



Programa de Capacitação em Processos e Sistema da Indústria de Petróleo e de Biocombustíveis PRH 3.1/ANP

Tatiana de Oliveira Pinto



LEVANTAMENTO DE METODOLOGIAS PARA AUXÍLIO NA
PREVISÃO DE OCORRÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO DURANTE A
FORMAÇÃO DE BLENDS EM PROCESSOS DE TANCAGEM

Rio de Janeiro

2024

Tatiana de Oliveira Pinto

LEVANTAMENTO DE METODOLOGIAS PARA AUXÍLIO NA PREVISÃO DE OCORRÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO DURANTE A FORMAÇÃO DE BLENDS EM PROCESSOS DE TANCAGEM

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro de Químico com ênfase na área de Engenharia de Processos e Sistemas da Indústria de Petróleo.

Orientador(es): Erika Christina Ashton Nunes Chrisman

Rio de Janeiro

2024

CIP - Catalogação na Publicação

d2781 de Oliveira Pinto, Tatiana
Levantamento de metodologias para auxílio na
previsão de ocorrência de precipitação durante a
formação de blends em processos de tancagem /
Tatiana de Oliveira Pinto. -- Rio de Janeiro, 2024.
74 f.

Orientadora: Érika Christina Ashton Nunes
Chrisman.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2024.

1. Petróleo. 2. Asfalteno. 3. Precipitação de
asfaltenos. I. Christina Ashton Nunes Chrisman,
Érika, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a)
autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Tatiana de Oliveira Pinto

LEVANTAMENTO DE METODOLOGIAS PARA AUXÍLIO NA PREVISÃO DE
OCORRÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO DURANTE A FORMAÇÃO DE BLENDS EM
PROCESSOS DE TANCAGEM

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 26 de janeiro de 2024.

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc., UFRJ

Camila Guindani, D.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Ingrid Azevedo de Oliveira Young, D.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2024

Dedico este trabalho aos meus pais, Joaquim e Maria Valdeci que sempre me apoiaram ao longo dessa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar os meus pais que sempre me incentivaram muito a estudar e a conseguir o meu diploma de graduação. Sempre me deram todo o apoio do mundo desde a escolha quanto durante a trajetória servindo de psicólogos quando havia algum problema ou frustração durante a faculdade.

A minha avó Adelaide que me ajudou financeiramente a me manter na faculdade, pagou os meus almoços e sempre me deu força para que eu concluísse a graduação.

A minha avó Terezinha que infelizmente não vai conseguir ver esse sonho se tornar realidade, mas obrigada por todo o apoio.

Ao meu avô José que não chegou a me ver entrar na graduação, eu sei que não é medicina vovô, mas espero que você esteja orgulhoso de qualquer forma.

Ao meu namorado Gabriel Carlos, que me incentivou e me deu forças para terminar a graduação, você foi uma peça essencial agora no finalzinho.

A Juju, minha cachorra, que praticamente é engenheira química agora, por me acompanhar durante os estudos.

Ao time do DOPOLAB, professora Erika Nunes, Marcelo Queiroz, Vinnicyus, Gabriel e Bernardo, obrigada por abrirem as portas para mim nesse laboratório e me darem recursos e assistência para que eu pudesse concluir o trabalho.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, em articular ao PRH 3.1, da Escola de Química – Capacitação em Processos e Sistemas da Indústria de Petróleo e de Biocombustíveis.

Ao time do LMCP, professora Elizabeth Lucas, Rita e Marcela, por me ensinarem a utilizar o NIR e me ajudarem na realização dos experimentos.

Aos meus amigos da faculdade que sempre estiveram comigo em todos os momentos da graduação, vocês foram de suma importância.

“Se você pode sonhar, você pode fazer”

Walt Disney.

RESUMO

PINTO, Tatiana de Oliveira. **Levantamento De Metodologias Para Auxílio Na Previsão De Ocorrência De Precipitação Durante A Formação De Blends Em Processos De Tancagem.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) com ênfase na área de Engenharia de Processos e Sistemas da Indústria de Petróleo - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

No mundo, o petróleo é a principal fonte de energia para veículos, maquinários e geração de eletricidade. Além de seu uso como combustível, é a matéria-prima vital para diversos produtos industriais, como plásticos, produtos químicos e lubrificantes. No contexto do Brasil, a indústria ainda que seja autossuficiente na produção de petróleo, necessita importar óleos mais leves de outros países, para atender questões técnicas e econômicas envolvidas. Nas refinarias, os óleos a serem tratados são misturados, formando *blends*, e armazenados em tanques. Nestes tanques podem ocorrer precipitações indesejáveis, como as de asfaltenos, que podem levar a interrupções para limpeza ou degradação de equipamentos, causando prejuízos financeiros à indústria. Para um melhor entendimento deste problema, este trabalho buscou identificar e avaliar metodologias de análise de estabilidade de óleos crus e blends de petróleos em seis petróleos brasileiros/utilizados na indústria. As metodologias avaliadas foram: o índice de instabilidade coloidal, o índice de estabilidade coloidal, o índice de estabilidade, o índice de correlação de Bureau of Mines-tolueno equivalente e o teste de mancha. Os resultados obtidos em cada método para os óleos crus e seus *blends* foram avaliados quanto à possibilidade ou não de formação de instabilidades e precipitações. Entre os 6 óleos testados, 4 se mostraram estáveis e 2 se mostraram instáveis. Dentre as misturas com o petróleo mais leve, as que foram feitas com os óleos instáveis apresentaram instabilidade, com chance de precipitação, a partir das proporções de 20% do óleo pesado. As metodologias que se mostraram mais adequadas para avaliar a estabilidade foram o índice de instabilidade coloidal, o índice de estabilidade coloidal e o índice de estabilidade, todas baseadas na análise quantitativa SARA.

