

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÕES DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO POR MEIO DE ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS, DENSIDADE, VISCOSIDADE E TEOR DE ENXOFRE

AUTORES:

Gabriella Sousa de Melo¹, Larissa Beatriz de Mendonça Moura², Ana Gabriela Soares da Silva³,
Larissa Sobral Hilário⁴, Djalma Ribeiro da Silva⁵

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química – NUPPRAR, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE¹

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

CARACTERIZAÇÕES DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO POR MEIO DE ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS, DENSIDADE, VISCOSIDADE E TEOR DE ENXOFRE

Abstract

Classification and characterization of crude oil in real time is one of the most significant challenges current industry petrochemicals. Thermogravimetric analysis (TGA) coupled with conventional characterization techniques allow the characterization and classification of different types of oil. In this work, we used four oil samples collected at different points of the Potiguar Basin, which were called: A1, A2, A3, and A4. These were characterized by specific mass, ° API, viscosity, sulfur content, and thus correlate with the Thermogravimetric Analysis. In the first stage of this study, were performed analysis of mass loss of the samples in the region distillation (20-280 ° C), it was observed that the samples A3 and A4 had a sudden loss of mass due to the presence of more components light in his compositions unlike the samples A1 and A2, that these are heavy oil, which can be proven by the results of specific mass and ° API and, because they are heavy oils, have higher values of viscosity and content sulfur. Thus, they have a higher decomposition in the region of cracking. Besides that, can be concluded that specific mass, ° API, sulfur content and viscosity are related to the behavior of the mass loss in thermogravimetric analysis.

Introdução

De acordo com o *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), Análise Térmica consiste na “análise da mudança da propriedade de uma amostra, a qual é relacionada à alteração controlada da temperatura” (BROWN, 2001). Em outras palavras, trata-se de um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo (GIOLITO, 1987).

Uma das técnicas de análise térmica mais empregada é a Termogravimetria-TG, a qual trata-se de uma técnica através da qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (LEIVA; CRNKOVIC; SANTOS, 2006). Ao longo das últimas décadas, a Análise Termogravimétrica tem sido empregada para o estudo do efeito da composição do petróleo e a cinética de degradação. Esta, quando aliada as demais técnicas de caracterização, apresenta resultados coerentes correlacionando-se com as propriedades físico-químicas (RIBEIRO; SILVA; ARAUJO, 2013).

Diante dessa conjuntura, este trabalho tem como objetivo caracterizar amostras de petróleo, utilizando a técnica de TG, e correlacionar os resultados com os valores obtidos pelas demais técnicas de caracterização de petróleo, como a de °API, massa específica, viscosidade e teor de enxofre.

Metodologia

Para a realização deste trabalho, as amostras de petróleo foram coletadas em diferentes pontos provenientes da Bacia Potiguar-RN. Em cada um destes pontos, foi coletado um volume de 500 mL de amostra para a caracterização do petróleo e realização da Análise de TG. Após coletadas, as amostras foram acondicionadas adequadamente e refrigeradas a 4°C, sendo então encaminhadas para a Central Analítica do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) – UFRN para o preparo e posterior realização dos ensaios, onde as mesmas receberam uma codificação: A1, A2, A3 e A4.

A metodologia empregada consiste em duas etapas: inicialmente, realizou-se uma caracterização do petróleo através das medidas da massa específica, °API, teor de enxofre e viscosidade. Em seguida, realizou-se a Análise Termogravimétrica das amostras. Para a determinação da massa específica e do °API, foi utilizado um densímetro Digital Tubo-U Oscilatório, modelo DMA 5000M, Anton Paar. O equipamento é fundamentado no método oficial ASTM D 4052.

A medição do valor da massa específica foi realizada de acordo com o estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), a fim de realizar a padronização da medição da densidade de um líquido que deve ser feita a 20°C.

Para a determinação da viscosidade, utilizou-se o viscosímetro SVM 3000, Anton Paar, com o objetivo de realizar medidas de viscosidade dinâmica e viscosidade cinemática. A operação do equipamento é fundamentada na ASTM D 455-65 e ASTM D 7042.

A fim de determinar o teor de enxofre, utilizou-se um Analisador de Enxofre por Fluorescência de Ultravioleta, ANTEK 9000HNS. Quanto à preparação das amostras, estas foram inicialmente aquecidas a uma temperatura de 80°C em um banho-maria durante 30 minutos e submetidas a um processo de agitação mecânica. Logo em seguida, pesou-se, aproximadamente, 0,1g de petróleo (anotadas suas massas) e, em seguida, realizou-se a solubilização das mesmas através da adição do reagente tolueno em balões volumétricos de 10 mL. Por fim, transferiu-se alíquotas para vials de 2mL e seguiram para o analisador de enxofre. Este procedimento foi necessário para a garantia da homogeneidade da amostra.

