

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Desenvolvimento de Metodologia e Obtenção do Peso Molecular do Petróleo do Pré-sal Usando Calorimetria

AUTORES:

Wilfred Jaramillo, Rafael Santos, Anete Coelho, Paulo Couto, Papa Matar, Frederico Tavares

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA E OBTENÇÃO DO PESO MOLECULAR DO PETRÓLEO DO PRÉ-SAL USANDO CALORIMETRIA

Resumo

O peso molecular é um parâmetro crítico na caracterização do petróleo e suas frações, desempenhando um papel fundamental em simulações e otimização de processos de engenharia. Diversas propriedades coligativas, incluindo a redução da pressão de vapor (tonoscopia), elevação do ponto de ebulição (ebuliometria), mudanças na pressão osmótica (osmometria) e depressão do ponto de congelamento (criometria), são amplamente discutidas por suas aplicações na caracterização de compostos. A criometria, em particular, relaciona-se diretamente ao peso molecular e é calculada usando a equação de van't Hoff, que correlaciona a depressão do ponto de fusão de um solvente conhecido à presença de impurezas. Apesar do alinhamento teórico com a equação de van't Hoff, a aplicação da calorimetria exploratória diferencial (DSC) na determinação do peso molecular de óleos brutos é raramente documentada. Este estudo aborda essa lacuna empregando um calorímetro μ -DSC evo7 (Setaram) com uma célula de mistura para analisar soluções de n-hexadecano (soluto) e ciclohexano (solvente) em uma faixa de concentração de 0,05 a 0,21 molal. A constante crioscópica foi determinada como $20,6 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para validar essa metodologia, os pesos moleculares de compostos conhecidos — n-dodecano, fenantreno, n-pentadecano, n-eicosano e esqualeno — foram medidos. Os resultados exibiram uma variação média de menos de 1% em relação aos valores da literatura, o que é altamente satisfatório considerando a presença de impurezas nas substâncias testadas. A metodologia foi posteriormente aplicada a seis amostras de petróleo do pré-sal, obtendo pesos moleculares entre 264,03 e 373,90 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, com uma variação média de 2,2% quando comparada aos dados obtidos do 5009 CRYETTE WR Automatic Cryoscope, um instrumento padrão na indústria de petróleo para determinação de massa molecular via criometria. A aplicação bem-sucedida dessa nova metodologia, com sua precisão e confiabilidade, confirma seu potencial como uma ferramenta valiosa para a determinação do peso molecular de amostras de petróleo. A faixa de pesos moleculares abordada (170,33 a 410,73 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e a consistência dos resultados destacam sua robustez e precisão. Em conclusão, este estudo demonstra que a calorimetria exploratória diferencial, quando alinhada aos princípios da criometria, oferece um método confiável e eficaz para determinar o peso molecular de óleos brutos. Essa abordagem não só amplia as técnicas analíticas disponíveis para a indústria do petróleo, mas também garante uma caracterização molecular precisa, essencial para otimizar várias aplicações de engenharia e processamento.

Palavras-chave: massa molecular, calorimetria, crioscopia.

Abstract

Molecular weight is a critical parameter in the characterization of petroleum and its fractions, playing a pivotal role in simulations and optimization of engineering processes. Various colligative properties, including vapor pressure reduction (tonoscopy), boiling point elevation (ebullioscopy), osmotic pressure changes (osmoscopy), and freezing point depression (cryoscopy), are extensively discussed for their applications in compound characterization. Cryoscopy, in particular, relates directly to molecular weight and is calculated using the van't Hoff equation, which correlates the melting point depression of a known solvent to the presence of impurities. Despite the theoretical alignment with the van't Hoff equation, the application of differential scanning calorimetry (DSC) in determining the

molecular weight of crude oils is scarcely documented. This study addresses this gap by employing a μ -DSC evo7 calorimeter (Setaram) with a mixing cell to analyze solutions of n-hexadecane (solute) and cyclohexane (solvent) across a concentration range of 0.05 to 0.21 molal. The cryoscopic constant was determined to be $20.6 \pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$. The molecular weights of known compounds—n-dodecane, phenanthrene, n-pentadecane, n-eicosane, and squalene—were measured to validate this methodology. The results exhibited an average deviation of less than 1% from literature values, which is highly satisfactory considering the presence of impurities in the substances tested. The methodology was subsequently applied to six pre-salt petroleum samples, yielding molecular weights between 264.03 and 373.90 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, with an average deviation of 2.2% when compared to data obtained from the 5009 CRYETTE WR Automatic Cryoscope, a standard instrument in the petroleum industry for molecular mass determination via cryoscopy. The successful application of this new methodology, with its precision and reliability, confirms its potential as a valuable tool for the molecular weight determination of petroleum samples. The range of molecular weights addressed (170.33 to 410.73 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and the consistency of results highlight its robustness and accuracy. In conclusion, this study demonstrates that differential scanning calorimetry, when aligned with the principles of cryoscopy, offers a reliable and effective method for determining the molecular weight of crude oils. This approach not only broadens the analytical techniques available to the petroleum industry but also ensures precise molecular characterization, essential for optimizing various engineering and processing applications.

