



## OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO SARA E APLICAÇÃO DE CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS CRUS

Gabriel Igor Queiroz Costa<sup>1</sup>, Luciene da Silva Santos<sup>1</sup>, Keverson Gomes de Oliveira<sup>1\*</sup>, Valdic Silva<sup>1</sup>, Clenildo de Longe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Campus Universitário, Avenida Senador Salgado Filho, 3000-Lagoa Nova, Natal/RN, 59078-970.

keversonoliveira@hotmail.com

### RESUMO

Na indústria do petróleo uma das principais metodologias para a caracterização do óleo, é o método SARA, que se baseia na separação das frações para petróleos médios e pesados, pelo uso de solventes de diferentes polaridades, porém trata-se de um método oneroso e bastante demorado. O foco deste trabalho foi a otimização do método SARA, utilizando centrifugação e banho ultrassom para a separação das frações do óleo, obtendo-se os percentuais mássicos das frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, que foram relacionados com propriedades físico-químicas do óleo cru, tais como, ponto de fluidez, densidade API e destilação PEV, que foram utilizados para a obtenção dos parâmetros de caracterização do óleo. Os resultados experimentais foram compatíveis aos obtidos por métodos matemáticos. A otimização do método SARA, utilizando centrifugação e banho ultrassom, mostrou-se eficaz na separação das frações dos óleos, reduzindo em 10 horas o tempo de separação dos asfaltenos, e a caracterização obtida foi satisfatória. Os resultados obtidos por correlações matemáticas para os parâmetros: ponto de anilina, fator Kuop, teor de aromáticos e densidade API, foram compatíveis com os valores das propriedades obtidos experimentalmente.

**Palavras-chave:** Separação SARA; Correlações matemáticas; Óleo bruto.

### 1. INTRODUÇÃO

Na indústria de petróleo, a principal matéria prima para produção de combustível é o óleo bruto, que é extraído dos campos de produção, porém o mesmo não apresenta aplicabilidade prática, sendo necessário um pré-processamento, seguida do refino, onde o petróleo é desmembrado em cortes ou frações comercialmente úteis [THOMAS, 2004].

O petróleo tornou-se também imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna, entretanto, essa principal fonte de energia

do mundo, ainda não possui um aproveitamento máximo de seus componentes para uso industrial. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de separar e caracterizar seus componentes para utilização mais eficiente. A caracterização composicional do petróleo e de suas frações é uma informação muito importante, pois, por meio desta, é possível determinar as condições operacionais de refino, fazer a seleção de catalisadores apropriados e de operações de mistura ("blending"), realizar a avaliação econômica das misturas e análises de impacto ambiental devido a emissões [IOB *et al.*, 1996].



As propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de petróleos variam sensivelmente com a quantidade relativa de cada grupo de substâncias constituintes, tais como: parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos, resinas e asfaltenos. Desta forma, devido às dificuldades de determinação dos diversos tipos de compostos que formam o petróleo, é usual a medição de suas propriedades físico-químicas e, a partir destas, ser estimada a composição do óleo [SKLO, 2005]. Por toda sua complexidade, a caracterização composicional e físico-química do petróleo e seus derivados são alvos constantes de estudo da comunidade científica e das empresas do setor [DUARTE *et al.*, 2006].

A composição global do petróleo pode ser compreendida pelo teor de hidrocarbonetos saturados, pelo teor de hidrocarbonetos aromáticos, e pelo conteúdo de resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio [SPEIGHT, 2006].

Existe uma dificuldade prática na determinação analítica da composição de petróleos, devido à grande quantidade de componentes presentes, principalmente para frações médias e pesadas. Os óleos pesados apresentam uma maior dificuldade de análise e caracterização em função da presença de componentes com grandes cadeias carbônicas, com um número vasto de isômeros com propriedades cromatográficas bem parecidas, além de alta viscosidade, demandando, por exemplo, o uso de elevadas temperaturas para análise. Deste modo torna-se interessante a caracterização dessas frações por meio da medição de suas propriedades físico-químicas e, a partir destas, estimar qual o tipo de composto predominante naquela mistura ou óleo.

