

# **AVALIAÇÃO DE FATORES QUE IMPACTAM OS MÉTODOS DE FRACIONAMENTO SARA (SATURADOS, AROMÁTICOS, RESINAS E ASFALTENOS)**

Hélen Gomes Maria de Aguiar <sup>1</sup>

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman <sup>2</sup>

Luiz Antonio d'Avila<sup>2</sup>

## **INTRODUÇÃO**

Na indústria de petróleo há um grande interesse no conhecimento das características composicionais e propriedades das diferentes frações de hidrocarbonetos (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), pois são bastante significativos para a determinação de condições operacionais na refinaria e avaliações econômicas do petróleo (IOB, 1996).

Para a determinação das quatro frações do petróleo, muitas opções de metodologias estão descritas na literatura, entretanto, cada uma delas apresenta limitações, que acabam por inserir erros nos resultados finais do cálculo dos teores de cada fração. A técnica que tem sido amplamente utilizada para esta determinação é a cromatografia líquida, apesar de também envolver desvios consideráveis (IOB, 1996).

A quantidade relativa de cada fração interfere nas propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de petróleo e impacta na forma de tratamento e destinação de cada óleo. O conhecimento destas propriedades colabora na definição e execução de diversos processos na indústria, como por exemplo a destilação, onde o foco é a obtenção de grandes quantidades de derivados de maior demanda e de valor agregado, com o menor custo operacional e maior qualidade possível (IOB, 1996). Logo, é relevante avaliar os diferentes métodos disponíveis quanto as suas particularidades, para definir o método mais adequado para a amostra em estudo.

---

<sup>1</sup> Doutorando do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, helen.aguiar@eq.ufrj.br

<sup>2</sup> Professores orientadores: DSc, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, enunes@eq.ufrj.br e davila@eq.ufrj.br

O objetivo do trabalho aqui descrito é avaliar as particularidades e similaridades dos diferentes métodos existentes que impactam na determinação correta das frações SARA em diferentes tipos de óleos.

## **METODOLOGIA**

A metodologia utilizada neste trabalho envolveu a busca bibliográfica nos sites do periódicos capes, scopus e science direct utilizando as palavras chaves SARA *analysis*, *light hydrocarbons*, *liquid chromatography*, para a percepção inicial dos métodos de análise disponíveis aplicados à quantificação das frações SARA em petróleos.

Depois disso, foi feita a busca pela descrição experimental de cada um dos métodos citados na literatura para facilitar a comparação sobre as particularidades de cada um.

Por fim, nova busca foi conduzida, com foco em artigos dos autores identificados como estudiosos dessa área e também em outras palavras chaves identificadas nos artigos utilizados na pesquisa.

De posse de todas essas informações, um resumo individualizado de cada método foi preparado ressaltando particularidades, comentários sobre a técnica e exemplos de uso, que serviu de base para a concepção de uma tabela de correlação com as similaridades e diferenças dos métodos que impactam em vantagens e desvantagens do uso dos mesmos.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

De forma geral, os métodos mais citados na literatura para determinação SARA envolvem a separação das frações com base na diferença de comportamento destas, frente a solventes distintos, em relação à diferenças de polaridade. Os métodos utilizam diferentes tipos de técnicas baseadas nos conceitos de cromatografia.

A metodologia mais comum de separação das frações é a ASTM D2007, restrita a quantificação de amostras de resíduos acima de 260°C, que em sua última versão (ASTM 2019) consiste na remoção inicial dos asfaltenos por precipitação com n-pentano, nas amostras com teor de insolúveis em n-pentano superior a 0,1%. A fração resultante, denominada maltenos, é separada em colunas cromatográficas empacotadas com argila e sílica gel ativadas, onde são adsorvidas as resinas e aromáticos respectivamente e os saturados são arrastados com o solvente. As resinas são recuperadas com uma mistura equivalente de tolueno e acetona e os aromáticos são recuperados por extração Soxhlet em tolueno quente. Algumas adaptações desta

norma foram visualizadas na tentativa de ampliação da faixa de detecção de componentes leves (<260°C).