Palavras-chave: Petróleo. Asfalteno. Precipitação.

ABSTRACT

PINTO, Tatiana de Oliveira. **Survey of Methodologies to Aid in Predicting Precipitation Occurrence During the Blending Process in Tank Storage.** Rio de Janeiro, 2024. Undergraduate Thesis (Bachelor's in Chemical Engineering) with emphasis on Process and Systems Engineering in the Petroleum Industry - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024

In the world, oil is the primary source of energy for vehicles, machinery, and electricity generation. Besides its use as fuel, it is a vital raw material for various industrial products, such as plastics, chemicals, and lubricants. In the Brazilian context, although the industry is self-sufficient in oil production, it needs to import lighter oils from other countries to address technical and economic issues. In refineries, the oils to be treated are blended and stored in tanks. Undesirable precipitations, such as asphaltenes, can occur in these tanks, leading to interruptions for cleaning or equipment degradation and causing financial losses to the industry. To better understand this problem, this study aimed to identify and evaluate methodologies for analyzing the stability of crude oils and petroleum blends in six Brazilian oils commonly used in the industry. The evaluated methodologies included the colloid instability index, colloid stability index, stability index, Bureau of Mines-toluene equivalent correlation index, oil compatibility model, and the spot test. The results obtained from each method for crude oils and their blends were assessed regarding the possibility of instability and precipitation formation. Among the six oils tested, four were stable, and two were unstable. Regarding the blends with the lightest oil, those made with unstable oils showed instability, with a chance of precipitation, starting at proportions of 20% of heavy oil. The methodologies that proved to be most appropriate for evaluating stability were the colloid instability index, colloid stability index, and stability index, all based on the SARA quantitative analysis.

Keywords: Petroleum. Asphaltene. Precipitation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 Fracionamento do óleo com base na afinidade química	22
Figura 2.2 Análise SARA e propriedades físicas do Petróleo.....	23
Figura 2.3 Modelo de dispersão dos asfaltenos no óleo	24
Figura 2.4 Estrutura Molecular e Comportamento de Associação de Asfaltenos de Petróleo .	25
Figura 2.5 Representação esquemática do modelo de Yen	26
Figura 2.6: A) Formação de micelas de asfaltenos em solventes aromáticos polares.....	27
Figura 2.7 Representação esquemática do modelo de Yen-Mullins	27
Figura 2.8: Estruturas propostas de moléculas de asfalteno, (a): Segundo o modelo ilha ou continente. (b): Segundo o modelo arquipélago.....	28
Figura 3.1 Sistema de refluxo utilizando solvente n-heptano	36
Figura 3.2 Sistema de refluxo utilizando solvente tolueno	37
Figura 3.3 Aparato experimental da análise de SARA.....	39
Figura 4.1: Misturas dos óleos PDOPO-17/01 com o óleo PDOPO 132/06.....	61
Figura 4.2: Misturas dos óleos PDOPO-19/01 com o óleo PDOPO 132/06.....	62
Figura 4.3: Misturas dos óleos PDOPO-19/01 com o óleo PDOPO 132/06.....	62
Figura 4.4: Misturas dos óleos PDOPO-141/07 com o óleo PDOPO 132/06.....	63
Figura 4.5: Misturas dos óleos PDOPO-110/01 com o óleo PDOPO 132/06.....	63
Figura 4.6: Misturas dos óleos PDOPO-1104/01 com o óleo PDOPO 132/06.....	64
Figura A 1: TE- amostra PDOPO-17/01, precipitação ocorre em 10 mL de n-heptano	72
Figura A 2: TE - amostra PDOPO-19/01, precipitação ocorre em 28 mL de n-heptano	72
Figura A 3: TE - amostra PDOPO-132/06, precipitação ocorre em 16 mL de n-heptano	73
Figura A 4: TE - amostra PDOPO-141/07, precipitação ocorre em 20 mL de n-heptano	73
Figura A 5: TE - amostra PDOPO-110/01, precipitação ocorre em 24 mL de n-heptano	74
Figura A 6: TE - amostra PDOPO-1104/01, precipitação ocorre em 28 mL de n-heptano	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Frações típicas do petróleo	20
Tabela 2.2: Análise elementar do óleo cru típico	20
Tabela 2.3: Descrição do resultado de teste de mancha	33
Tabela 3.1: Identificação dos petróleos que serão usados durante este trabalho.....	35
Tabela 3.2: Relação Peso da amostra x volume de n-heptano.....	36
Tabela 3.3: Parâmetros experimentais para análise SARA	38
Tabela 4.1: Classificação quanto ao °API dos petróleos	43
Tabela 4.2: Resultados das composições dos petróleos	44
Tabela 4.3: Estabilidade das amostras baseada no índice de estabilidade	45
Tabela 4.4: Estabilidade das amostras baseada no índice de instabilidade coloidal	46
Tabela 4.5: Estabilidade das amostras baseada no índice de estabilidade coloidal.....	48
Tabela 4.6: Resultado da correlação de BMCI.....	48
Tabela 4.7: Resultado do teste de tolueno equivalente.....	49
Tabela 4.8: Resultado da correlação de BMCI-TE.....	50
Tabela 4.9: Comparação das estabilidades das amostras de petróleo.....	51
Tabela 4.10: Valores calculado para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-110/01 de diferentes proporções	53
Tabela 4.11: Valores calculado para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-17/01 de diferentes proporções.	55
Tabela 4.12: Valores calculado para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-141/07 de diferentes proporções	56
Tabela 4.13: Valores calculados para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-19/01 de diferentes proporções	58
Tabela 4.14: Valores calculados para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-1104/01 de diferente proporções	60
Tabela 4.15: Comparação das estabilidades das proporções de misturas de petróleo.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BMCI-TE	Bureau of Mines - Equivalência de Tolueno
HAP	Hidrocarboneto Aromático Policíclico
IE	Índice de Estabilidade
IEC	Índice de Estabilidade Coloidal
IIC	Índice de instabilidade Coloidal
NIR	Near Infrared Reflectance
NIST	National Institute of Standards
SARA	Saturados Aromáticos Resinas e Asfaltenos
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
TE	Tolueno Equivalente