Levando em consideração que a insuficiência de dados experimentais de

composição de óleos pesados é agravada pela insuficiência de métodos de separação dessas frações, que gerem resultados tão eficientes quanto aqueles utilizados em frações leves, além do reduzido número de propriedades que pode ser usado para esta caracterização [FARAH, 2006].

A caracterização é complementada por cálculos que estimam as grandezas chamadas fatores de caracterização, distribuição dos átomos de carbono por família de hidrocarboneto e ainda composição química das frações, esses cálculos também podem ser chamados de correlações matemáticas, e em geral elas utilizam propriedades básicas [IOB *et al.*, 1996].

Este trabalho tem por objetivo obter a caracterização do petróleo de forma mais viável economicamente, com a otimização de metodologias vigentes e aplicação de novas metodologias no processo de caracterização de óleos.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Metodologia de separação SARA

Foram tomadas duas amostras de óleos crus, originários da região de Mossoró, no Rio Grande do Norte. Inicialmente, pesou-se os frascos vazios, onde foram acrescentados o óleo cru. Em seguida, foram acrescentados 25 mL de n-heptano para solubilização do óleo, com o auxílio de um banho ultrassom. O óleo solubilizado permaneceu em repouso por 1 h, e seguiu para a centrifugação por 10 min, numa centrífuga FANEM, para retirar o asfalteno precipitado com n-heptano. Na parte líquida que restou, foi adicionado 10 mL de acetona e novamente centrifugou-se nas mesmas condições anteriores, para retirar a resina precipitada com acetona. O líquido restante foi levado a um funil de separação, onde foi utilizado DMF para extrair a fração de aromáticos. Após a separação das frações foi então efetuada



a evaporação dos solventes e, posteriormente, a pesagem dos frascos com amostra, para serem comparados com o peso inicial do frasco vazio, obtendo-se o teor mássico das frações do óleo.

## 2.2 Curva de destilação PEV

Foram cedidas pela empresa UTC-Engenharia, e foram obtidas seguindo-se os métodos ASTM D 2892 e ASTM D 5236.

## 2.3 Ponto de fluidez

Despejou-se a amostra no recipiente próprio do CPP 5Gs até o menisco do recipiente (se necessário aquecer a amostra num banho-maria até que esteja suficientemente fluida para verter para o frasco). Colocou-se o frasco com a amostra na parte de cima do equipamento para o encaixe da cortiça e levou-se o frasco com amostra e cortiça para o espaço interno (jacket) do equipamento. Ligando a chave principal na lateral do equipamento, inseriu-se a cabeça dentro do frasco e rosqueou, após esse procedimento nomeia-se a amostra de teste e coloca o ponto esperado.

Após isso, pressionar *start* e o teste é iniciado. A amostra é aquecida até 45°C, quando atingir essa temperatura, a amostra começa a resfriar. O teste inicia, a cada 3°C é avaliado o escoamento, com a movimentação do frasco, para analisar a fluidez da amostra. Se após 5 segundos não houver movimentação nessa temperatura teremos atingido o ponto de fluidez, que será reportado 3°C acima da temperatura de momento por medida de segurança, o procedimento segue a norma ASTM D97, a limpeza foi feita com tolueno e detergente.

## 2.4 Viscosidade cinemática e dinâmica

A norma utilizada para realizar o procedimento foi a ASTM D7042. Aqueceram-se os óleos para torna-los

fluidos, pois a amostra precisa ser fluida para ser injetada. Ambas foram injetadas no equipamento através de uma seringa e então foi feita configuração do equipamento para a realização do teste. Selecionou-se o método M9 (*temperature range scan*), onde se determina o ponto inicial e a final do teste, escolhendo a rampa de teste, escolheu-se uma rampa de 10 °C, com uma temperatura inicial de 40 °C e final de 80 °C, onde o equipamento fez a análise em cada temperatura fornecendo os valores de viscosidade dinâmica e cinemática. A limpeza realizou-se utilizando N-heptano, injetando solvente no interior do equipamento, fazendo a limpeza interna.