Uma outra técnica que pode ser aplicada com base na polaridade e solubilidade das frações nos diferentes solventes utilizados é a de cromatografia em camada fina acoplada ao detector de ionização de chama, TLC – FID. Esta técnica utiliza sílica sinterizada ou alumina como fase estacionária e as frações são recuperadas em sequência: o n-hexano (ou outro alcano linear de baixo peso molecular) permite a eluição dos compostos saturados; o tolueno permite a eluição dos aromáticos e a mistura diclorometano e metanol, a eluição da fração de resinas. Os asfaltenos não são “móveis” em nenhum eluente utilizado. A detecção é feita por detector de ionização de chama (FID). As perdas de compostos leves alcançadas nesse método, com o emprego deste detector, são superiores em relação às demais metodologias, e afetam mais severamente óleos leves e médios, por possuírem maiores quantidades de hidrocarbonetos leves a medianos (KARLSEN, 1991; BISSADA, 2016; REZAEI, 2019).

Também pode ser utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC, que demanda uma remoção dos asfaltenos, de modo a evitar que esta fração precipite durante a eluição dos saturados, ou ainda, que seja adsorvida irreversivelmente pela fase estacionária na coluna, geralmente compostas por sílica ou alumina. A fração de maltenos é, então, separada no HPLC onde somente as frações de saturados e aromáticos eluem da coluna com um solvente apolar, tipo n-hexano ou n-heptano. A fração das resinas é eluída com solvente polar, podendo ser utilizado diclorometano, clorofórmio ou triclorometano. São necessários dois tipos de detector diferentes, o detector de UV para diferenciar as frações de aromáticos e compostos polares e o detector IR para a detecção da fração de saturados, que por não possuir compostos cromóforos, não podem ser identificados por UV (FAN, 2002; REZAEI, 2019).

Um dos maiores fatores identificados que impactam os resultados de todas as metodologias citadas é a perda dos compostos voláteis impedindo a quantificação exata destes, e dificultando o estabelecimento de uma correlação entre as diferentes metodologias, ou até entre resultados obtidos a partir de diferentes laboratórios, seguindo a mesma metodologia. Na literatura é possível encontrar alguns estudos buscando estas correlações, mas o que a maioria confirma é a inconsistência dos resultados, até mesmo, entre laboratórios que utilizam o mesmo método. Além disso, as frações SARA obtidas apresentam pureza variável, com arraste de frações entre si e com precisão analítica pobre. (KHARRAT, 2007; BISSADA, 2016).

Como exemplo pode-se citar o trabalho conduzido por KHARRAT, 2007 que envolveu resultados de análises obtidos a partir de três laboratórios diferentes. Cada laboratório seguiu uma metodologia própria, com quantidades de amostras e solventes distintas, bem como procedimentos para precipitação de asfaltenos, evaporação dos solventes, colunas cromatográficas, forma de eluição e recuperação das frações. Foi destacado o impacto de cada parâmetro sobre os resultados e a forma diferenciada em cada caso. Para amostras com baixa recuperação normalmente é considerado que a perda tenha ocorrido durante a remoção dos solventes nas frações de saturados e aromáticos, que são as mais leves. Essa perda pode ser compensada pelo ajuste dos teores dessas frações para alcançar 100% total, mas acaba inserindo erros no resultado final da análise para as quatro frações. E os laboratórios que realizaram processos de remoção prévia dos compostos voláteis, apresentaram valores similares entre si, principalmente para óleos que possuem um maior teor de compostos voláteis. Sem a etapa de remoção prévia, a perda dos compostos voláteis durante a evaporação dos solventes após o fracionamento ficou evidente.

O estudo de REZAEI, 2019, já comparou as metodologias ASTM D2007 e a por HPLC conduzidas em quatro medidas para cada amostra. A metodologia ASTM D2007 apresentou maiores desvios, e, adicionalmente, outras limitações relacionadas a tempo de análise, custo e quantidade de solventes em relação à metodologia HPLC. A pouca diferença observada entre os resultados obtidos a partir das duas metodologias para a fração de saturados foi um indicativo que os compostos voláteis foram perdidos em proporções similares em ambas as técnicas.