Keywords: molecular weight, calorimetry, cryoscopy.

Introdução

A determinação do peso molecular é essencial para a caracterização de substâncias químicas, e na literatura é reportado técnicas baseadas em propriedades coligativas (Akhter; Alam, 2023). As propriedades coligativas são aquelas que dependem exclusivamente do número de partículas de soluto em uma solução, e não de suas identidades químicas específicas. Entre as técnicas que utilizam tais propriedades, destacam-se: redução da pressão de vapor (tonoscopia), elevação do ponto de ebulição (ebulioscopia), pressão osmótica (osmometria) e depressão do ponto de congelamento (crioscopia).

A crioscopia se destaca como um dos métodos mais utilizados e baseia-se no princípio de que a adição de um soluto não volátil a um solvente puro resulta em uma diminuição do ponto de congelamento do solvente (Fink, 2012). Essa diminuição é proporcional à molalidade da solução, o que permite a determinação precisa do peso molecular de substâncias de massa molecular baixa a moderada. A simplicidade da técnica, que requer equipamentos relativamente simples, aliada à sua capacidade de fornecer resultados precisos, faz da crioscopia uma ferramenta valiosa na análise química. Além disso, sua versatilidade permite sua aplicação a uma ampla gama de solutos e solventes, o que a torna um método amplamente aplicável.

A análise pode ser realizada em vidraria simples, com termômetros calibrados, bem como em equipamentos crioscópicos automatizados projetados para análise de massa molecular. Brown (1979) utilizou a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar a pureza de substâncias utilizando a depressão do ponto de congelamento. O autor ressalta como o DSC, ao fornecer uma análise detalhada

das curvas de fusão, pode estimar a pureza com alta precisão, especialmente em sistemas eutéticos. Desta maneira, é possível obter resultados confiáveis de temperatura de congelamento a partir de termogramas oriundos de DSC e aplicá-los no cálculo da massa molecular de substâncias, embora, raramente, a determinação da massa molecular é derivada do perfil de DSC.

No entanto, a crioscopia também apresenta algumas limitações que devem ser consideradas. A técnica depende da solubilidade do soluto no solvente, o que pode restringir sua aplicação a sistemas específicos. Além disso, a pureza dos reagentes é crucial, pois impurezas podem afetar significativamente os pontos de congelamento, comprometendo a precisão dos resultados. Fortes interações intermoleculares entre o soluto e o solvente podem desviar os resultados da idealidade prevista pela lei de Raoult, representando outro desafio na utilização da crioscopia para a determinação precisa do peso molecular (Mikulak; Runquist, 1961).

Com foco na obtenção da massa molecular de óleos mortos oriundos do pré-sal e alinhado com a literatura de maneira a preencher a lacuna existente, o presente trabalho tem por objetivo realizar análise de determinação do ponto de congelamento de substâncias escolhidas utilizando microcalorimetria e relacionando este dado com massa molecular através da equação do abaixamento crioscópico.

Metodologia

O equipamento utilizado é o microcalorímetro μ DSC, modelo evo7, da empresa Setaram. Os reagentes usados nesta pesquisa são apresentados na tabela 1, a seguir:

Tabela 1. Substâncias utilizadas neste estudo e suas respectivas purezas e marcas.

Reagente	Pureza (%)	Marca
Cicloexano	$\geq 99,0$	Isofar
n-Hexadecano	$\geq 99,0$	Sigma-Aldrich
n-Dodecano	$\geq 99,0$	Sigma-Aldrich
n-Pentadecano	$\geq 99,0$	Sigma-Aldrich
n-Eicosano	99,0	Sigma-Aldrich
Fenantreno	98,0	Sigma-Aldrich
Esqualeno	98,0	Sigma-Aldrich

A escolha do solvente é um ponto importante, visto que cada substância possui sua constante crioscópica, K_f , e deve-se considerar a capacidade do solvente em solubilizar os compostos que serão analisados.

Neste estágio inicial do estudo escolheu-se cicloexano como solvente, contudo é necessário determinar seu K_f , pois o reagente possui pureza de 99%. Além disso determinou-se os limites da aplicação de abaixamento crioscópico dado por:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \quad (1)$$

Onde ΔT_f é a depressão do ponto de congelamento (diferença entre o ponto de congelamento do solvente puro e o da solução), K_f é a constante crioscópica do solvente e m é a molalidade da solução (moles de soluto por quilograma de solvente).