## 2.5 ° API

Seguiu-se a norma ASTM D-7777. Injetou-se 3mL de amostra no equipamento através de uma seringa, a amostra preencheu o tubo interior do equipamento e foi feita a leitura dando-se OK. Após a leitura o equipamento foi limpo com a utilização de tolueno para retirada da amostra do interior e secada com acetona ou álcool etílico (etanol)

Nos primeiros anos da indústria do petróleo, o American Petroleum Institute (API) definiu a gravidade API (Grau °API) para quantificar a qualidade de produtos petrolíferos e óleos brutos de petróleo. Assim a densidade API é definida conforme dado pela Equação 1 encontrada no Riazi, (2005)

$$API = \frac{141,5}{(SG)} - 131,5 \quad [1]$$

## 2.6 Ponto de anilina teórico

Utilizou-se o °API e a temperatura corrigida obtida a partir da curva de destilação PEV como parâmetros para serem aplicados na Equação 2 utilizando a equação encontrada no Riazi, (2005)



conseguindo-se obter o valor teórico para o ponto de anilina.

$$AP(C) = 183,5 + 0,27(^{\circ}API)T^{1/3} + 0,317.T \quad [2]$$

### 2.7 Fator Kuop

Utilizou-se o  $^{\circ}API$  para conseguir obter o SG através da fórmula do  $^{\circ}API$ . A temperatura corrigida foi obtida a partir da curva de destilação PEV, esses parâmetros foram aplicados na Equação 3 encontrada no Riazi, (2005) conseguindo-se obter o valor da classificação Kuop.

$$Kuop = \frac{\sqrt[3]{T_{corr}}}{SG} \quad [3]$$

### 2.8 Teor de aromático

O teor de aromático foi calculado teoricamente, utilizando-se o ponto de anilina calculado e o SG obtido a partir de uma relação com a equação do  $^{\circ}API$ , esses parâmetros foram aplicados na seguinte Equação 4 encontrada no Riazi, (2005), obtendo-se assim, o teor de aromáticos teórico para as amostras.

$$\%A = 692,4 + 12,15(SG)(AP) - 794(SG) - 10,4(AP) \quad [4]$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Separação SARA

Foram obtidos resultados de porcentagem mássica de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, apresentados na Tabela 1 utilizando o método SARA. Os teores de aromáticos, experimental e calculado, obtidos para ambos os óleos, apresentaram concordância entre si.

Tabela 1: Resultados da separação SARA

Composição	MÉDIA (%)	MÉDIA (%)	Desvio Padrão	Desvio Padrão
------------	-----------	-----------	---------------	---------------

	ÓLEO 1	ÓLEO 2	ÓLEO 1	ÓLEO 2
<b>Saturados</b>	86,74	90,48	7,20	4,09
<b>Aromáticos</b>	3,85	3,24	2,69	0,90
<b>Resinas</b>	1,89	1,78	1,29	1,68
<b>Asfaltenos</b>	7,25	4,34	5,11	2,97

Os pontos de fluidez experimentais, de ambos os óleos, que estão relacionados ao teor de saturados permitiram comprovar a relação existente entre esses parâmetros, ou seja, quanto maior o teor de saturados, maior o ponto de fluidez.

O fator Kuop, calculado, permitiu classificar o óleo 1, segundo a literatura especializada, como um óleo naftênico, alquilnaftênico de cadeia média e alquilaromático de cadeia longa e o óleo 2, como óleo parafínico com médio peso molecular.

O desvio padrão experimental foi maior para o teor de aromáticos, mas o valor ainda é aceitável para a técnica usada neste trabalho. Os resultados experimentais, método SARA, e os obtidos por correlação matemática, foram satisfatórios na obtenção da caracterização do óleo cru, principalmente, para o teor de aromático e as correlações com o ponto de fluidez e o teor de saturados.