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH	Variação de energia de Vaporização
ε	Constante dielétrica
δ	Parâmetro de Solubilidade
I_N	Número de Insolubilidade
K	Fator de Watson
R	Constante dos gases ideais
S_{BN}	Número de Solubilidade da Mistura
SG	Densidade Relativa
T	Temperatura
ν	Viscosidade Cinemática
V_m	Volume Molar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 OBJETIVO GERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 PETRÓLEO.....	18
2.1.1 A origem e história do petróleo	18
2.1.2 Problemas nas indústrias petrolíferas	19
2.1.3 Composição do petróleo	20
2.2 AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS	24
2.3 METODOLOGIAS DE PREVISÃO DE ESTABILIDADE DE BLENDS E PETRÓLEOS	29
2.3.1 Índice de estabilidade (IE)	30
2.3.2 Índice de Instabilidade Coloidal (IIC)	30
2.3.3 Índice de Estabilidade Coloidal (IEC)	31
2.3.4 Índice de correlação de Bureau of Mines – Tolueno equivalente (BMCI-TE)	32
2.3.5 Teste de mancha	33
3 METODOLOGIA.....	35
3.1 GRAU API	35
3.2 ANÁLISE DE TEOR DE ASFALTENO.....	35
3.3 ANÁLISE DE SARA	38
3.4 ANÁLISES PARA PREVER A ESTABILIDADE E COMPATIBILIDADE DOS PETRÓLEOS BRUTO	40
3.5 ANÁLISES PARA PREVER A ESTABILIDADE E COMPATIBILIDADE DE MISTURAS DE PETRÓLEOS	41
4 RESULTADOS	43

4.1 TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS BRUTOS.....	43
4.2 ANÁLISE DE PETRÓLEOS BRUTOS	45
4.2.1 Resultado índice de estabilidade (IE).....	45
4.2.2 Resultado índice de instabilidade coloidal (IIC).....	46
4.2.3 Resultado índice de estabilidade coloidal (IEC)	47
4.2.4 Resultado Bureau of Mines (BMCI)	48
4.2.5 Tolueno equivalente.....	49
4.2.6 Resultado BMCI-TE	49
4.2.7 Comparação dos resultados de estabilidade dos óleos brutos	51
4.3 ANÁLISE DE MISTURAS DE PETRÓLEOS	52
4.3.1 Resultado dos IE, IIC e IEC para misturas	52
4.3.2 Resultado do teste de mancha	61
4.3.3 Comparação dos resultados de estabilidade de misturas petróleo.....	64
5 CONCLUSÕES.....	66
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
7 REFERÊNCIAS.....	68
ANEXO A – IMAGENS TESTE DE MANCHA RELACIONADO AO TESTE DE TOLUENO EQUIVALENTE.....	72

1 INTRODUÇÃO

O petróleo desempenha um papel crucial no panorama global, sendo uma fonte primária de energia essencial para a operação de veículos, maquinários industriais e a geração de eletricidade. Além de sua função como combustível, o petróleo é a matéria-prima fundamental para uma variedade de produtos industriais, incluindo plásticos, produtos químicos, asfalto e lubrificantes. A economia mundial é fortemente impactada pela indústria petrolífera, com muitos países dependendo das receitas provenientes da produção e exportação de petróleo (SILVA, 2018).

Por se tratar de uma indústria complexa que movimenta e impulsiona economias, qualquer problema durante a produção, escoamento ou estocagem do petróleo podem causar grandes prejuízos. Um dos problemas a ser citado é a precipitação de asfaltenos que pode ocorrer em diferentes áreas e etapas do processo, como: em tubulações, tanques e colunas, causando grandes prejuízos financeiros e podendo gerar a paralisação da produção ou refinamento do petróleo (LOPES, 2017).

O Brasil exporta o petróleo de baixo °API, um tipo de petróleo pesado, pois suas refinarias carecem de modificações na estrutura de refino, ou seja, o país não tem a capacidade de refiná-lo completamente (TAVARES, 2005). Junto a isso o Brasil importa o petróleo leve, pelo refino deste estar mais adequado com os tipos de refinarias que temos no país (G1, 2022). O Grau API é uma escala hidrométrica criada pelo American Petroleum Institute (API), utilizada para medir a densidade relativa de óleos e derivados, sendo que valores mais altos indicam petróleo mais leve.

