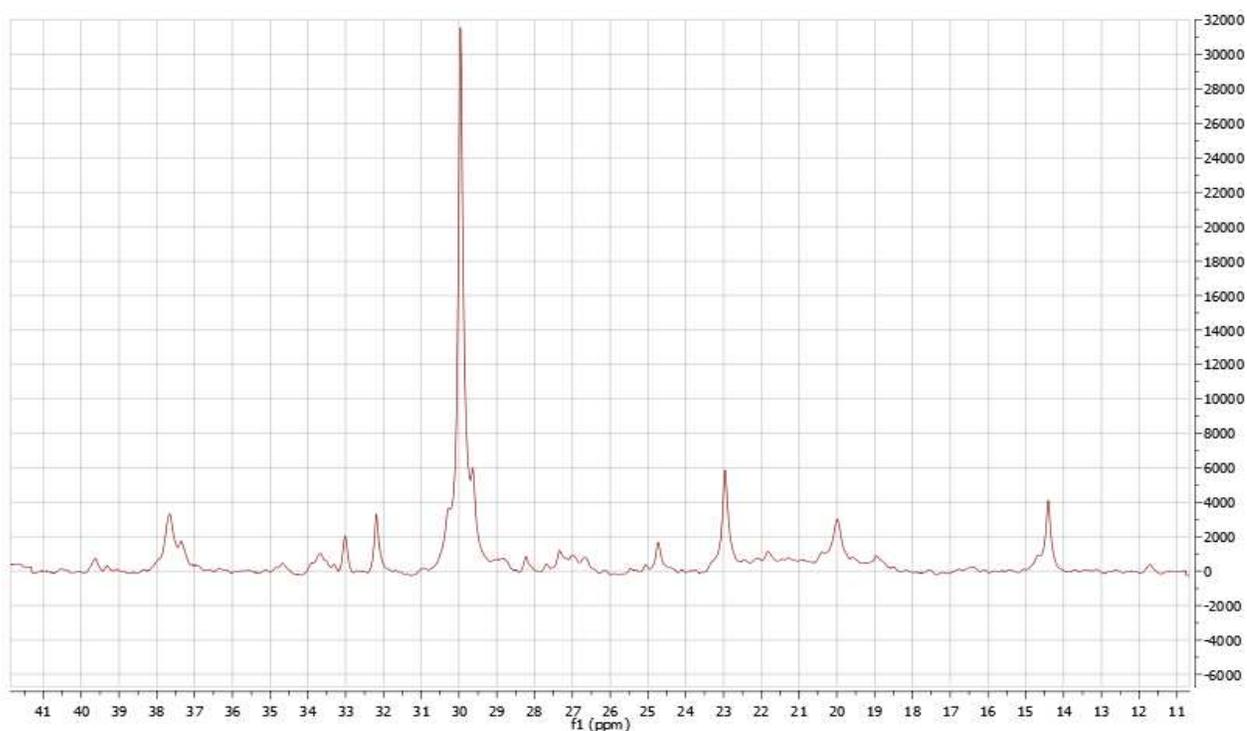


Figura 5.16 – Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para o corte 400-562 °C

Tabela 5.9 – Resultados para  $^1\text{H}$  RMN

AMOSTRA	H <sub>ar</sub> (% mol)	H <sub>α</sub> (% mol)	H <sub>β</sub> (% mol)	H <sub>γ</sub> (% mol)	H <sub>β</sub> / H <sub>γ</sub>
Alimentação	5,64	12,59	56,58	25,19	2,25
Corte 400-523 °C	5,04	10,48	54,82	29,66	1,85
Corte 400-549 °C	5,14	11,25	56,14	27,47	2,04
Corte 400-562 °C	5,20	11,98	56,25	26,57	2,12
Resíduo 523 °C+	5,78	12,63	56,30	24,45	2,30
Resíduo 549 °C+	5,88	16,13	56,40	21,57	2,61
Resíduo 662 °C+	6,23	16,19	56,46	21,11	2,67

Tabela 5.10 – Resultados para  $^{13}\text{C}$  RMN.

Número de pico	Alimento	Corte 400-523 °C	Corte 400-549 °C	Corte 400-562 °C	Resíduo 523 °C	Resíduo 549 °C	Resíduo 662 °C
1	0,64	1,64	0,98	0,77	0,30	0,25	0,20
2	5,33	9,59	8,22	7,17	5,28	4,88	4,24
3	11,55	9,41	9,42	9,49	9,53	6,84	5,35
4	2,45	6,49	5,94	5,00	4,68	3,72	3,39
5	45,55	48,32	49,95	50,82	54,67	55,67	56,44
6	8,74	7,42	6,83	6,94	6,14	6,71	5,30
7	7,13	4,85	5,14	5,34	4,16	4,50	6,36
8	9,44	7,78	7,75	7,60	9,09	10,57	11,06
9	5,21	1,46	2,56	3,03	1,98	2,63	3,39
10	3,97	3,04	3,21	3,85	4,17	4,23	4,27

Na Tabela 5.9 pode se observar que o conteúdo de prótons de hidrogênio em anéis aromáticos é maior para as amostras dos resíduos do que para as amostras de cortes, e que o valor para alimentação está no meio dos dois e este valor aumenta com a temperatura da destilação molecular. O mesmo é observado para os prótons de hidrogênio junto a grupos funcionais. Já para os prótons de hidrogênio do grupo metilo, ocorre o contrário, a porcentagem é maior para os cortes do que para o resíduos e diminui com a temperatura da destilação molecular.

A relação H<sub>β</sub>/ H<sub>γ</sub> indica a relação CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> e quanto maior é esta relação maior é a linearidade das parafinas, já que é menor a presença de grupos metilo, o que indica menores ramificações da cadeia de hidrocarbonetos. Assim a partir dos resultados da Tabela 5.9 pode se concluir que existe um maior conteúdo de *n*-parafinas pesadas nos resíduos do que na alimentação e na alimentação existe maior conteúdo que nos cortes, também observa-se que esta relação aumenta com a temperatura da destilação molecular.

A partir dos resultados da Tabela 5.10 pode se concluir que as cadeias presentes tanto na alimentação como nos cortes e nos resíduos são cadeias longas devido ao alto valor do pico 5, que representa o grupo metileno ao longo da cadeia, e pode se perceber que as cadeias dos resíduos são maiores do que as dos cortes e estas por sua vez são maiores do que as da alimentação.

De acordo com os picos 1 e 3 pode-se observar que os cortes possuem cadeias mais ramificadas do que o resíduo. Os grupos metil ao final de uma cadeia etilo, pico 1, estão presentes em baixa proporção e diminuem com a temperatura da destilação molecular. A ramificação metil com mais de 4 átomo de carbono de distancia a CH<sub>3</sub> é maior na alimentação do que nos cortes e resíduos.

De acordo com os picos 9 e 10 que corresponde aos carbonos naftênicos observa-se que a porcentagem aumenta com a temperatura da destilação molecular e que é menor nos cortes do que nos resíduos.

### 5.9. Cromatografia a líquido de alto desempenho (CLAD)

Como mencionado anteriormente a cromatografia a líquido de alto desempenho foi utilizada para a determinação dos aromáticos dos cortes obtidos na destilação molecular, do primeiro resíduo (523 °C+) e da alimentação (resíduo 400 °C+). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.11, onde pode-se observar que a porcentagem total de aromáticos é alta para todas as amostras e que esta aumenta com a temperatura da destilação molecular. Também se observa que na medida em que esta temperatura aumenta, os monoaromáticos e os diaromáticos diminuem e os poliaromáticos aumentam, já que na medida em que a temperatura do destilador aumente cada corte vai se tornando mais pesado e contendo compostos de maior temperatura de ebulição.

Tabela 5.11 – Porcentagem de aromáticos para os cortes, a alimentação e um resíduos.

Amostra	Monoaromáticos (%)	Diaromáticos (%)	Poliaromáticos (%)	TOTAL (%)
Alimentação	15,08	6,38	14,92	36,38
Corte 400-523 °C	21,54	9,26	11,71	42,51
Corte 400-549 °C	21,39	9,16	13,25	43,80
Corte 400-662 °C	20,34	8,58	16,83	45,75
Resíduo 523 °C+	11,09	5,44	16,40	32,93

Comparando à mesma temperatura de 523 °C pode-se observar que porcentagem de poliaromáticos é muito maior no resíduo que no corte, mas os monoaromáticos e os diaromáticos são maiores no corte, o que representa uma boa separação na destilação molecular. A partir deste valor de porcentagem total de aromáticos é possível calcular a porcentagem de destilado à temperatura de 523 °C (considerando que a amostras são homogêneas) para compará-lo com o obtido no processo de destilação. O resultado obtido foi de 36,01 % de destilado, que comparado com o 37,4 % do processo representa um valor muito próximo com um desvio de 0,98.