### 3.2 Curva PEV

A Figura 1 e 2 apresentadas abaixo, mostra as curvas PEV dos óleos 1 e 2, que foram obtidas através de uma parceria com a empresa UTC engenharia, os dados apresentados nela possibilitam fazer uma leitura do tipo de óleo estudado, dando a ideia se este será mais leve ou pesado.



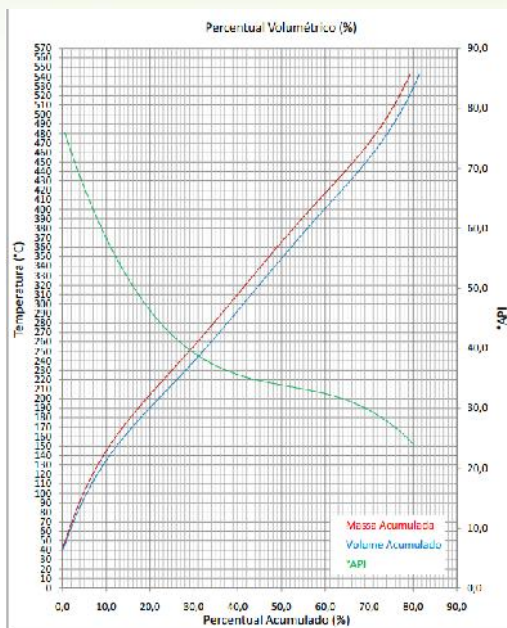


Figura 1: Curva PEV do óleo 1

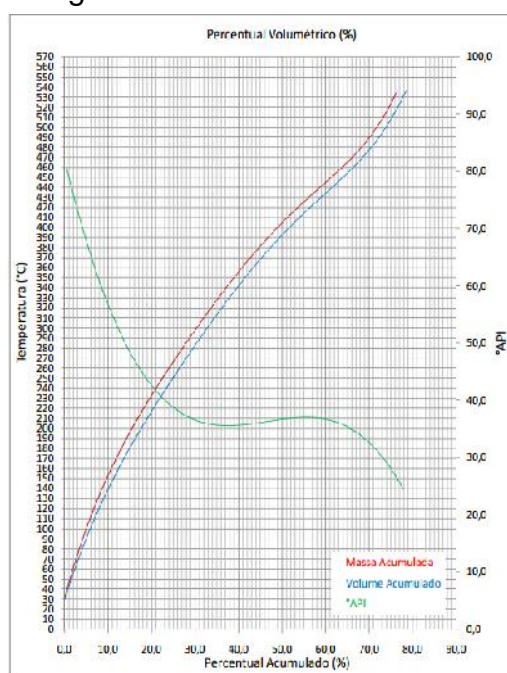


Figura 2 Curva PEV do óleo 2

As curvas indicam que os óleos possuem comportamentos semelhantes, onde pode-se observar que o óleo 1 inicia a destilação a uma temperatura superior, em relação ao óleo 2 e possui uma curva mais linear, de 10 – 50 % v/v de destilado, em relação a curva do óleo 2. Este perfil de destilação mostra que, provavelmente, o óleo 2 terá uma fração de compostos mais leves, superior ao óleo 1. No final da

destilação, pode-se observar que o óleo 1 atingiu uma porcentagem de recuperação de destilado superior ao óleo 2, o que indica que ele possuirá uma fração final mais leve em relação ao óleo 1. Com os resultados da curva PEV, foi possível calcular uma temperatura corrigida, que foi aplicada nas equações para encontrar propriedades teóricas dos óleos.

### 3.3° API

A densidade API encontrada através do densímetro digital para o óleo 1 foi de 32,5 e a densidade API para o óleo 2 foi de 33,5. Ambos os óleos são considerados leves pela classificação API (SZKLO, 2008), indicando que possui pouca quantidade de frações mais pesadas, como asfaltenos e resinas, possuindo uma maior proporção de saturados e aromáticos de cadeia pequena.

Esse tipo de óleo produzirá uma fração maior de derivados de maior valor agregado, como por exemplo, gasolina por possuir uma fração relativamente alta de saturados, que é o principal tipo de hidrocarboneto desse corte.