Dados de 2022 relatam que: 75% do petróleo refinado no Brasil vêm do pré-sal, 17% são da Bacia de Campos, de característica mais pesado, e o país ainda precisa importar 8% de petróleo leve para conseguir a mistura ideal para o refino, tanto do ponto de vista técnico quanto do econômico (G1, 2022). Assim, é necessário um conhecimento das características físico-químicas dos petróleos individualmente para se estabelecer uma mistura estável e homogênea.

Para definir a proporção dessa mistura, existem algumas metodologias que auxiliam na previsão de instabilidades, que podem acarretar ou não em precipitação de asfaltenos e outras espécies. Logo, se torna relevante entender como pode ser identificada a possibilidade de instabilidades e precipitações durante a etapa que ocorre a mistura, nos processos de tancagem, para evitar que elas ocorram (GUZMAN, 2017).

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste projeto é avaliar e identificar metodologias adequadas para previsão de ocorrência de precipitação em óleos e “blends”¹ formados durante o processo de tancagem, visando a minimização desses problemas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e testar as metodologias disponíveis para prever a estabilidade de petróleos e compatibilidade entre petróleos;
- Avaliar e comparar as diferentes metodologias testadas.

¹ Blends: Significa misturas, no contexto seriam misturas de petróleos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

2.1.1 A origem e história do petróleo

A teoria mais aceita no meio acadêmico para a origem do petróleo é a teoria orgânica. De acordo com essa teoria, o petróleo surgiu a partir da decomposição de seres vivos, animais e vegetais, ao longo de milhões de anos. A deposição ocorre em cursos d'água e passa por um processo denominado diagênese, cujo produto é o querogênio, fração insolúvel da matéria orgânica. Esse produto submetido a altas pressões e temperaturas, decompõe suas complexas e pesadas moléculas em hidrocarbonetos (SPEIGHT, 2006; IGEOLOGICO, 2020; BBC, 2023)

Os primeiros registros da utilização do petróleo pelo homem surgiram na antiga babilônia, com a utilização do asfalto e betume para assentar tijolos. Desde então, o petróleo foi utilizado por diversas civilizações e povos com as mais diferentes funções, como por exemplo, pavimentar estradas, embalsamar mortos, realizar construções, atuar com fins bélicos e na impermeabilização de vasos cerâmicos. Normalmente, esses povos encontravam o petróleo em exsudações naturais, ou seja, quando esses hidrocarbonetos, tanto em forma líquida quanto gasosa, vazavam do solo. A indústria petrolífera moderna surgiu apenas no século XIX, com a criação do processo de refino do petróleo. Em 1859, ocorreu a primeira perfuração de um poço a procura de petróleo na Pensilvânia. O poço tinha de profundidade 21 metros com um sistema de percussão movido a vapor que produzia 2 m³/dia de óleo. Na época, utilizava-se como energia para iluminação o querosene, obtido através do carvão e o óleo de baleia, e descobriu-se que utilizar os produtos da destilação do petróleo eram mais rentáveis que comparado aos produtos utilizados anteriormente (THOMAS, 2004).

A quantidade de poços se multiplicou ao longo do tempo e o método de perfuração foi cada vez mais sendo aprimorado. Atualmente é possível retirar petróleo não apenas de forma *onshore* (em terra), mas também de forma *offshore* (no mar) em águas profundas (THOMAS, 2004).

O petróleo já foi motivo de diversas guerras e crise econômicas e atualmente a sua substituição por energias renováveis é uma tendência mundial, porém não há previsões próximas disso ocorrer. O petróleo, além de ser utilizado como energia, tem seus derivados utilizados para a produção de plásticos, borrachas sintéticas, corantes, tintas, adesivos, detergentes, produtos farmacêuticos, cosméticos, entre outros (THOMAS, 2004).

2.1.2 Problemas nas indústrias petrolíferas

A garantia do fluxo e escoamento do petróleo é fundamental em todas as etapas de sua produção e processamento. A precipitação e deposição de asfaltenos durante a movimentação de petróleos é um problema potencial e pode ocorrer durante diferentes etapas (HAMMAMI, 2007).

Durante o armazenamento de petróleo em refinarias, pode ocorrer o risco de precipitação de compostos, como os asfaltenos, pois ocorrem misturas de diferentes óleos nas áreas de tancagem. Fazer misturas de petróleo não é algo fácil e a possibilidade de deposição de material gera paradas e gastos indesejáveis. Na prática, as refinarias frequentemente misturam petróleos brutos semelhantes para preservar a qualidade e facilitar o processamento das unidades de destilação de petróleo bruto. Portanto, é crucial que as refinarias tenham uma visão clara das características de cada petróleo bruto que pretende misturar em cada tanque de armazenamento. Caso a mistura gerada não se apresente compatível ou estável podem ocorrer precipitações que acarretarão na parada para limpeza do tanque e, em casos mais graves, uma parada geral ou parcial das refinarias, sendo um problema extremamente custoso (ODSDOTTIR, 2013).