### 5.10. Microscopia Ótica de luz polarizada (MOLP)

Como mencionado no Capítulo 3 esta técnica serve para caracterizar frações de petróleo e petróleo cru determinando a WAT e a WDT diante da medida da temperatura que aparece ou desaparece um cristal que pode ser visto com um microscópio através de luz polarizada.

Os resultados obtidos para os três cortes de petróleo analisados e a comparação com as WAT e as WDT obtidas pelo DSC e pelo programa de cálculo desenvolvido no PETROLAB, junto com seu desvio, são apresentados na Tabela 5.12 e nas Figuras 5.17 e 5.18.

Como se pode observar na Tabela 5.12 e nas Figuras 5.17 e 5.18 ao aumentar a temperatura da destilação molecular aumenta-se também a WAT e por sua vez a WDT, já que os cortes vão se tornando mais pesados. Os resultados obtidos por microscopia são similares aos obtidos por DSC, exceto para a alimentação (resíduo 400 °C+), que devido a sua cor (mais escura) pode existir divergências na observação do aparecimento dos cristais no microscópio.

Tabela 5.12 – WAT e WDT para os cortes do petróleo por microscopia e DSC.

Amostra	MICROSCOPIA		DSC		T CORRIGIDA		SD	SD
	WAT (°C)	WDT (°C)	WAT (°C)	WDT (°C)	WAT (°C)	WDT (°C)	WAT	WDT
Alimentação	52,1	62,3	31,4	43,2	33,4	44,8	± 11.42	± 10.60
Corte 400-523 °C	31,9	35,0	29,7	36,2	31,8	38,1	± 1.24	± 1.56
Corte 400-549 °C	32,7	39,0	30,7	39,2	32,7	41,0	± 1.15	± 1.10
Corte 400-662 °C	54,3	62,9	53,7	66,7	55,0	67,6	± 0.65	± 2.49

Segundo KÖK (1996), os valores das WAT obtidos por microscopia são sempre maiores do que os obtidos por DSC. Este fato é atribuído à presença de fases não cristalinas tais como asfaltenos ou ao aparecimento de misturas líquido-líquido procedentes, por exemplo, de uma condensação de voláteis, que não pode ser detectados no DSC e sim por microscopia, já que a técnica detecta uma mudança na intensidade da luz transmitida.

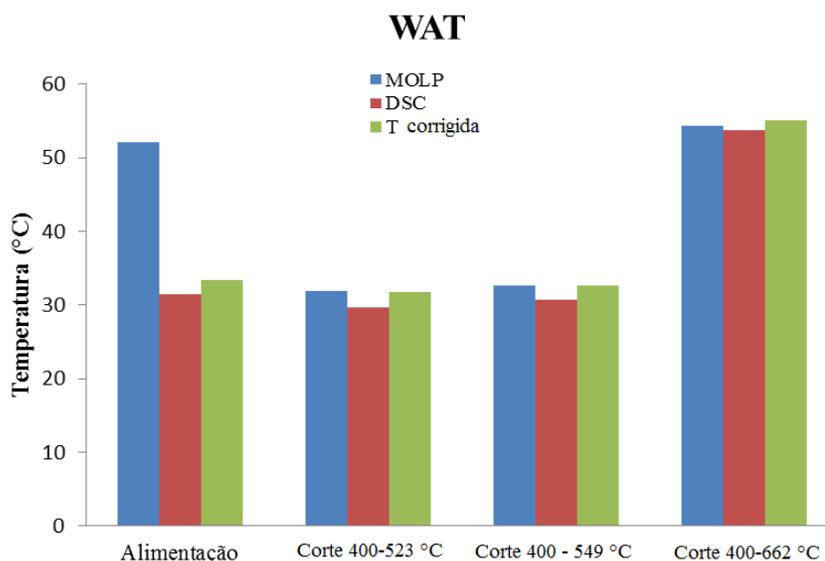


Figura 5.17 – WAT obtida por MOLP, DSC e programa de cálculo do PETROLAB.

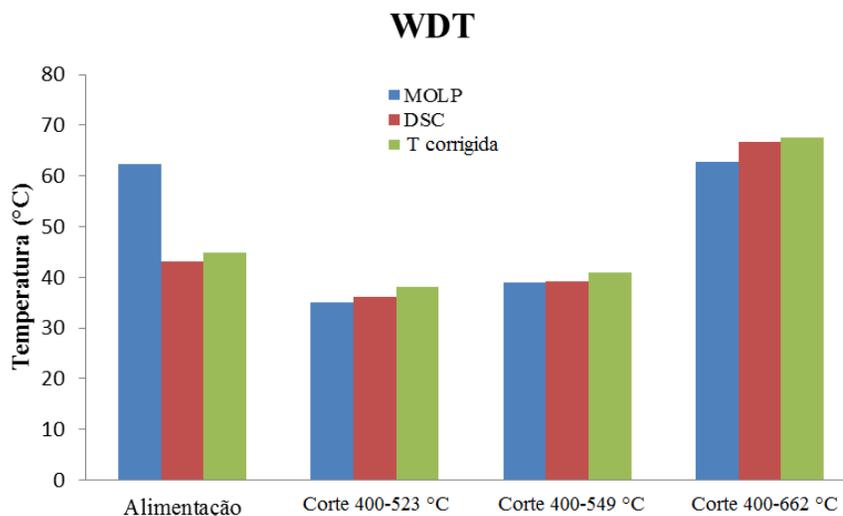


Figura 5.18 – WDT obtida por MOLP, DSC e programa de cálculo do PETROLAB.

Na Figura 5.19 são apresentadas as fotos obtidas para os cortes analisados por microscopia antes e depois da rampa de aquecimento-resfriamento. Nestas figuras podem ser observados os

cristais de parafinas à temperatura ambiente (25 °C) e se pode concluir que para uma maior temperatura do destilador molecular o tamanho dos cristais é menor.

Observando a fotos antes e depois da rampa de aquecimento-resfriamento, pode-se concluir que é necessário realizar um aquecimento prévio para as medidas que se desejam realizar, para garantir a dissolução e homogeneização das amostras e para apagar o histórico térmico presente. Depois da homogeneização podem-se realizar as medições correspondentes.