Na segunda etapa da metodologia adotada neste trabalho, a Análise TG foi realizada nas amostras, as quais foram aquecidas a um programa de temperatura controlada de 25°C (temperatura ambiente) até 900°C, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL/min. A massa das amostras entre 9 e 14 mg e cadinho de platina com dimensões de 1,5 mm de altura e 5 mm de diâmetro foram utilizados como porta amostra. O equipamento utilizado foi o sistema TG/DTA da marca Shimadzu, modelo DTA-60H.

Resultados e Discussão

Nesta sessão, serão discutidos e correlacionados os resultados obtidos através das análises de massa específica, °API, viscosidade e teor de enxofre com aqueles fornecidos pelos gráficos da Análise Termogravimétrica (TG). Na Tabela 1, os resultados referentes às análises de caracterização, massa específica, °API, viscosidade e teor de enxofre:

Tabela 1: Resultados de massa específica, °API, viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e teor de enxofre das amostras.

Petróleos	Massa Específica (g/cm³)	°API	Viscosidade Dinâmica (mPa.s)	Viscosidade Cinemática (mm²/s)	Teor de Enxofre (mg/L)
A1	0,942	18,712	485,51	522,83	4186,87
A2	0,928	20,978	472,86	517,42	3955,25
A3	0,858	33,418	11,258	13,869	356,04
A4	0,847	35,560	8,073	9,702	341,46

Segundo Thomas (2001), o petróleo é classificado de acordo com o °API, (*American Petroleum Institute*) utilizado para medir a densidade relativa de óleo e seus derivados, de forma que,

quanto maior a densidade medida do óleo em análise, menor é o °API. Assim, o petróleo é classificado em petróleo leve, médio, pesado e extrapesado.

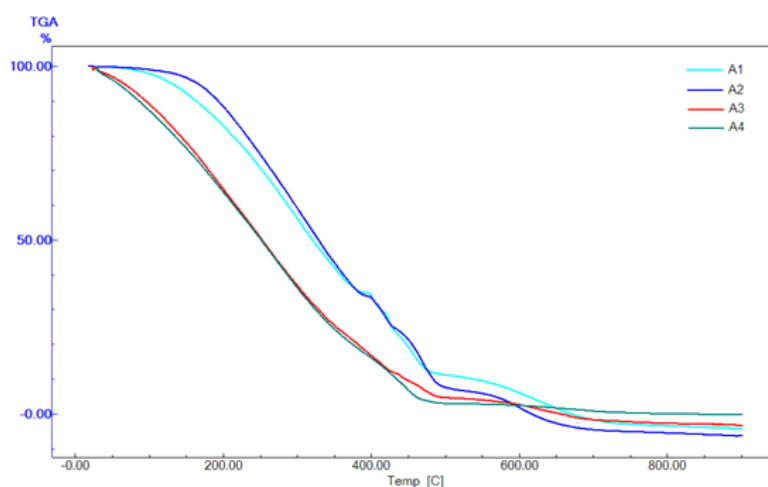
Desse modo, ao analisarmos os resultados da Tabela 1, foi possível classificar, segundo Thomas (2001), que as amostras A3 e A4 tratavam-se de petróleos leves, ao passo que as amostras A1 e A2 foram classificadas como petróleos pesados.

Quanto ao resultado do teor de enxofre, segundo Mello (2007), em termos gerais, compostos que contém esse elemento estão presentes em todos os petróleos, e na maioria das vezes, é válida a tendência que, quanto maior a densidade do petróleo (consequentemente menor °API), maior o seu teor de enxofre. De fato, através dos dados da Tabela 1, observou-se que as concentrações de enxofre nas amostras A1 e A2 (óleos pesados) foram em torno de dez vezes maiores que as amostras A3 e A4 (óleos leves). Conforme Thomas (2001), isto ocorreu porque compostos que contém enxofre, assim como compostos que contém oxigênio, nitrogênio e metais, considerados como impurezas, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

Com relação à viscosidade dinâmica e cinemática, antes de discutirmos seus resultados, faz-se necessário conceituarmos esses termos. A viscosidade dinâmica consiste na resistência do fluido ao escoamento e pode ser definida como sendo a relação entre tensão de cisalhamento aplicada ao fluido e a taxa de cisalhamento decorrente da aplicação dessa tensão, e a viscosidade cinemática, por sua vez, definida como o quociente entre a viscosidade absoluta pela massa específica, ambas à mesma temperatura (FARAH, 2013). Assim, as amostras A1 e A2, consideradas como petróleos pesados, mais densos, apresentaram uma maior resistência ao escoamento, ou seja, maior viscosidade. Ao contrário das amostras A3 e A4, que são petróleos leves, menos densos, apresentaram uma menor resistência ao fluxo, em consequência, menores valores de viscosidade.