A maioria das refinarias brasileiras foi projetada em uma época na qual o país importava petróleo leve, principalmente do Oriente Médio, devido à falta de extração em grande escala no Brasil. Portanto, essas refinarias enfrentaram desafios ao processar o petróleo brasileiro, que até pouco tempo era mais pesado do que o importado. Uma solução para lidar com essa questão é realizar misturas entre o petróleo leve importado e o nacional, formando as conhecidas *blends*. Essas misturas são ajustadas de acordo com o produto desejado na refinaria, assegurando o grau API adequado ou reduzindo o teor de enxofre, por exemplo (GONÇALVES, 2020). Atualmente o Brasil produz um petróleo mais leve devido a descoberta do pré-sal, porém mesmo tendo esse novo óleo ainda é necessário importar outros petróleos mais leves para produzir alguns tipos de derivados específicos e garantir a especificidade técnica (G1,2022).

A fim de entender como a precipitação ocorre em blends de petróleo é necessário conhecer um pouco mais sobre a composição dos óleos.

2.1.3 Composição do petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, cuja densidade é menor que a da água, e sua cor varia de um incolor ao marrom ou preto, passando pelo verde e marrom-claro (SGB, 2014).

Em condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente, o petróleo que contém maior quantidade de frações pesadas pode se encontrar em estado líquido ou sólido. Por outro lado, se o petróleo possui uma proporção considerável de frações mais leves, ele pode se apresentar em estado gasoso. O petróleo é uma mistura complexa contendo uma ampla variedade de compostos químicos, sendo assim, é um desafio separá-lo em componentes puros ou misturas com composição totalmente conhecida. Normalmente, a separação do petróleo é realizada considerando a faixa de temperatura de ebulição dos diferentes compostos, conforme ilustrado na **Tabela 2.1** (THOMAS, 2004).

Tabela 2.1: Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	–	C ₁ – C ₂	gás combustível.
Gás liquefeito de petróleo – GLP	Até 40	C ₃ – C ₄	gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 – 175	C ₅ – C ₁₀	combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 – 235	C ₁₁ – C ₁₂	iluminação, combustíveis de aviões a jato.
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇	diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅	combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: Thomas, 2004.

Os óleos provenientes de distintos reservatórios de petróleo apresentam variações em características como cor, densidade, viscosidade e na liberação ou ausência de gás. No entanto, é notável que todos os reservatórios compartilham faixas de porcentagens em massa de elementos químicos semelhantes, conforme demonstrado na **Tabela 2.2** (THOMAS, 2004).

Tabela 2.2: Análise elementar do óleo cru típico

Componentes	% em massa
-------------	------------

Tabela 2.2: Análise elementar do óleo cru típico

Hidrogênio	11 – 14%
Carbono	83 – 87%
Enxofre	0,06 – 8%
Nitrogênio	0,11 – 1,7%
Oxigênio	0,1 – 2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: Thomas, 2004.

A elevada proporção de carbono e hidrogênio encontrada no petróleo sugere que seus principais elementos constituintes são os hidrocarbonetos. Outros componentes se apresentam na forma de compostos orgânicos que incorporam diferentes elementos, sendo nitrogênio, enxofre e oxigênio os mais frequentes. Adicionalmente, metais podem estar presentes na forma de sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2004).

Em relação a classificação do petróleo, frequentemente, faz-se uma distinção entre petróleos crus leves e pesados (indicando a proporção de material de baixo ponto de ebulição presente). Dessa forma, o *American Petroleum Technology*, juntamente com o *National Institute of Standards* (NIST) criaram uma escala que mede a densidade dos óleos brutos e derivados do petróleo, que é conhecida e amplamente utilizada, chamada Grau API. A fórmula que para obter o grau API é apresentada na **Equação (2.1)** (STRUBINGER, 2012).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{SG} - 131,5 \quad (2.1)$$

Em que SG é a densidade relativa do petróleo com a água a uma temperatura de 60°F equivalente a 15,5°C.

O grau API, mostra uma relação inversa com a densidade relativa; assim, quanto maior a densidade relativa, menor será o grau API, logo, o grau API aumenta à medida que o petróleo se torna mais leve. Petróleos cujo grau API excede 31 são classificados como leves; aqueles situados na faixa de 22 a 31 graus API são considerados de média densidade; os que têm grau API inferior a 22 são categorizados como pesados; e os que possuem grau API igual ou inferior a 10 são designados como petróleos extrapesados (ALÉM DA SUPERFÍCIE, 2019).

Existem outras formas de classificar o petróleo relacionadas as propriedades físico-químicas do mesmo, logo pode-se usar o fracionamento do óleo, principalmente através da destilação térmica, utilizando as diferenças de pontos de ebulição para separar cortes em faixas específicas de temperatura. Um outro método é fracionando com base na afinidade química dos

compostos, agrupando aqueles com propriedades químicas semelhantes. A análise SARA é um método frequente nesse tipo de fracionamento (LOPES 2017). A análise SARA separa o óleo cru em quatro frações distintas - saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos - utilizando a diferença de solubilidade e polaridade entre essas frações como base (AKBARZADEH., 2007). A representação do fracionamento do petróleo para a análise SARA é apresentada na **Figura 2.1**.