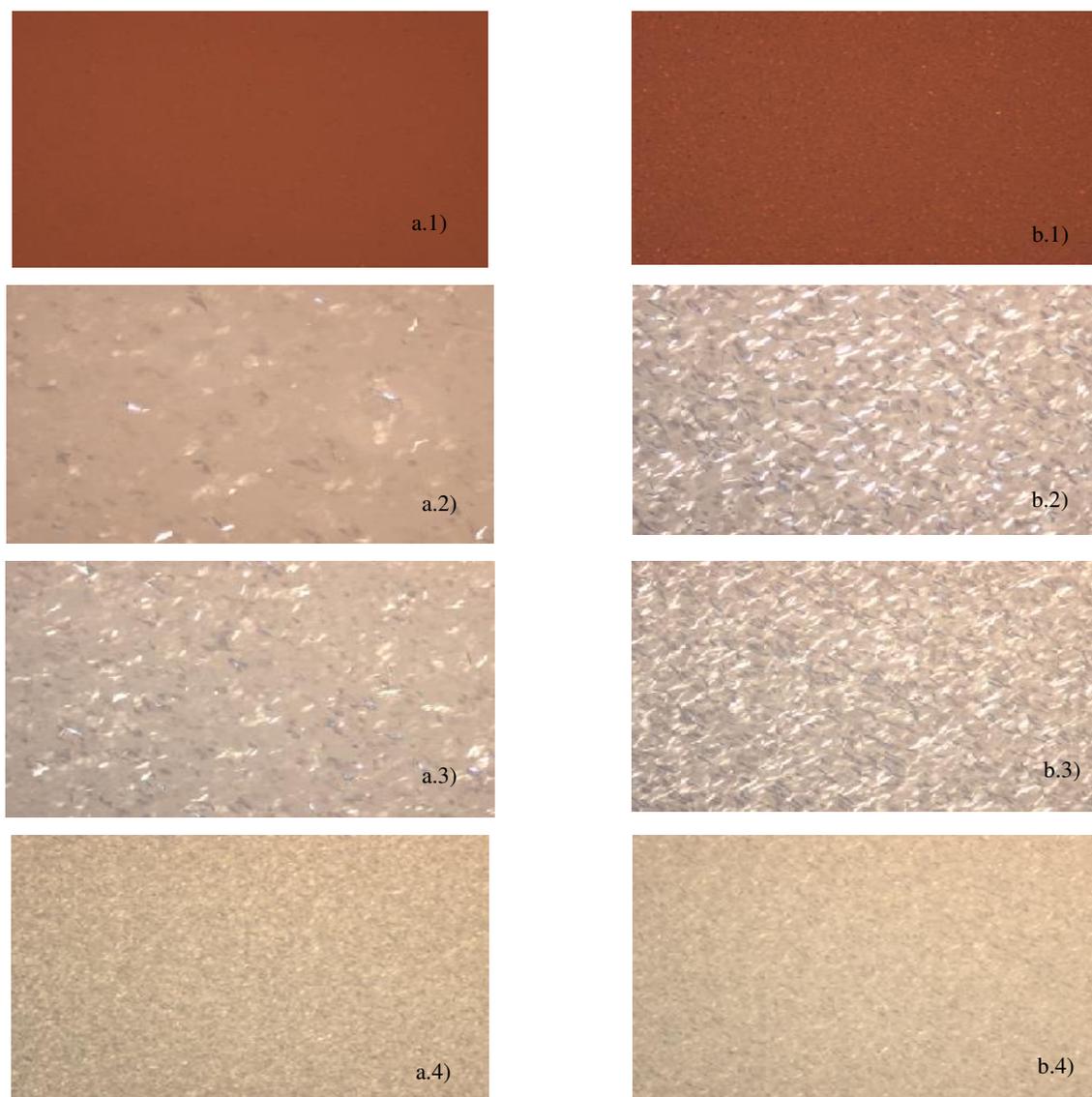


Figura 5.19 – Fotos do microscópio a) antes e b) depois das rampas a 25 °C. 1. Alimentação. 2. Corte 400-523°C. 3. Corte 400-549°C. 4. Corte 400-662 °C

## CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES

As conclusões mais importantes são apresentadas a seguir.

As caracterizações aqui apresentadas são de grande importância não só no conhecimento destas correntes em geral, como também na modelagem de processos em diferentes áreas tais como projeto, controle e processamento e em possíveis aplicações ou prevenção de problemas futuros.

A caracterização adequada dos constituintes de petróleo é uma informação importante para a determinação do comportamento deste nas operações de produção de petróleo, seja na sua fase primária, em seu transporte, refino e a distribuição de seus produtos.

As análises dos componentes polares por ESI FT-ICR MS da amostra de petróleo antes e depois da irradiação usando laser de CO<sub>2</sub> revelaram diferenças apreciáveis que podem ser notadas mesmo por uma análise visual. Uma diminuição da intensidade relativa dos compostos de O<sub>2</sub> (ácidos carboxílicos) foi observada para todos os ensaios com o laser de CO<sub>2</sub>, obtendo-se um máximo de remoção 41,3%. Isso indica a possibilidade de aplicar esta técnica com o objetivo de diminuir os compostos de O<sub>2</sub> nos petróleos.

Para o caso dos compostos de enxofre, obteve-se uma diminuição em alguns casos obtendo uma remoção de 9,1% em um deles.

Por meio dos resultados aqui apresentados observa-se que o laser de CO<sub>2</sub> mostrou ser um processo com potencial para remover parte dos ácidos carboxílicos do petróleo e o FT-ICR MS pode ser utilizado para detectar e identificar estes componentes. No entanto, são necessários uma maior investigação e maiores estudos no tema, com uma caracterização abrangente destes compostos (ácidos e enxofre) para identificá-los e assim conhecer com o maior detalhamento possível sua natureza para otimização deste método.

Fica evidente, a contribuição de ESI FT-ICR MS para monitorar a presença de compostos presentes no petróleo frente a diversas condições de processo.

ESI e FT-ICR MS produziu uma excelente técnica analítica para análise dos componentes polares presentes em misturas complexas, como o petróleo, uma vez que vários compostos são caracterizados em uma única análise.

Depois da irradiação do laser se observou a remoção dos compostos de O<sub>2</sub>, que representam os ácidos carboxílicos e de algumas classes de compostos S, mas é necessário um planejamento de experimentos mais detalhado para determinar as condições ótimas de operação do laser para a remoção de compostos de enxofre e ácidos.

Foram realizados os experimentos iniciais com o petróleo S e R no equipamento de calorimetria diferencial de varredura antes da irradiação na faixa de temperatura de 70 até 500 °C para obter a temperatura de craqueamento dos petróleos. Esta informação é importante já que esta é a temperatura máxima que pode ser utilizada nos processos realizados a pressão atmosférica para o processamento de um petróleo sem que exista degradação.

A análise térmica mediante DSC demonstrou ser uma ferramenta útil para a determinação da capacidade calorífica específica, condutividade térmica e entalpia dos petróleos. Todos estes dados necessários para a análise e melhoramento de processos que necessitam do conhecimento destas propriedades. Também demonstrou ser muito útil para a determinação da temperatura de transição vítrea, da temperatura de aparecimento e desaparecimento dos cristais (WAT e WDT), determinação de curvas de precipitação e determinação de quantidade total de parafinas, dados importantes para a garantia de escoamento.

Observou-se que no primeiro momento da corrida no DSC não se observou um comportamento definido. Este comportamento é devido ao fato de que é necessário um tempo mínimo para que o equipamento se estabilize. Devido a este comportamento, realizou-se os experimentos utilizando uma isoterma por um tempo de dois a cinco minutos e depois continuou-se com a rampa de aquecimento desejada, para assim estabilizar o equipamento.

Através do método de calorimetria diferencial de varredura, foram obtidos os perfis de variação do calor específico, da entalpia e da condutividade térmica em função da temperatura para os petróleos S e R e foram obtidas as temperaturas de aparecimento de parafinas, WAT e WDT, a curva de precipitação de parafinas, a distribuição de *n*-parafinas e a temperatura de transição vítrea dos cortes e resíduos da destilação molecular.

A microscopia ótica de luz polarizada demonstrou ser uma técnica confiável para a determinação da WAT e da WDT e apresentou resultados muito próximos para os obtidos mediante DSC. Estas duas técnicas se complementam. Quando for necessário fazer uma análise mais rápida para o cálculo da WAT, é sugerido fazer com DSC.

Ao comparar os valores da WAT e da WDT para uma mesma amostra, observou-se que estes últimos são maiores pela influência dos efeitos cinéticos implícitos na cristalização.

Observou-se que à medida que aumenta a temperatura da destilação molecular, aumenta também a temperatura inicial de aparecimento das parafinas (WAT), o que significa que a temperatura de aparecimento ou desaparecimento das parafinas aumenta progressivamente à medida que o corte é mais pesado. Isto deve-se à existência de parafinas cada vez mais pesadas e com maior ponto de fusão presentes em cada corte da destilação.

Foram caracterizados os petróleos S e R através das suas propriedades físicas como densidade, viscosidade e massa molar antes da irradiação. O petróleo S apresentou uma densidade maior, maior viscosidade e maior massa molar comparado com o petróleo R. Isto era de esperar-se já que o petróleo S possui um API menor. A determinação destas propriedades nos petróleos crus e nas frações de petróleo é importante por estes serem indicadores da qualidade do óleo.

A simplicidade e precisão da técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC) a torna adequada para a caracterização coloidal dos petróleos através dos parâmetros de massa molar e teor de asfaltenos.

Foram apresentados dois diferentes métodos para a determinação da massa molar dos petróleos, GPC e osmometria de pressão de vapor. Os resultados obtidos nos dois métodos foram muito próximos o que permite concluir que qualquer das técnicas pode ser aplicada para a

determinação desta propriedade, lembrando que a comparação com o GPC tem que ser feita com a massa molar numérica. Cabe ressaltar que com o GPC obtemos maiores informações do petróleo analisado, como a distribuição da massa molar, a massa molar numérica média, massa molar ponderal média e o índice de polidispersão que fornece informações sobre a homogeneidade da distribuição dos tamanhos, o que faz esta técnica mais completa.

Mediante a técnica de termogravimetria foi analisada a estabilidade térmica dos cortes e resíduos obtidos da destilação molecular, concluindo que quanto maior a temperatura do destilado, menor a estabilidade térmica das amostras. Também foi possível mediante esta técnica determinar a porcentagem de destilado obtida no destilador molecular obtendo um resultado muito semelhante.

Foram utilizadas a  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN para obter informação acerca das estruturas das cadeias na alimentação e nos cortes e resíduos da destilação molecular. Com esta técnica é possível analisar o conteúdo de prótons de hidrogênio em anéis aromáticos, hidrogênio grupos funcionais e hidrogênio no grupo metila, permitindo obter resultados da relação  $H_\beta/H_\gamma$ , relação  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ , e que é um indicativo da linearidade das parafinas presentes em uma amostra.