### 3.4 Densidade

A densidade encontrada através de uma relação matemática entre a equação 1 e a equação 3 para o óleo 1 foi de 0,8620 g/ cm<sup>3</sup> e a para o óleo 2 foi de 0,8567 g/ cm<sup>3</sup>. Ambos os óleos são considerados leves pela classificação de densidade encontrada no livro fundamentos do refino do petróleo (SZKLO, 2008), que considera petróleos leves aqueles que possuem densidade abaixo de 0,8700 g/cm<sup>3</sup>, o que foi observado para ambas amostras estudadas durante o desenvolvimento da pesquisa.

### 3.5 Fator Kuop

O Fator Kuop calculado através de correlação matemática utilizando



temperatura corrigida a partir de dados da curva PEV e SG foram para o óleo 1 11,85 e para o óleo 2 12,15.

O óleo 1 é classificado como um óleo naftênico, alquinaftênico de cadeia média e alquilaromático de cadeia longa. O óleo 2 é classificado como um óleo parafínico com baixo peso molecular (cadeia longa). O que está em concordância com o valor de °API encontrado quanto a ambos os óleos serem considerados leves, já que são formados por uma fração de parafínicas alta e não possuem um teor de frações pesadas como resinas e asfaltenos elevadas.

### 3.6 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez obtido para o óleo 1 foi de 0 °C e para o óleo 2 foi de 15 °C, Comparando-se os resultados de ponto de fluidez para os óleos, percebemos que o óleo 2 terá um teor de parafinas maior que o óleo 1, pois esse possui uma temperatura de ponto de fluidez maior, onde esta temperatura esta diretamente ligada a fração parafínica da amostra, quanto maior a proporção de parafinas na amostra, maior será o valor dessa temperatura encontrada, pois mais rapidamente irão se formar os cristais parafínicos na amostra fazendo com que endureça em maior temperatura do que uma outra amostra com teor menor dessa fração. Quando comparado esse resultado com a tabela SARA, existe uma relação positiva entre os dois procedimentos, já que o fração de saturados do óleo 2 é maior do que do óleo 1, o que é mais um indicio de que a fração parafínica nesse óleo é maior, já que parafinas são compostas por naftênicos e saturados.

### 3.7 Ponto de Anilina teórico

Os pontos de anilinas calculados através de correlações matemáticas

utilizando dados de curva PEV e densidade API foram 78,67 °C para o óleo 1 e 93,33 °C para o óleo 2.

O ponto de anilina é um parâmetro que se relaciona a solubilidade da amostra em anilina ligada ao fator temperatura, correlacionando o seu resultado ao teor de aromáticos na amostra, pois quanto menor a temperatura encontrada maior será o teor de aromáticos na amostra, já que a anilina é um composto aromático e vai solubilizar mais facilmente amostras com um teor de aromáticos maior em uma menor temperatura. Então com os valores encontrados através de uma equação matemática utilizando a curva PEV, foi encontrado que o óleo 1 terá uma maior proporção de aromáticos em relação ao óleo 2, pois o óleo 1 teve um ponto de anilina menor.

### 3.8 Teor de Aromáticos

Os teores de aromáticos para os óleos foram 13,24 % para o óleo 1 e 13,28 % para o óleo 2. O teor de aromáticos foi calculado utilizando o ponto de anilina e gravidade específica como parâmetros, onde por esses valores o óleo 2 possui uma fração de aromáticos superior ao óleo 1, o que se tornou inverso ao resultado do ponto de anilina, isso pode ser explicado pela fração de parafina do segundo óleo ser bem maior, se consideramos o resultado do ponto de fluidez para o óleo 2 em relação ao óleo 1 podemos observar isso, onde amostras com teor de parafina maiores necessitaram de maior temperatura para sua solubilização, mesmo possuindo um teor de aromáticos um pouco mais elevado do que outra amostra com um menor.