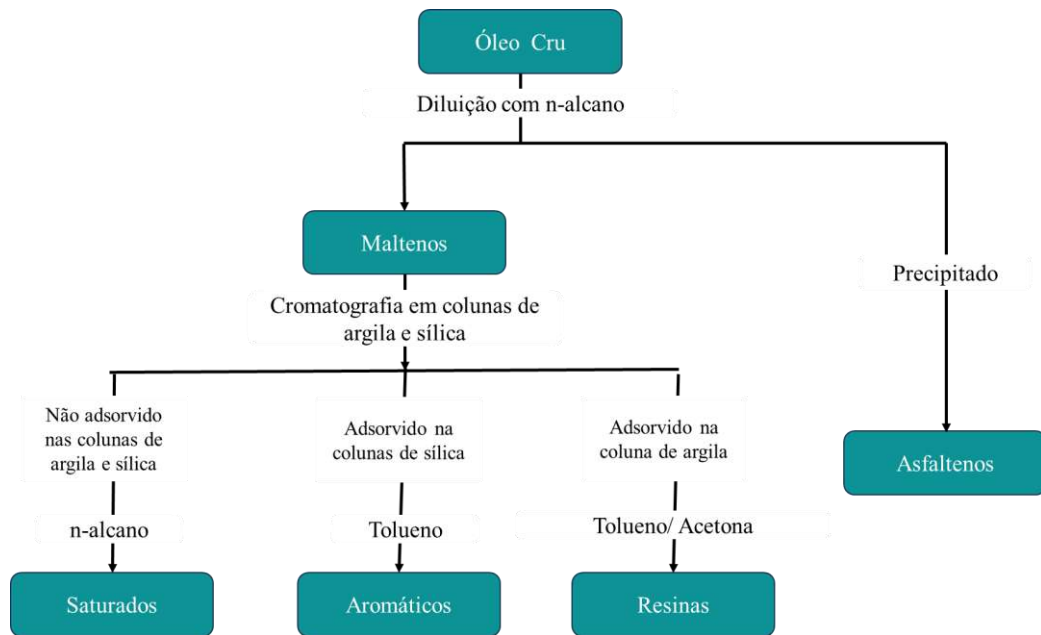


Figura 2.1 Fracionamento do óleo com base na afinidade química

Fonte: Adaptada de AKBARZADEH, 2007

A análise SARA realiza uma separação do petróleo bruto em quatro frações principais: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. A Figura 2.2 mostra algumas propriedades de cada tipo de fração.

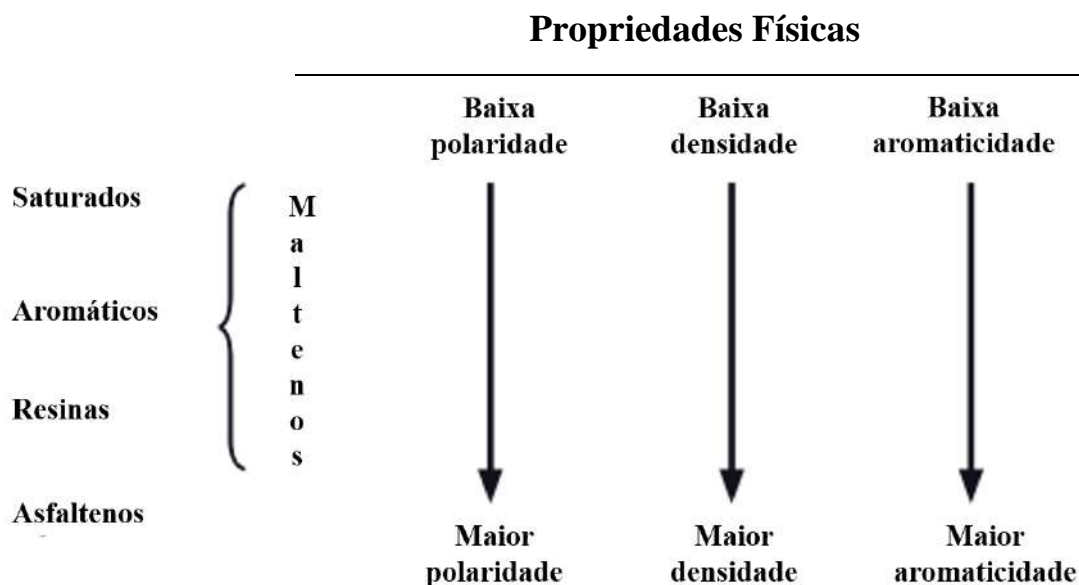


Figura 2.2 Análise SARA e propriedades físicas do Petróleo

Fonte: Adaptado de Ancheyta, 2011.

A fração de saturados é composta predominantemente por hidrocarbonetos que possuem ligações simples, como alcanos e cicloparafinas. Os aromáticos abrangem hidrocarbonetos mono, di e poli aromáticos, caracterizados pela presença de um ou mais anéis benzênicos. As resinas englobam grupos polares, incluindo cadeias longas de alcanos, anéis aromáticos e naftênicos, além de heteroátomos como N, O e S. Os asfaltenos são definidos de duas formas como: classe de solubilidade e classe de estrutura molecular (HASSANZADEH, 2022). A classificação dos asfaltenos por solubilidade define asfaltenos como uma porção do óleo que não é dissolvida em n-alcanos de baixo carbono, como exemplo pentano, hexano e heptano, porém é solúvel em solventes como o tolueno (DEREK, 2011; SPEIGHT, 2006). A classificação pela estrutura molecular determina os asfaltenos como compostos orgânicos mais pesados e polares no petróleo bruto. Eles incluem hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, cadeias alquilas, heteroátomos N, O e S distribuídos em heterociclos e cadeias alquilas (HASSANZADEH, 2022). Os asfaltenos tem como principais propriedades físicas: alta polaridade, alta densidade e maior aromaticidade e tendem a precipitar acarretando uma série de problemas, e por isso, serão aprofundados no item a seguir.