A técnica de HPLC foi utilizada para a medição da porcentagem de aromáticos nos cortes obtidos da destilação molecular e observou-se que a medida que aumenta a temperatura do destilador aumenta a porcentagem total de aromáticos. Também se comparou a porcentagem de aromáticos de um corte e um resíduo à mesma temperatura, concluindo que os resíduos possuem uma menor quantidade de aromáticos totais, mas maior quantidade de poliaromáticos. Estes resultados evidenciam a eficácia do processo de destilação molecular, visto que, com o aumento da temperatura da destilação molecular obtêm-se cortes mais pesados, que contêm maior temperatura de ebulição. Estes cortes possibilitam a extensão da curva de pontos de ebulição verdadeiros.

Foi realizada a extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) para os petróleos em estudo R e S através da Destilação Simulada que é uma técnica cromatográfica de baixa resolução que simula a destilação física dos óleos crus e suas frações por cromatografia gasosa. Resultados desta análise são importantes para ter uma visão inicial do comportamento do petróleo

no processo de refino, já que as outras técnicas para a realização da curva de ponto de ebulição verdadeiro são mais demoradas para oferecer um resultado. Também foi feito, a partir do SimDis, uma análise da distribuição dos pontos de ebulição verdadeiros dos petróleos R e S segundo as faixas de ebulição.

### **6.1. Sugestões para trabalhos futuros.**

Para uma melhor análise dos resultados em relação aos compostos de enxofre, se sugere irradiar o petróleo com o laser de CO<sub>2</sub> e antes das análises no ESI FT-ICR MS metilar cada amostra para transformar os derivados de tiofeno em sais tiofênicos, já que esta reação é seletiva para os compostos de enxofre e através dela é possível analisá-los com maior detalhe e assim, conhecer quais destes compostos são obtidos depois da irradiação, oferecendo uma melhor resposta destes compostos presentes nas amostras. Também se sugere utilizar outras técnicas de caracterização cromatográficas para analisar os constituintes polares do petróleo, como a cromatografia gasosa bidimensional abrangente GCxGC–TOF ou se sugere realizar a adição de um composto conhecido antes e depois da irradiação para trabalhar em função deste composto e não em função da porcentagem relativa de cada classe.

Igualmente sugere-se irradiar o petróleo com outros tipos de laser (outros comprimentos de onda) e elaborar uma proposição das substâncias em que estão sendo transformados os compostos extraídos com o laser para verificar seu potencial de corrosão.

Também seria importante como trabalho futuro a realização da simulação tanto do processo de remoção de ácidos e enxofre utilizando o laser de CO<sub>2</sub>, como do processo de precipitação das parafinas nos petróleos crus ou nas suas frações quando estas estão submetidas a mudanças de pressão e temperatura.

Para trabalhos futuros em relação a caracterização de petróleos crus ou frações de petróleo, sugere-se analisar por microscopia ótica de luz polarizada o tamanho dos cristais obtidos da precipitação e a quantidade por unidade de área, obtendo assim a porosidade, aumentando a informação obtida a partir desta técnica de caracterização.

Sugere-se igualmente realizar uma análise da estabilidade térmica de misturas de petróleos para o estudo de garantia de escoamento, já que muitas vezes o petróleo de um poço é misturado com outros petróleos, ou mesmo com água, levando a uma variação da estabilidade térmica da mistura e ocasionando problemas de transporte e de processamento.

## REFERÊNCIAS

ANP 2012. Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: Agência Nacional de Petróleos.

ANP 1998. Anuário Estatístico da Indústria Brasileira do Petróleo 1990/1997. Rio de Janeiro: Agência Nacional de Petróleos.

APOSTILA ANÁLISES TÉRMICAS. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica. Curso de graduação em Engenharia de Materiais.

ASTM D2224- 78(1983) Method of Test for Mean Molecular Weight of Mineral Insulating Oils by the Cryoscopic Method (Withdrawn 1988)

ASTM D2270-10e1 Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100 C

ASTM D2503-92(2012) Standard Test Method for Relative Molecular Mass (Molecular Weight) of Hydrocarbons by Thermoelectric Measurement of Vapor Pressure

ASTM D2887-08 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography<sup>1, 2</sup>

ASTM D2892-11a Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)

ASTM D3710-95(2009) Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography

ASTM D5236-03(2011) Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method)

ASTM D5296-11 Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Polystyrene by High Performance Size-Exclusion Chromatography

ASTM D5307 - 97 Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography

ASTM D6352-04(2009) Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700 C by Gas Chromatography

ASTM D70-09e1 Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method)

ASTM D7042-12e1 Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)

ASTM D7169-11 Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography

ASTM D97-11 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products

ASTM E1269-11 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry

ACEVEDO, S.; ESCOBAR, G.; RANAUDO, M. A.; RIZZO, A. Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes. *Fuel*, v77, n8, p. 853 – 858, 1998.

ACEVEDO, S.; GUTIERREZ, L. B.; NEGRIN, G.; PEREIRA, J. C.; MENDEZ, B.; DELOLME, F.; DESSALCES, G.; BROSETA, D. Molecular weight of petroleum asphaltenes: a comparison

between mass spectrometry and vapor pressure osmometry. **Energy & fuels** , v19, n4, p. 1548-1560, 2005.

ADÃO, B.; DIAS, J. C. M; SILVA, P. F. R.; FARO, M. S. **Método alternativo para o ensaio de viscosidade cinemática em Petróleo e derivados**. Encontro para a qualidade de laboratórios rede metrológica do Estado de São Paulo - REMESP. Junho, 2005. SP, Brasil.

ALTGESLT, K. H. B.; BONDUSZYNSKI, M. M. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions**. Marcel Dekker: New York, 1994. 495 p.

ARGENTON, A. **Conceitos fundamentais de Cromatografia a líquido de Alto Desempenho (HPLC)**. Mini Curso, Conselho Regional de Química - IV Região (SP), São José do Rio Preto, 29 de maio de 2010.

ÁVILA, S.; DANIEL, E. **Determinación de propiedades petrofísicas y petrofacies aplicando tecnología de Resonancia Magnética Nuclear a muestras de núcleos de las formaciones gasíferas San Juan y San Antonio del Campo Santa Rosa**. 2002. 199p. Trabajo especial de grado - Ingeniería de Petróleos, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

BAGDASARIAN, A. *et al.* **Refining High Acid Crude**. Chevron Texaco – High Acid Crude Seminar, Houston, USA, 2002.

BALLESTEROS, J. A. Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo obtidas da destilação molecular e definição das propriedades físico-químicas para a modelagem deste processo. 2009. 154p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BATISTELLA, C. B. **Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo**. 1996. 162p. Dissertação (Mestrado) - LDPS, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BESSIÈRES, D.; SAINT-GUIRONS, H.; DARIDON, J. L. Measurement and calculation of heat capacity of heavy distillation cuts under pressure up to 40 MPa. **Journal of thermal analysis and calorimetry** , v58, n1, p. 39-49, 1999.

BERNARDES, R. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e Inconel na resistência a corrosão naftênica de petróleos nacionais: Uma análise fenomenológica. 2005. Dissertação (Mestrado)-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro.

BHAT, N. V.; MEHROTRA, A. K. Measurement and Prediction of the Phase Behavior of Wax-Solvent Mixture: Significance of the Wax Disappearance Temperature. **Ind. Eng Chem. Res.**, v43, p. 3451-3461, 2004.

BLUMBERG, K.O.; WALSH, M. P.; PERA, C. **Gasolina y diesel de bajo azufre: La clave para disminuir las emisiones vehiculares.** Versión Español, p. 2 – 78, 2003.

BODUSZYNSKI, M.; ALTGELT, K. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions.** NY: Marcel Dekker, Inc., 1994. 512p.

BORGUND, A. E., ERSTAD, K., & BARTH, T. Fractionation of crude oil acids by HPLC and characterization of their properties and effects on gas hydrate surfaces. **Energy & Fuels** , v21, n5 p. 2816-2826, 2007.

BOUKADI, A.; PHILP, R. P.; THANH, N. X. C. Characterization of Paraffinic Deposits in Crude Oil Storage Tanks Using High Temperature Gas Chromatography. **Applied Geochemistry**, v20, p 1974-1983, 2005.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistic for experimenters: An introduction to design, data analysis and model building.** 653p. NY: Wiley, 1978.

BROADHURST, M. G. An Analysis of the Solid Phase Behavior of the Normal Paraffins. **Journal of Research of the National Bureau of Standards.** Physics and Chemistry, 66A (3), p. 241-249, 1962

CANEVAROLO, Jr. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora Ltda; 2004.