Foram preparadas soluções de molalidades conhecidas de n-hexadecano (soluto) em cicloexano. Posteriormente, 0,250g de solução são transferidos para a célula do μ DSC e a amostra é então submetida à sequência de temperatura a seguir sobre agitação contínua de 50 rpm:

1. Isoterma a 25 °C por 10 minutos
2. Resfriamento de 25 °C até 9 °C, 1 °C/min
3. Resfriamento de 9 °C até -4 °C, 0,2 °C/min
4. Aquecimento: -4 °C até 25 °C, 1 °C/min

As temperaturas de congelamento do solvente puro e das soluções (depressão do ponto de congelamento) são observadas no estágio 3 e para um congelamento lento e consequentemente a tomada de um dado mais preciso a taxa de arrefecimento é reduzida em relação às outras.

Uma vez determinados os limites de aplicação da equação de depressão crioscópica e a constante crioscópica, foram realizados testes com cinco substâncias – n-dodecano, n-pentadecano, n-eicosano, fenantreno e esqualeno – a fim de se obter suas massas molares através da equação 1. Conhecendo-se a molalidade da solução é possível relacioná-la com a massa molar do soluto e relacioná-lo com a primeira equação, fornecendo, portanto, a equação 2.

$$M_{\text{soluto}} = \frac{K_f \cdot m_{\text{soluto}}}{\Delta T_f \cdot m_{\text{solvente}}} \quad (2)$$

Onde M_{soluto} , m_{soluto} e m_{solvente} são respectivamente a massa molar do soluto e as massas de soluto e solvente na solução.

De maneira análoga aos solventes, a metodologia foi aplicada à seis óleos do pré-sal brasileiro para obtenção de suas massas molares e comparadas com dados do 5009 CRYETTE WR Automatic Cryoscope, um instrumento padrão na indústria de petróleo para determinação de massa molecular via criometria.

Resultados e Discussão

Para obtenção da constante crioscópica obteve-se a temperatura de congelamento do cicloexano e de suas soluções com n-hexadecano a partir dos termogramas da análise calorimétrica, destes resultados calcula-se a diferença entre as temperaturas de congelamento do solvente e das soluções, ΔT_f , em °C. Inicialmente é necessário avaliar os limites da equação de abaixamento crioscópico para, por conseguinte, escolher molalidades de soluções adequadas. Para as misturas preparadas observou-se o comportamento presente na figura 1.

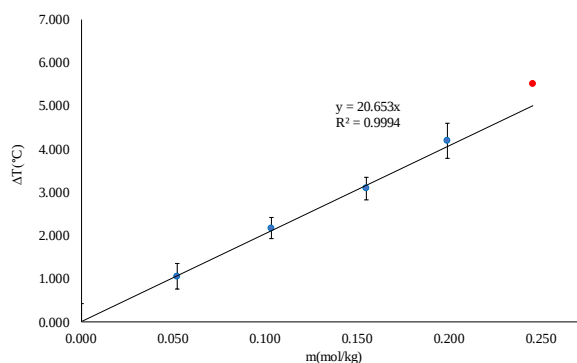


Figura 1. Relação de linearidade entre as diferenças de temperatura de congelamento e molalidade.

Observando o gráfico da figura 1 é possível concluir que molalidades superiores a $0,2 \text{ mol}_{\text{solute}} \cdot \text{kg}_{\text{solvente}}^{-1}$. Desta maneira determina-se que os limites de molalidade para uso da equação de depressão da temperatura de congelamento utilizando cicloexano como solvente é de 0,0 a $0,2 \text{ mol}_{\text{solute}} \cdot \text{kg}_{\text{solvente}}^{-1}$.

Adicionalmente, calculou-se a K_f para o cicloexano utilizado a partir das misturas preparadas. Os resultados estão contidos na tabela 2 e é possível perceber o resultado da mistura de $0,251 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ apresentou valor de K_f consideravelmente elevado quando comparado às outras composições.

Tabela 2. Cálculo da constante crioscópica do cicloexano.

m ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$\Delta T_f (^\circ\text{C})$	$K_f (^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
0,052	1,053	20,25
0,103	2,166	21,03
0,154	3,090	20,06
0,199	4,194	21,08
0,241	5,507	22,85

Calculou-se, portanto, o intervalo de K_f em $20,60 \pm 0,54 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. O valor médio foi utilizado para a obtenção das massas molares dos hidrocarbonetos selecionados.

Os hidrocarbonetos selecionados foram analisados em duplicata e o valor médio das massas molares obtidas são apresentadas na tabela 3.