### 3.9 Viscosidade cinemática e dinâmica

A viscosidade é um parâmetro que está relacionado aos parâmetros, tamanho de partícula, interação entre



essas partículas e energia de movimento que elas possuem. Esta última está principalmente relacionada a temperatura da amostra. As tabelas 2, 3, 4 e 5 abaixo mostram os resultados de viscosidade dinâmica e cinemática para os óleos 1 e 2.

Tabela 2: Resultados da Viscosidade cinemática

Óleo 1	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
<b>Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)</b>	27,8	17,2	11,6	8,6	6,7

Tabela 3: Resultados da Viscosidade cinemática

Óleo 2	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
<b>Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)</b>	12,4	8,1	6,1	4,9	4,1

Tabela 4: Resultados da Viscosidade dinâmica

Óleo 1	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
<b>Viscosidade dinâmica (mPa.s)</b>	24,3	14,9	9,9	7,3	5,6

Tabela 5: Resultados da Viscosidade dinâmica

Óleo 2	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
<b>Viscosidade dinâmica (mPa.s)</b>	10,3	6,7	5,0	4,02	3,30

Através dos resultados encontrados, percebe-se que o óleo 1 possui uma maior viscosidade em relação ao óleo 2, o que é indicado pela separação SARA, de acordo com as

frações de asfaltenos e resinas, que apresentam proporção superior neste óleo, sendo tais frações formadas por macromoléculas, a viscosidade dos óleos está principalmente relacionada a esta fração. Outro ponto a se notar, é que a viscosidade decresce em ambos os casos, com o aumento de temperatura do óleo.

#### 4. CONCLUSÕES

As propriedades físico-químicas das amostras de óleo foram obtidas por meio de diferentes técnicas e, através de correlações matemáticas utilizando dados dessas propriedades, obteve-se assim parâmetros que foram usados para classificar os óleos estudados.

Uma análise composicional do petróleo, foi obtida a partir do método SARA, obtendo-se a composição mássica das frações de Saturados, Asfaltenos, Resinas e Aromáticos.

A otimização no método SARA, utilizando a centrifugação e o ultrassom, foi eficaz para diminuição do tempo de separação das frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, permitindo realmente a redução no tempo de análise, sendo este é um dos principais aspectos a serem ajustados nos métodos de caracterização de petróleo.

Os dados da curva PEV foram utilizados para a obtenção dos parâmetros: ponto de anilina, teor de aromático e fator KUOP calculados matematicamente a partir da curva e, posteriormente, comparados com os obtidos na separação SARA, obtendo-se uma relação entre o método PEV e o método SARA.

Os resultados encontrados pelo método SARA, e pelas correlações permitiram a obtenção de maior número de dados para uma caracterização mais confiável dos óleos trabalhados.





Os resultados experimentais, método SARA, e os obtidos por correlação matemática, foram satisfatórios na obtenção da caracterização do óleo cru, principalmente, para o teor de aromáticos e a correlação com o ponto de fluidez e teor de saturados.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo auxílio ao PRH/ANP/MCTI e PRH/PB222 e, ao LABPETROL/UFRN, onde foram realizadas as análises e a UTC Engenharia, ao PPGQ/UFRN;

## 6. REFERÊNCIAS

DUARTE, E.T.F.M.; MIZUTANI, F.T.; XAVIER, G.M.; MELLO, L.F. **Avaliação dos métodos de caracterização PNA para frações de petróleo**. 2006. 120 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ.

FARAH, M. A. **Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade**. 2006, 271f . Tese (Doutorado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

IOB, A.; ALI, M.A.; TAWABINI, B.S. ABBAS, N.M. **Hydrocarbongroup (PONA) analysis of reformat by FT-i.r. spectroscopy**. Fuel, v. 75, n. 9, p. 1060-1064, 1996.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. 1st ed. Philadelphia: ASTM manual series - MNL50, 429 p.32-139 2005.

SKLO, Alexandre Salem. **Fundamentos do refino de petróleo**. Interciência., 2005.

SPEIGHT, James G. S. **The chemistry and technology of petroleum**. 4th ed. London: E. Taylor & Francis Group, 2006.

.THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Interciência, 2004.