CARLSON, R. M. K.; JACOBSON, S. R. MOLDOWAN, J. M.; CHAN, E. I. **Potential applications of high temperature gas chromatography to Middle Eastern petroleum exploration and production.** In: Al-Husseini, M.I. (Ed.) Geosci. v1, p. 258-267, 1994.

CARNAHAN, N. Paraffin deposition in petroleum production. **Journal of Petroleum Technology.** v41, p. 1024-1025, 1989.

CELIS, Oscar Javier. **Avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultrapesados de petróleo utilizando radiação laser.** 2008. 113p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CELIS, Oscar Javier. **Desenvolvimento de craqueamento térmico de frações pesadas e ultra petróleo utilizando radiação via laser de CO<sub>2</sub>.** 2012. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CHUNG, K. E.; LARRY L. ANDERSON, L. L.; WISER, W. H. New procedure for molecular-weight determination by vapour-phase osmometry. *Fuel*, v58, p. , 1978.

COLATI, K. A. P.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; GOMES, A. O.; VAZ, B. G. ROMÃO, W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). *Fuel*, In Press, fevereiro 2013.

COLE, R.B. Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry. **J. Mass. Spectrom.**, v35, n7, p. 763-772, 2000.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia.** Editora da UNICAMP, Campinas, SP. 2006.

COMISAROW, M.B.; MARSHALL, A.G. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. **Chem. Phys. Lett.**, v25, p. 282-283, 1974.

CORILO, Y.E.; VAZ, B.G.; SIMAS, R.C.; LOPES NASCIMENTO, H.D.; KLITZKE, C.F.; PEREIRA, R.C.L.; BASTOS, W.L.; SANTOS NETO, E.V.; RODGERS, R.P.; EBERLIN, M.N. Petroleomics by EASI(±) FT-ICR MS **Anal. Chem.**, v82, p. 3990-3996, 2010.

COTO, B.; MARTOS, C.; ESPADA, J. J.; ROBUSTILLO, M. D.; PENA, J. L. and GOMEZ, S. Assessment of a thermodynamic model to describe wax precipitation in flow assurance problems. **Energy & Fuels**, v23, p. 1294-1298, 2009.

COTO, B.; MARTOS, C.; ESPADA, J. J.; ROBUSTILLO, M. D.; PEÑA, J. L. Analysis of paraffin precipitation from petroleum mixtures by means of DSC: Iterative procedure considering solid-liquid equilibrium equations. **Fuel**, v89, p. 1087-1094, 2010.

COUTINHO, J. A. P. DARIDON, J. L. The Limitations of the Cloud Point Measurement Techniques and the Influence of the Oil Composition on Its Detection. **Petroleum Science and Technology**, v23, p. 1113-1128, 2005.

CUADROS, José Fernando. **Avaliação e aplicação dos resultados da curva PEV estendida em sistemas de processamento e refino de frações pesadas de petróleo**. 2008. 107p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DALIRSEFAT, R.; FEYZI, F. A Thermodynamic Model for Wax Deposition Phenomena. **Fuel**, v86, p. 1402-1408, 2007.

DAWKINS, J. **Comprehensive Polymer Science**, v1, ch5, Pergamon Press, Oxford 1989.

DECANIO, S. J.; NERO, V. P.; DETAR, M. M.; STOM, D. A. Determination of the molecular weights of the Ratawi vacuum residue fractions – a comparison of mass spectrometric and vapour phase osmometry techniques. **Fuel**, v69, n10, p. 1233 – 1236, 1990.

DIRAND, M.; et. al. Multicomponent Paraffinic Waxes and Petroleum Solid Deposits: Structural and Thermodynamic State. **Fuel**, v77, p. 1253, 1998.

ELSHARKAWY, A. M.; AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A. Wax deposition from Middle East crudes. **Fuel**, v79, p 1047-1055, 2000.

ERSTAD, K.; HOILAND, S.; FOTLAND, P.; BARTH, T. Influence of petroleum acids on gas hydrate wettability. **Energy & Fuels** , v23, n4, p. 2213-2219, 2009.

ESPADA, J. J.; COTO, B.; PEÑA, J. L. Compositional and structural analysis of lubricating oil feedstock obtained from a light crude oil . **Energy & Fuels** , v23, n2, p. 888-893, 2009.

ESPADA, J. J.; COUTINHO, J. A. P.; PEÑA, J. L. Evaluation of Methods for the Extraction and Characterization of Waxes from Crude Oils. **Energy Fuels**, v24, p 1837-1843, 2010.

FANG, W. J.; YU, Q. S.; ZONG, H. X.; LIN, R. S. Calorimetric determination of the vapor heat capacity of petroleum cuts. **Fuel** , v77, n8, p. 895-899, 1998.

FERREIRA, A. de A., AQUINO NETO, F.R. de. A destilação simulada na indústria do petróleo. **Quim. Nova**, Vol. 28, N°. 3, p. 478-482, 2005.

FREITAS, S.; MALACARNE, M. M.; ROMÃO, W.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E.V.R; CELANTE, V. G.; FREITAS, M. B. J. G. Analysis of heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy. **Fuel**, v104, p. 656-663, 2013.

FU, J. M.; KIM, S.; RODGERS, R. P.; HENDRICKSON, C. L.; MARSHALL, A. G.; QIAN, K. N. Nonpolar Compositional Analysis of vacuum gas oil distillation fractions by Electron Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, v20, n2, p. 661-667, 2006.

GARCIA GALVÁN, Federico. **Evaluación de un Modelo Termodinámico de Precipitación de Parafinas para Predecir Problemas de Aseguramiento de Flujo**. 2009. 99p. Trabajo de Fin de Carrera. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid.

GERDING, M. **Fundamentals of Petroleum**, 3° Ed., the University of Texas at Austin Petroleum, 1995. 452 p.

GOLD, T. The Deep Hot Biosphere: Book review. **Organic Geochemistry**, v.30, p. 473-475, 1999.

GONÇALVES, M. L. A.; RIBEIRO, D. A.; MOTA, D. A.P.; TEIXEIRA, A. M. R. F.; TEIXEIRA, M. A. G. Thermogravimetric investigation on prediction of thermal behavior of petroleum distillation residues. **Journal of Thermal Anal. and Calorimetry**, v.80, p.81-86, 2005.

GPA: <http://oilproduction.net/cms/files/gpa/06.pdf>. Anomalías en petróleos parafinosos. Estudios y Servicios Petroleros, GPA.

GPA: <http://oilproduction.net/cms/files/gpa/41.pdf>. ¿Cómo funcionan los químicos?. Estudios y Servicios Petroleros, GPA.

GPA: [http://www.oilproduction.net/cms/files/NOTA%20TECNICA\\_69.pdf](http://www.oilproduction.net/cms/files/NOTA%20TECNICA_69.pdf). Transición de Fases (S-L) en Crudos y su Significación Práctica (El Caso de las Parafinas). Estudios y Servicios Petroleros, GPA.

GRAY, Murray R. **Upgrading petroleum residues and heavy oils**. Marcel Dekker Inc. 1994. 368 p.

GRUSE, W. A. and STEVENS, D. R. **Chemical Technology of Petroleum**, 3° Ed., McGraw-Hill, New York, 1960. 675 p.

HAMMAMI, A.; RATULOWSKI, J.; COUTINHO, J. A. P. Cloud Points: Can We Measure or Model Them?. **Petroleum Science and Technology**, v21 (3 e 4), p. 345-358, 2003.

HERNÁNDEZ DEL OLMO, C. **Desulfuración de dibenzotiofeno com Rhodococcus erythropolis IGTS8**. 2004. Teses (Doutorado) – Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Engenharia Química. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

HOHELLA, N. J., Cryoscopic determination of molecular weights of polymers and the other compounds in aqueous and nonaqueous solution, **Journal of American Chemical Society**, v62, p.62-67, 1989.

HUGHEY, C.A.; HENDRICKSON, C.L.; RODGERS, R.P.; MARSHALL, A.G., Elemental composition analysis of processed and unprocessed diesel fuel by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy Fuels**, v15, p. 1186-1193, 2001.

HUGHEY, C.A.; HENDRICKSON, C.L.; RODGERS, R.P.; MARSHALL, A.G.; QIAN, K.N. Kendrick mass defect spectrum: A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra. **Anal. Chem.** v73, n1, p. 4676-4681, 2001.

HUGHEY, C.A.; RODGERS, R.P.; MARSHALL, A.G. Resolution of 11000 compositionally distinct components in a single Electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. **Anal. Chem.** v74, p. 4145-4149, 2002.