A Figura 1 traz as curvas obtidas das amostras durante a Análise Termogravimétrica. Verificou-se a primeira região de perda de massa na faixa de temperatura de 20-400°C relativa ao processo de destilação e vaporização de hidrocarbonetos de cadeias menores. Segundo Ali (2011), no intervalo entre 20-280°C, região de destilação, ocorre a evaporação dos compostos voláteis. As amostras A3 e A4, por se tratarem de petróleos leves, sofreram uma destilação nessa região, comprovando um maior percentual de hidrocarbonetos leves e consequentemente menores teores de enxofre.

Figura 1: Gráfico das Análises Termogravimétricas das amostras A1, A2, A3 e A4.



Entretanto, as amostras A1 e A2 foram classificadas como petróleos pesados. Desse modo, a perda de massa observada entre 20-280°C foi menos brusca, o que pode ser explicado por uma maior

concentração de enxofre e de hidrocarbonetos mais pesados que não vaporizam nessa faixa de temperatura. Na segunda região analisada de perda de massa, que compreende o intervalo entre 400-800°C referente à etapa de craqueamento, verificou-se que, após a temperatura de 500°C, as perdas de massa permaneceram com valores muito baixos, tendendo a se tornar constantes até o término da análise, o que se deve, provavelmente, à oxidação do material carbonáceo. Ainda ao analisarmos esta segunda faixa de temperatura (400-800°C), foi possível notar que as amostras A1 e A2 sofreram uma queda na sua perda de massa mais significativa devido à presença de compostos que não volatilizaram na primeira etapa e que sofreram craqueamento frente às amostras A3 e A4, as quais exibiram menores teores de enxofre, densidade e viscosidades e, portanto, apresentaram melhor destilação.

Conclusões

Destarte, ao final dos ensaios realizados, foi possível inferir que na Análise por Termogravimetria (TG), as curvas de degradação térmica apresentaram inclinações diretamente proporcionais ao °API, bem como foram observadas as duas regiões de perda de massa descritas na literatura, a região de destilação e a região de craqueamento. As amostras A3 e A4 apresentaram maior quantidade de hidrocarbonetos de cadeia de menor peso molecular e, conseqüentemente, menores teores de enxofre, tornando-se, assim, mais voláteis na região de destilação. Porém, as amostras A1 e A2 necessitaram de uma maior quantidade de energia para quebra das moléculas, levando, assim, a uma menor perda de massa nessa temperatura de destilação. Foi possível concluir, também, que a massa específica, °API, viscosidade e teor de enxofre estão diretamente relacionados ao comportamento de perda de massa durante a Análise Termogravimétrica.

Ademais, a Análise Termogravimétrica (TG) se mostrou uma ferramenta em potencial relevante para auxiliar no estudo e caracterizações de amostras de petróleos, tendo em vista que requer uma pequena quantidade de amostra para os ensaios, variedade de resultados em um único gráfico, não há necessidade de preparo de amostra e pode apresentar uma vasta aplicabilidade.

Agradecimentos

Ao NUPPRAR - Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Água Produzida e Resíduo, à UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao PRH-PB 222 – Programa Petrobras de Recursos Humanos.

Referências Bibliográficas

ALI, M. A.; SIDDIQUI, M. A. B.; ZAIDI, S. M. J.; **J. Thermal Anal.** 1998, 51, 307.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. 2. ed. Dordrecht: KluwerAcademicPublishers, 2001.

FARAH, Marco Antônio. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

GIOLITO, I. **Apostila de métodos termoanalíticos**. São Paulo: IQ/USP, 1987, V. 1 e 2.

LEIVA, Cecilia Rocío Morales; CRNKOVIC, Paula Manoel; SANTOS, Antonio Moreira dos. O Emprego da Termogravimetria para Determinar a Energia de Ativação do Processo de Combustão de Óleos Combustíveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p.940-946, jul. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n5/31053.pdf>>. Acesso em: 13 fev. 2015.

MELLO, Paola de Azevedo. **Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado, Resíduo de Vácuo e Coque por ICP OES Após Combustão Iniciada por Microondas em Sistema Fechado**. 2007.11Of.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

PANTOJA, Patrícia Araújo. **Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino.** 2010. 143 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

RIBEIRO, Marcílio Pelicano; SILVA, Edjane Fabiula Buriti da; ARAUJO, Antonio Souza de. Análise de Amostras de Petróleo por Termogravimetria. **Revista Eletrônica de Petróleo e Gás**, Natal, v. 1, n. 1, p.24-29, abr. 2013.

RIBEIRO, Marcílio Pelicano. **Aplicação de Termogravimetria Acoplada à Espectrometria de Massas para Caracterização de Petróleo e Determinação da Curva de Evolução de Gás Sulfídrico.** 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

THOMAS, José Eduardo et al (Org.). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.