Observando os resultados é possível dizer que a metodologia empregada resulta em dados de massa molar satisfatórios quando comparados com a referência. O maior desvio da referência é 2,4% para o fenantreno, isso pode ter algumas possíveis explicações. De todas as substâncias testadas o

fenantreno é sólido e aromático, ou seja, necessita de completa solubilização no solvente, que é naftênico e apolar, podendo ter acontecido algum problema de afinidade química. Além disso, a pureza do reagente utilizado é de 98% e as impurezas podem ter influenciado na resposta.

Tabela 3. Massas molares dos compostos e comparação com a referência.

Soluto	$M_{\text{solute}}^{\text{calc}} (g \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{\text{solute}}^{\text{ref}} (g \cdot \text{mol}^{-1})^*$	Desvio (%)
n-Dodecano	170,16	170,33	-0,1
n-Pentadecano	213,60	212,42	0,6
n-Eicosano	281,75	282,47	-0,3
Fenantreno	182,58	178,23	2,4
Esqualeno	409,06	410,73	-0,4

* Os valores são referentes aos reportados no NIST.

Uma vez validada a metodologia para substâncias puras, realizou-se a análise para óleos oriundos do pré-sal brasileiro. A análise foi realizada em duplicata e os resultados estão contidos na tabela 4 juntamente com o dado de massa molecular obtido pelo Cryette, tomado neste trabalho como referência (subscrito ref), e o desvio absoluto percentual.

Os resultados obtidos utilizando o μ DSC foram muito satisfatórios quando comparados com os dados oriundos do Cryette. De maneira geral, apenas dois óleos apresentaram desvios absolutos superiores a 1,0%, corroborando com o bom desempenho da metodologia desenvolvida no microcalorímetro.

Tabela 4. Massa molecular dos óleos brasileiros e a comparação com a referência.

Óleo	$M_{\text{óleo}}^{\text{DSC}} (g \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{\text{óleo}}^{\text{ref}} (g \cdot \text{mol}^{-1})$	Desvio (%)
A	373,90	372,78	0,3
B	293,72	313,98	6,5
E	264,03	277,76	4,9
G	277,44	276,80	0,2
H	363,25	362,63	0,2
I	289,38	291,72	0,8

Os maiores desvios observados para os óleos B e E podem ser explicados pela amostragem, podendo haver diferenças na composição, ou ainda pelo uso do cicloexano como solvente. Sabe-se que cicloexano não é um bom solvente de asfaltenos (Santos *et al.*, 2022), o que pode ter levado à precipitação e consequentemente uma má solubilização da amostra de óleo.

Pedersen *et al.* (2014) disseram que a incerteza na massa molecular de um óleo estável a partir de um *flash* de uma amostra de fundo do poço para condições padrão será de pelo menos 10% ao utilizar crioscopia para determinação desta propriedade. Utilizando a mesma métrica na comparação dos resultados aqui apresentados, pode-se dizer que a metodologia foi aplicada de forma adequada.

Conclusões

Neste estudo, foi desenvolvida e validada uma metodologia para a determinação do peso molecular de amostras de petróleo do pré-sal utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos demonstraram que a técnica, alinhada aos princípios da crioscopia, proporciona uma precisão comparável aos métodos tradicionais utilizados na indústria, como o crioscópio automático. A faixa de pesos moleculares abordada e a consistência dos resultados reafirmam a robustez e a eficácia da metodologia proposta. Esta abordagem amplia as ferramentas analíticas disponíveis para a caracterização de óleos brutos, oferecendo uma alternativa confiável e eficiente para a otimização de processos de engenharia e processamento no setor de petróleo.

Agradecimentos

Agradecemos à Shell e ao ATOMS.

Referências Bibliográficas

AKHTER, M.; ALAM, M. M. Colligative Properties. In: **Physical Pharmacy and Instrumental Methods of Analysis**. Springer Nature Switzerland, 2023. p. 21-44.

FINK, J.K. **Petroleum's engineer guide to oil field chemicals and fluids**. Austria: Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2012.

MIKULAK, R.; RUNQUIST, O. Molecular weights by cryoscopy: a general chemistry laboratory experiment. **Journal Of Chemical Education**, American Chemical Society (ACS), v.38, n.11, p.557, 1961.

BROWN, M. E. Determination of purity by differential scanning calorimetry (DSC). **Journal of Chemical Education**, v. 56, n. 5, p. 310, 1979.

PEDERSEN, K.S., CHRISTENSEN, P.L., SHAIKH, J.A. **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**, 2 ed. CRC Press: 2014.

SANTOS, R; LIMA, E.; PAREDES, M. Solubility of asphaltenes samples in polar and apolar synthetic mixtures: experimental and modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.40, n.2, p.585-597, 2022.