HUNT, B. J.; HOLDING, S. R. **Size Exclusion Chromatography**. Blackie (Chapman and Hall). London 1989.

INSTITUTE OF PETROLEUM (IP). **Modern petroleum technology: Downstream**, v2. 6<sup>o</sup> Ed. John Wiley & Sons, 2002. 488 p.

INTERTEK WESTPORT TEKOKCHNOLOGY CENTER. Wax appearance temperature by cross polarizations microscopy.

JARDINI, André Luiz. Desenvolvimento de um sistema de estereolitografia térmica em três dimensões na construção de protótipos com a aplicação do laser de CO<sub>2</sub>. 2001. 144p. Tesse (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MUNHOZ *et al.*, 2009/INP C10900271-5-30/10/2009.

KARAN, K.; RATULOWSKI, J.; GERMAN, P. **Measurement of Waxy Crude Properties Using Novel Laboratory Techniques**. SPE 62945, 2000. Presented at the 75<sup>th</sup> Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers in Houston TX, October 1-4.

KEBARLE, P. A brief overview of the presente status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry. **J. Mass Spectrom.**, v35, n7, p. 2000.

KEBARLE, P.; TANG, L. From Ions in Solution to Ions in the Gas-Phase – the Mechanism of Electrospray Mass – Spectrometry. **Anal. Chem.**, v65, n22, p. A972-A986, 1993.

KENDRICK, E. A Mass Scale Based on CH<sub>2</sub> = 14.0000 for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds. **Anal. Chem.**, v35, p. 2146-2154, 1963.

KIM, S.; KRAMER, R.W., HATCHER, P.G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram. **Anal. Chem.**, v75, n20, p. 5336-5344, 2003.

KLEIN, G. C.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Identification of hydrotreatment-resistant heteroatomic species in a crude oil distillation cut by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, **Fuel**, v85, p.2071-2080, 2006.

KÖK, M. V; LETOFFE, M. V.; CLAUDY, P. Comparative methods in the determination of wax content and pour points of crude oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.**, v90, n3, p. 827-831, 2007.

KÖK, M. V; LETOFFE, J-M.; CLAUDY, P.; MARTIN, D.; GARCIN, M.; VOLLET, J-L. Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry, **Fuel**, v75, n7, p.787-790, 1996.

KNOTNERUS, J. Chemical constitution of higher naphthenic acids. **Journal of the Institute of Petroleum**, v43/407, p307-312, 1957.

KRUKA, V. R.; CADENA, E. R.; LONG, T. E. Cloud-Point Determination for Crude Oils. **J. Pet. Technol.**; p. 681-687, August 1995.

LANG, I.; VEVRECKA, P. Standardization of VPO asphaltene molecular weight. **Fuel**, v60, p. 1176-1177, 1981.

LÉTOFFÉ, J. M.; CLAUDY, P.; KOK, M. V.; GARCIN, M.; VOLLET, J. L. Crude Oils: Characterization of Waxes Precipitated on Cooling by DSC and Thermomicroscopy. **Fuel**, v74, p. 810-817, 1995.

LI, H.; ZHANG, J.; YAN, D. Correlations between the Pour Point/ Gel Point and the Amount of Precipitated Wax for Waxy Crudes. *Petroleum Science and Technology.*, v23 (11-12), p. 1313-1322, 2005.

LLUCH URPI, J. **Tecnología y Margen de Refino del Petróleo.** 1º Ed., Ed. Díaz de Santos, España, 2008. 464 p.

LUGÃO, A. B.; ANDRADE E SILVE, L. G. Status and future trends of radiation processing in Brazil. *Radiat. Phys. Chem.*, v52, p. 603-606, 1998.

LONG. Patente N° US 2,905,606. United States, 1959.

MADHUSUDAN REDDY, K.; WEI, B.; SONG, C. High-temperature simulated distillation GC analysis of petroleum residues and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis Today* , v.46, p. 187-202, 1998.

MAJEED, A.; BRINGEDAL, B.; OVERA, S. Model calculates wax deposition for N-sea Oils. *Oils & Gas Journal*, v90, p 63-69, 1990.

MANSOORI, G. A.; BARNES, H. L; WEBSTER, G. M. “**Petroleum Waxes**” Chapter 19 in “*Fuels and Lubricants Handbook*”. ASTM int’l, West Conshohocken, PA, p. 523-558, 2003.

MANSOORI, G. A.; VAZQUEZ, D.; SHARIATY-NIASSAR, M. Polydispersity of heavy organics in crude oils and their role in oil well fouling. *Journal of petroleum science and engineering* , v58, p. 375-390, 2007.

MARCUS, S.; BLAINE, R. Thermal conductivity of polymers, glasses and ceramics by modulated DSC. *Thermochim. acta* , v 243, p. 231-239. 1994.

MARSHALL, A.G.; HENDRICKSON, C.L; JACKSON, G.S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer. *Mass Spectrom. Rev.*, v17, n1, p. 1-35, 1998.

MARSHALL, A.G.; RODGERS, R.P. Petroleomics: chemistry of the underworld. *Proc. Natl Acad. Sci.*, 105, 18090, USA 2008

MARTÍN MUNICIO, A.; COLINO MARTINEZ, A. **Diccionario Español de la Energía**. Repsol YPF, Madrid, 2004.

MESSER, B.; TARLETON, B.; BEATON, M. AND PHILIPS, T. New theory for naphthenic acid corrosivity of Athabasca oilsands crudes, **Corrosion**, paper N° 04634, 2004.

MERZLYAKOV, M.; SHICK, C. Thermal conductivity from dynamic response of DSC. **Thermochemica acta**, v377, p. 183-191, 2001.

MIRKIN, G. R. F.; ZAYKINA, YU. A. ZAYKIN. Radiation methods for upgrading and refining of feedstock for oil chemistry. **Radiation Physics and Chemistry**, v67, p 311-314, 2003.

MISRA, S.; BARUAH, S.; SINGH, K. **Paraffin problems in crude oil production and transportation: A review**. Society of Petroleum Engineers (SPE) Paper 28181, SPE Production and Facilities, p. 782-803, 1995.

MOSCHOPEDIS, S. E.; FRYER, J. F.; SPEIGHT, J. G. Investigation of asphaltene molecular weights. *Fuel*, v55, p. 227 - 232, 1976.

MUNHOZ *et al.*, 2009/INP C10900271-5-30/10/2009.

MUSSER, B. J.; KILPATRICK, P. K. Molecular Characterization of Wax Isolated from a Variety of Crude Oils, **Energy Fuels** 12, p 715-725, 1998.

MUSTAFAEV, I.; GULIEVA, N. The principles of radiation-chemical technology of refining the petroleum residues. **Radiation Physics and chemistry** v46, p. 1313-1316, 1995.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 480p. 3° ed. Campinas - SP: Editora da UNICAMP, 2007.

OLIVEIRA, P. R. de. **Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)**. Curso de Especialização em Desenvolvimento de Medicamentos Análise térmica aplicada ao desenvolvimento de formulações. Toledo, PR, 2011.

PASQUALI, R. C.; BREGNI, C.; SERRAO, R. Identificación de fases líquido cristalinas com el microscopio polarizante, **Cosmética**, v59, p. 25-36, 2005.

PADLO, D. M.; KUGLER, E. L. Simulated distillation of heavy oils using an evaporative light scattering detector. **Energy and Fuels**, v10, n5, p. 1031–1035, 1996.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments**. New Jersey, Prentice-Hall Inc. 1993.

PURCELL, J. M.; JUYAL, P.; KIM, D. G.; RODGERS, R. P.; HENDRICKSON, C. L.; MARSHALL, A. G. Sulfur speciation in petroleum: Atmospheric pressure photoionization or chemical derivatization and electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy Fuels**, v21, p. 2869-2874, 2007.

QIAN, K.; RODGERS, R.P.; HENDRICKSON, C.L.; EMMETT, M.R.; MARSHALL, A.G. Reading Chemical Fine Print: Resolution and Identification of 3000 Nitrogen-Containing Aromatic Compounds from a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Heavy Petroleum Crude Oil. **Energy Fuels**, v15, p. 492-498, 2001.

QIAN, K; ROBBINS, W.K.; HUGHEY, C.A.; COOPER, H.J.; RODGERS, R.P.; MARSHALL, A.G. Resolution and identification of 3000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, v15, p. 1505-1511, 2001.

RAMÍREZ, J.; CAICEDO, C AND REYES, A. Fenómenos de corrosión en plantas de refinación, Coordinación de tecnología en materiales, Ecopetrol S.A., vol. II 1997.