2.2 AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS

Os asfaltenos exibem um notável potencial de agregação devido à interação entre seus núcleos aromáticos e grupos polares. A precipitação dos asfaltenos está diretamente relacionada à capacidade agregativa dessas moléculas. À medida que os aglomerados crescem, a habilidade da fase líquida do óleo de manter esses aglomerados em solução diminui (LOPES, 2017).

Devido à natureza propensa à agregação dos asfaltenos, ainda não foi possível uma compreensão completa do mecanismo subjacente à precipitação desses compostos. No entanto, é conhecido que esses compostos têm a capacidade de se associar a outros componentes aromáticos presentes no óleo, especialmente as resinas, que representam a segunda fração mais aromática do óleo. Os asfaltenos encontram estabilidade na presença das resinas no óleo (SPEIGHT, 1997; ZHANG, 2012). Essa associação entre asfaltenos e resinas permanece dissolvida no óleo devido à ação de compostos aromáticos menores e saturados. A Figura 2.3 apresenta um modelo de dispersão dos asfaltenos no óleo.

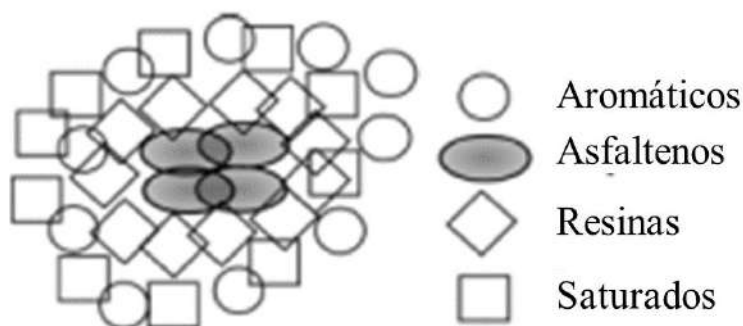


Figura 2.3 Modelo de dispersão dos asfaltenos no óleo

Fonte: Adaptado de ZHANG, 2012

A maioria dos estudos relacionados a asfaltenos abordam diferentes aspectos, tais como: o impacto na estabilidade de emulsões; a problemática da precipitação e agregação; as divergências relacionadas à massa molecular; as propriedades interfaciais e a adsorção de sólidos. A heterogeneidade dos petróleos impede a generalização de conclusões, visto que cada amostra apresenta características únicas. O interesse pelos asfaltenos é grande, pois essa fração é responsável por diversos problemas durante a produção, o transporte e o refino do petróleo, devido à sua forte tendência para se agregarem e precipitarem causando obstrução e entupimento de poço e dutos. Assim, é muito importante compreender as estruturas envolvidas nesta fração asfaltênica, a fim de tentar evitar a precipitação desta (CHEN, 2015, NORDGARD, 2009).

Sabe-se que as moléculas presentes na fração asfáltica têm como tendência formar agregados, tanto diluídas em solventes, quanto em reservatórios de petróleo bruto, conforme apresentada na **Figura 2.4**. Este fato acarreta numa dificuldade na determinação precisa da massa molecular dos asfaltenos, pois quase todos os métodos de medição analítica envolvem o uso de solventes, logo, são afetados devido a formação de nanoagregados de asfalto em baixas concentrações, dessa forma o peso molecular medido é sempre maior do que o valor exato do monômero (CHEN, 2015).