Uma outra comparação identificada foi apresentada no trabalho de FAN, 2002 relacionando as metodologias ASTM D2007, TLC-FID e HPLC e fornecendo uma ideia de qual técnica apresenta maior proporção de perda em relação às demais. Neste trabalho, os autores utilizaram 6 diferentes óleos e compararam a % de massa de voláteis perdidos, com base nas diferenças das massas medidas para o total das frações. E o método TLC-FID foi o que apresentou os maiores valores de % de massa de voláteis perdidos dentre as três metodologias. No entanto deve-se ressaltar que no trabalho, os autores consideram uma perda nula para a análise de HPLC, como baliza para a comparação, o que na prática, não é exato, mas esse método realmente parece apresentar as menores perdas reais.

Alguns métodos que têm sido considerados como alternativa para remover a fração leve de forma uniforme, facilitando a sua quantificação e envolvendo o uso de destilação a vácuo ou em pressão atmosférica, ou ainda por rota-evaporação ou destilação de banda giratória, porém

ainda não permitem determinar a distribuição dos compostos dentre as frações de saturados e aromáticos que fazem parte deste destilado (BISSADA, 2016; VAZQUEZ, 2000; KHARRAT, 2007).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

De forma geral pode-se concluir que a perda dos compostos voláteis é o fator principal que impacta nos resultados das análises de qualquer metodologia SARA. Os resultados obtidos não podem ser comparados dentre as diversas metodologias, visto que são impactados em proporções diferentes, frente os diferentes solventes utilizados e a interação destes com cada solvente, fração e óleo específicos. A remoção prévia destes compostos voláteis e sua consideração no cálculo final pode garantir uma maior exatidão na quantificação das frações totais, mas não na sua distribuição entre as frações.

Para amostras com baixa recuperação normalmente é considerado que a perda tenha ocorrido durante a remoção dos solventes nas frações de saturados e aromáticos, que são as mais leves. Essa perda pode ser compensada pelo ajuste dos teores dessas frações para alcançar 100% total, inserindo erros no resultado final da análise para as quatro frações.

No âmbito dos processos de refino, cortes importantes de destilados leves, como nafta e gasolina, que são derivados de alto valor agregado, podem ser impactados. Então, é interessante considerar a remoção dos compostos leves de maneira otimizada para reduzir suas perdas e impactos causados em produtos de interesse da indústria.

**Palavras-chave:** SARA, compostos voláteis, cromatografia líquida.

## REFERÊNCIAS

ASTM D2007, Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum - Derived Oils by the Clay-Gel absorption chromatographic method; **ASTM International**: West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM D2007-19, Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2019.

- BISSADA, K. K., TAN, J., SZYMCZYK, E., DARNELL, M. Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). **Organic Geochemistry**, v.95, p.21-28, May 2016
- FAN, T., BUCKLEY, J S. Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils. **Energy and fuels**, v.16, n.6, p.1571-1575, May 2002.
- IOB, A., *et.al.* Hydrocarbon group (PONA) analysis of reformat by FT-IR spectroscopy. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1060-1064, Mar. 1996.
- KARLSEN, D. A., LARTER, S. R. Analysis of petroleum fractions by TLC-FID applications to petroleum reservoir description. **Organic geochemistry**, v. 17, n. 5, p. 603-617, Nov. 1991.
- KHARRAT, A. M., ZACHARIA, J., CHERIAN, J., ANYVATONWU, A. Issues with comparing SARA methodologies. **Energy and fuels**, v. 21, n. 6, p. 3618-3621, Oct. 2007.
- REZAEI, S., DHERTY, R., TAVAKKOLI, M., VARGAS, F. M. Improved chromatographic technique for crude oil maltene fraction, **Energy and Fuels**, v. 33, n. 2, p. 708-713, Jan. 2019.
- VAZQUEZ, D., MANSOORI, G. A. Identification and measurement of petroleum precipitates, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 26, n. 1-4, p. 49-55. May 2000.