RAMOS CARPIO, M. A. **Refino de petróleo, gas natural y petroquímica**. 1° Ed., Ed. Fundación Fomento de Innovación Industrial, 1997. 761 p.

RESTLÉ, A. **O Petróleo**. Tradução e adaptação de Mello, R. M.; Hessel M. H.; Soldan, A. L. Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES. 1984.

REZENDE, R. A. **Análises de Parâmetros Físicos e Operacionais no Fenômeno da Cura Localizada do Processo Termolitográfico da Prototipagem Rápida.** 2006. 234p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions.** ASTM International Standards Worldwide. Philadelphia 2005. 435p.

RIBEIRO, D. A.; GONÇALVES, M. L. A.; RANGEL, A. M.; DA MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, M. A. G. **Estudos por análise térmica da influência dos asfaltenos no craqueamento de resíduo de destilação atmosférica de petróleos brasileiros.** 3º Congresso brasileiro de petróleo e gás, 2005.

ROBUSTILLO FUENTES, Maria Dolores. **Aseguramiento de Flujo en Crudos de petróleo: Estudio de la Precipitación de Parafinas.** 2010. 582p. Teses (Doctorado) – Departamento de Tecnología Química y Energética, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid.

ROCHA, Erica Roberta Lovo. **Utilização de Protótipo Nacional de Destilador Molecular para caracterização de Frações Pesadas de Petróleo.** 2009. 101p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RODGERS, R.P.; BLUMER, E.N.; HENDRICKSON, C.L.; MARSHALL, A.G. Stable Isotope Incorporation Triples the Upper Mass Limit for Determination of Elemental Composition by Accurate Mass Measurement. **J. Am. Soc. Mass. Spectrom.** v11, p. 835-840, 2000.

RODGERS, R.P; SCHAUB, T.M.; MARSHALL, A.G. Petroleomics: MS Returns to Its Roots. **Anal. Chem.**, v77, p. 20A-27A, 2005.

RODRIGUEZ, L.; CASTAÑEDA, M. **Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafínicos.** Fase 1. Ciencia, Tecnología y Futuro (CT&F), v2, n2, diciembre 2001.

ROJAS GUTIERREZ, Carlos. **Determinación de pesos moleculares de crudos y fracciones petrolíferas.** 2009. 59p. Trabajo de Fin de Carrera. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid.

RONNINGSEN, P. H. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. **Energy & Fuels**, v5, p. 914-923, 1991.

ROSENVOLD, J., DUBOW, J., RAJESHWAR, K. Thermal analyses of Ohio bituminous coals. **Thermochim. Acta**, v53., p. 321-332, 1982.

RUIDIAZ, E. **Evaluación de la corrosión por ácidos nafténicos del acero ASTM A335 P9 en ambientes que simulan las fracciones de destilación de crudos pesados.** 2009. 114p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidad Industrial de Santander, Colômbia.

SÁNCHEZ-ESCALONILLA, Miriam. **Estudio de la porosidad de los precipitados parafínicos de crudos de distinta naturaleza.** 2009. 83p. Trabajo de Fin de Carrera. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid.

SANTOS, Paula Sbaite D. **Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petrôleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular.** 2005. 182p. Tesse (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SATO, S.; TAKANOHASHI, T. Molecular weight calibration of asphaltenes using gel permeation chromatography/mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v19, n5, 1991-1994, 2005.

SATOU, M.; ITOH, D.; HATTORI, H.; YOSHIDA, T. Evaluation of ring size distribution in a heavy oil based on boiling point and molecular weight distributions. **Fuel**, v. 79, n. 3-4, 2000.

SCHUIT, G. C. A.; GATES, B. C. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulphurization, **AIChE Journal**, v19, p. 417-438, 1973.

SEIFERT, W. K. Carboxylic Acids in petroleum and sediments. **Forts Chem Org. Natu.**, v.32, p. 1-49, 1975.

SELUCKY, M. L.; PARKER, R. J.; FRAKMAN, Z. G. Gel permeation chromatography for simple evaluation of the extent of upgrading of coals and heavy oils. **Fuel**, v32, p. 77 – 86, 1992.

SETH, S.; TOWLER, B. F. **Diachronic viscosity increase in waxy crude oils.** Journal of Petroleum Science and Engineering. v43, p. 13-23, 2004.

SHI, Q.; ZHAO, S.; XU, Z. CHUNG, K. H.; ZHANG, Y; XU, C. Distribution of acid and neutral nitrogen compounds in a Chinese crude oil and its fractions: characterized by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuels, v24, n7, p. 4005-4011, 2010.

SINGH, P.; FOGLER, S. Prediction of the Wax Content of the Incipient Wax-oil Gel in a Pipeline: An application of the Controlled-Stress Rheometer. Department of Chemical Engineering, University of Michigan, 1999.

SINGHAL, H. K.; SAHAI, G. C.; PUNDEER, G. S.; CHANDRA, K. **Designing and Selecting Wax Crystal Modifier for Optimum Field Performance Based on Crude Oil Composition.** SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 6-9 October, 1991, Dallas, Texas. SPE 22784.

SKINNER, B.J.; PORTER, S.C. **Dynamic Earth: An Introduction to physical geology.** Second Edition. John Wiley & Sons, New York 1991.

SKRIPCHENKO, G., SEKRIERU, N., LARINA, Z., & SMUTKINA, O. Effect of irradiation on heavy petroleum and coal products. **Khimiia Tverdogo Topliva** , p. 55-59. 1986.

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B. and TURNBULL, A. Factor controlling naphthenic acid corrosion, **Corrosion**, n579, 1998

SMITH, D. F.; RODGERS, R. P.; RAHINI, P.; TECLEMARIAN, A.; MARSHALL, A. G. Effect of thermal treatment on acidic organic species from Athabasca bitumen heavy vacuum gas oil, analyzed by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry, **Energy Fuels**, v23, p. 314-319, 2009.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Analysis**, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., United States of America, 2001. 519 p.

SPEIGHT, J. G. **The chemisre and Technology of petroelum**, Marcel Dekker Inc., New York, United States of America, 2010. 984 p.

SOTO, S.; TAKANOHASHI, T. Molecular Weight Calibration of Asphaltenes Using Gel Permeation Chromatography/Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v19, p. 1991-1994, 2005.

SOTOMAYOR, J. C. **Las fases sólidas orgánicas en las explotación de petróleo y gas – Una contribución al análisis de sus causas**. GPA Estudios y Servicios Petroleros SRL, 2008.

SPERBER, O.; KAMINSKIY, W.; GEISSLER, A. A Pet. Sci. Technol, v23 p.47-54, 2005.

SUEIRAS FERNÁNDEZ, Belén. **Fraccionamiento de crudos por enfriamiento**. 2009. 94p. Trabajo de Fin de Carrera. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid.

SUTTON, G.; ROBERTS, L. **Paraffin precipitation during fracture stimulation**. Journal of Petroleum Technology, v26, p. 997-1004, September 1974.

SVENDSEN, J. A. Mathematical modeling of wax deposition in oil pipeline systems. **AIChE Journal**, v39, p 1261-1420, 1993.

SWALLOW, A. **Radiation Chemistry: an introduction**. Londres: Longman, 1973. 275p.

TAVARES, R. C. **Caracterização Do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como alternative na proteção anticorrosiva na indústria do petróleo**. 2009. 122p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM. Porto Alegre.

TOVAR, Laura Plazas. **Modelagem e simulação do processo de destilação molecular reativa visando à caracterização de petróleos nacionais**. 2012. Tesse (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TREJO, F.; CENTENO, G.; ANCHEYTA, J. Precipitation, Fractionation and Characterization of asphaltenes from heavy and light crudes oils. **Fuel**, v83, n16, p. 2169 – 2175, 2004.

TURNBULL, A.; SLAVCHEVA, E.; SHONE, B. Factors controlling naphthenic acid corrosion. **Corrosion**, v54, n11, p. 922-930, 1998.

YEPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acids. **Fuel**, v84, p. 97-104, 2005.

URSIN, J. R.; ZOLOTUKHIN, A. B. **Introduction to Petroleum Reservoir Engineering**. Høyskoleforlaget AS, Stavanger, 1997.

VAN KREVELEN, D.W. Graphical-Statistical Method for the Study of Structure and Reaction Processes of Coal. **Fuel**, v29, p. 269-284, 1950.

VAZ, Boniek Gontijo. **Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados**. 2011. 154p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VÁZQUEZ, D.; MANSOORI, G. A. Identification and Measurement of Petroleum Precipitates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v26, p. 49-55, 2000.

VIEIRA, A. S.; PINTO, L. D.; FELCMAN, J. e SIMÕES, A. Avaliação da estabilidade térmica da mistura de biodiesel de mamona (30%) ao biodiesel de soja. 2º Congresso Analítica Latin America, 2011.

VER WIEBE, W. A. **How oil is found?** Edwards Brothers, INC. Ann Arbor, Michigan, 1953.

VILLALBA, Sergio Andres. **Avaliação de tecnologia para redução da viscosidade de resíduos pesados de petróleo utilizando laser**. 2011. 119p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

WHITEHURST, D. D.; FARCASIU, M.; MITCHELL, T. O.; DICKERT, J. J. Jr, ‘The Nature and Origin of Asphaltenes in Processed Coals’, EPRI Rep. AF-480, Proj. 410-1, Ann. Rep., 1977.

WOODS, J.; KUNG, J.; KINGSTON, D.; KOTLYAR, L.; SPARKS, B.; MCCRACKEN, T. Canadian crudes: A comparative study of SARA fractions from a modified HPLC separation technique. **Oil & Gas Science and Technology**, v63, n1, p. 151-163, 2008.

WUNDERLICH, B.; BOLLER, A.; OKAZAKI, I.; ISHIKIRIYAMA, K. Heat capacity determination by temperature modulated DSC and its separation from transition effects. **Thermochimica acta**, v125, p. 304-305, 1997.

ZANIER, A.; JACKLE, H. W. Heat capacity measurements of petroleum fuels by modulated DSC. **Thermochimica acta** , v. 287, p. 203-212, 1996.

ZAYKINA, R.F; ZAYKIN, YU. A.; MAMONOVA, T.B.; NADIROV, N.K. Radiation-thermal processing of high-viscous oil from karazhanbas field. **Radiation Physics and Chemistry**, v60, p. 211-221, 2001.

ZAYKINA, R.F; ZAYKIN, YU. A.; MAMONOVA, T.B.; NADIROV, N.K. Radiation methods for demercaptanization and desulfurization of oil products. **Radiation Physics and Chemistry**, v63, p. 621-624, 2002.

ZAYKINA, R.F; ZAYKIN, YU. A.; YAGUDIN, SH. G.; FAHRUDDINOV, I.M. Specific approaches to radiation processing of high-sulfuric oil. **Radiation Physics and Chemistry**, v71, p. 465-468, 2004.

ZHAN, D.L.; FENN, J.B. Electrospray Mass Spectrometry of Fossil Fuels. **Int. J. Mass Spectrom.** v194, p. 197-208, 2000.

ZÚÑIGA, L. **Modelagem e Simulação do processo de destilação molecular e determinação experimental aplicado a resíduos pesados de petróleo.** 2009. 325p. Tese (Doutorado) - LPDS, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

<http://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/>

<http://lawofenergy.blogspot.com.br/p/esquemas-de-producao-no-refino-de.html>.

<http://pt.scribd.com/doc/62788439/TRANSICAO-VITREA>

[http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel\\_permeation\\_chromatography\\_theory/conventional\\_calibration\\_gpc\\_theory.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel_permeation_chromatography_theory/conventional_calibration_gpc_theory.htm)

[http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel\\_permeation\\_chromatography\\_theory/separations\\_theory.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel_permeation_chromatography_theory/separations_theory.htm)

<http://www.petrobras.com.br/minisite/presal/pt/uma-nova-fronteira/>

<http://www.sinorg.uji.es/docencia.htm>

<http://www.slideshare.net/balzasbravas/termogravimetra>

MINPLAN: Página Web do Ministério de Planejamento Federal, Investimento Público e Serviços. <http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=450>. República Argentina.

## ANEXO A – RESÍDUOS GERADOS

No desenvolvimento do trabalho foram gerados resíduos que foram tratados como descrito a seguir:

Nas irradiações feitas para o petróleo S foram obtidas a como resíduos pequenas quantidades de petróleo que ficou na porta amostras. Para a limpeza das porta amostras, estas foram introduzidos em um pote de vidro com querosene durante dois dias e posteriormente foram retiradas do pote e foram limpas com papel toalha.

O querosene foi descartado em uma garrafa de vidro âmbar com o rótulo corresponde e estocada no próprio laboratório na espera do dia da coleta e retirada de resíduos da FEQ. Na Figura A1. é apresentado o modelo do rótulo utilizado para identificar as garrafas de vidro no laboratório. Assim mesmo, é feita uma planilha em excel que contem informações como o Laboratório e professor responsável pelos resíduos, o departamento, a composição do resíduo o recipiente de estocagem, volume do resíduo e o volume do recipiente. Esta planilha é realizada para a identificação de todos os resíduos do laboratório que serão descartados o dia da coleta de resíduos da FEQ.

Nas caracterizações realizadas, resíduos contendo pequenas quantidades de amostras com dissolvente foram gerados. Estes resíduos foram colocados em frascos de vidro âmbar e rotulados.

Para Calorimetria diferencial de varredura foram obtidos resíduos sólidos que foram colocados em frascos de vidro e armazenados na espera do dia da coleta da FEQ.

Para o descarte e organização dos resíduos foram tido em contas aspectos como:

- Os frascos não podem estar vazando ou com marcas de líquido por fora;

- Os rótulos não podem ter rasuras, desenhos ou manchas, uma vez que podem dar indício de vazamento no frasco;
- O volume de líquido em cada frasco não pode ultrapassar 75% do volume do frasco;
- Os resíduos precisam estar com pH neutro.

Outras caracterizações como análise elementar, microscopia ótica de luz polarizada, ressonância magnética nuclear, termogravimetria e cromatografia líquida de alto desempenho foram realizadas em um intercâmbio realizado com a Universidade Rey Juan Carlos localizada em Móstoles, Madrid. O descarte dos resíduos foi feito seguindo as normas do Laboratório de Caracterização da Universidad Rey Juan Carlos, PETROLAB.

<b><u>RESÍDUO QUÍMICO</u></b>			
<i>Substitua está frase com o nome da sua Unidade por extenso</i>			
Departamento:		Data ou período	
Laboratório:			
Responsável pelas informações:			
Resíduo gerado na análise de:		pH =	
<b><i>PREENCHIMENTO OBRIGATÓRIO</i></b>			
<b>O RESÍDUO CONTEM (preencha SIM OU NÃO para cada item)</b>			
HALOGENADOS	<input type="checkbox"/>	PRESEÇA DE ENXOFRE OU SUBSTÂNCIAS SULFURADAS	<input type="checkbox"/>
ACETONITRILA	<input type="checkbox"/>	GERADOR DE CIANETOS	<input type="checkbox"/>
METAIS PESADOS	<input type="checkbox"/>	AMINAS	<input type="checkbox"/>
<b>COMPOSTOS (Inclusive água)</b>		<b>PORCENTAGEM NO RESÍDUO</b>	
<b>ATENÇÃO: Utilize apenas 75% do volume do frasco</b>			

Figura A.1 – Rótulo resíduo químico.

## APÊNDICE A – PUBLICAÇÃO DE TRABALHOS

BALLESTEROS HERNÁNDEZ, J.A.; JARDINI A., WOLF, M. R. M.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C. Determination of thermal properties of cuts and residue streams obtained in the molecular distillation process. 11th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, June 2010. Jersey City, New York, Estados Unidos.

BALLESTEROS HERNÁNDEZ, J.A.; JARDINI, A.; WOLF, M. R. M.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C.; SIEGEL, C. Sensoriamento em tempo real do processo de destilação molecular e determinação de algumas propriedades térmicas dos cortes e resíduos obtidos neste processo. Setembro 2010. Rio de Janeiro, Brasil.

BALLESTEROS HERNÁNDEZ, J.A.; CELIS ARIZA, O.J.; JARDINI, A.; MACIEL, R. F.; GOMES, A. de O.; MEDINA, L. C. Craqueamento térmico de petróleos e redução de contaminantes utilizando laser infravermelho. 2º Encontro Petrobras e Universidades de Novas Tecnologias para Avaliação de Petróleos. Maio, 2011. Rio de Janeiro, Brasil.

BALLESTEROS HERNÁNDEZ, J.A.; JARDINI, A., WOLF, M. R. M.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C. Determination of thermal properties of cuts and residue streams obtained in the molecular distillation process. Journal of Chemistry and Engineering Chemistry. Vol 5, N°8, August, 2011.

BALLESTEROS HERNÁNDEZ, J. A.; VELASCO, L.; GIMENEZ, R.; COTO, B.; LOVO, E.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. Prediction of wax precipitation in cuts and residues streams obtained in the molecular distillation process. 13th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, June 2012. St. Petersburg Beach, Florida, Estados Unidos.