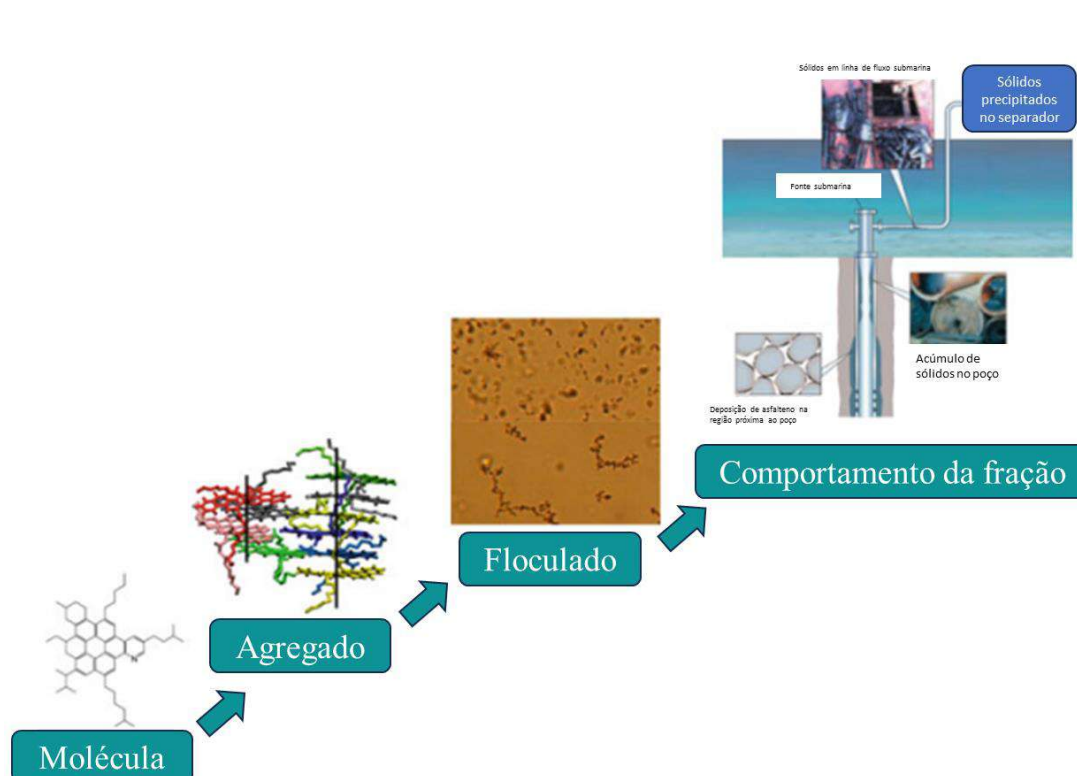


Figura 2.4 Estrutura Molecular e Comportamento de Associação de Asfaltenos de Petróleo

Fonte: Adaptada de CHEN, 2015

Existem diversos modelos estruturais que tentam explicar como a estrutura do asfalto se encontra dispersa no petróleo, os mais conhecidos são:

Modelo de Yen: Com base em dados de caracterização de asfaltenos sólidos obtidos por meio de medidas de difração de raios-X, o Professor Teh Fu Yen e seus colegas propuseram um modelo hierárquico de estruturas de asfaltenos para explicar diversas características conhecidas na época. Este modelo, denominado modelo de Yen, é ilustrado na Figura 2.5 e descreve o processo de agregação de asfaltenos, indo do estado molecular para o estado de

aglomerado, onde folhas aromáticas individuais se empilham para formar partículas elementares. Essas partículas, por sua vez, podem se associar para formar micelas, e as micelas de asfaltenos podem se agrupar em agregados, quando a concentração é suficientemente alta (DICKIE, 1967; CHEN, 2015).

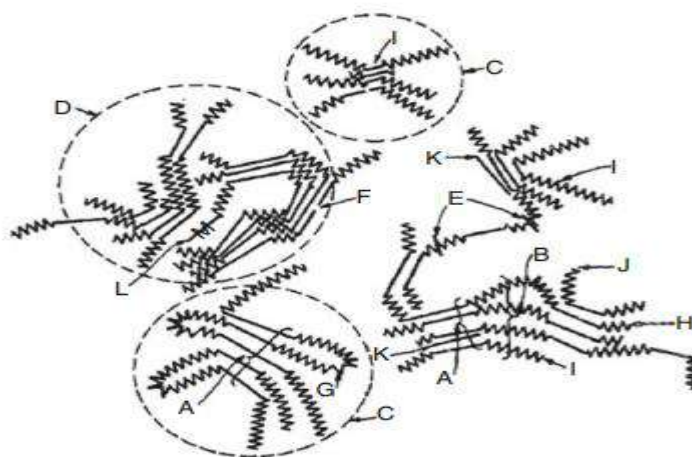


Figura 2.5 Representação esquemática do modelo de Yen

A - Cristalite; B - Aglomerado de Cadeias; C - Partícula; D – Micelas; E – Elo Fraco; F- Lacuna e Orifício; G – Intra Aglomerados; H- Inter aglomerados; I- Resina; J - Camada Única; K – Petroporfirina; L- Metal

Fonte: DICKIE, 1967

A associação molecular das folhas aromáticas empilhadas em solução é impulsionada pela interação π - π e por ligações de hidrogênio. Contaminantes, como metais, podem facilitar a associação das micelas. Apesar das resinas serem semelhantes em tamanho às frações correspondentes de asfaltenos, elas têm um grau menor de condensação. Portanto, apenas resinas e outros compostos aromáticos presentes no óleo podem se associar aos asfaltenos e não entre si. O modelo de Yen tem sido útil para realizar medições em massa de asfaltenos separados por fases (DICKIE, 1967; CHEN, 2015).

Modelo coloidal/micelar: de acordo com este modelo, os asfaltenos têm a tendência de se autoagregar devido à sua polaridade e às consequentes interações hidrofílicas e hidrofóbicas entre eles e outros compostos do petróleo bruto. Essa autoagregação é observada em vários formatos de micelas, como discos, esferas e cilindros (PRIYANTO, 2001; YUNLONG, 2020). A formação de micelas ocorre quando a concentração de asfaltenos ultrapassa uma fronteira conhecida como concentração micelar crítica (CMC). Neste modelo, o crescimento da micela é restringido pelas forças de repulsão entre grupos polares. O modelo coloidal/micelar não consegue ilustrar precisamente a agregação de asfaltenos, sendo necessária uma associação

perfeita para modelar adequadamente esse fenômeno (HASSANZADEH, 2022). Esse modelo pode ser visualizado pela Figura 2.6.



Figura 2.6: A) Formação de micelas de asfaltenos em solventes aromáticos polares.

B) Agregação de asfaltenos a partir de micelas

Fonte: PRIYANTO, 2001

Modelo de Yen- Mullin: O modelo de Yen modificado, também conhecido como "modelo de Yen-Mullins", oferece uma descrição mais aprofundada da estrutura molecular e coloidal dos asfaltenos (MULLINS, 2010; SABBAH, 2011), conforme demonstrado na **Figura 2.7**.

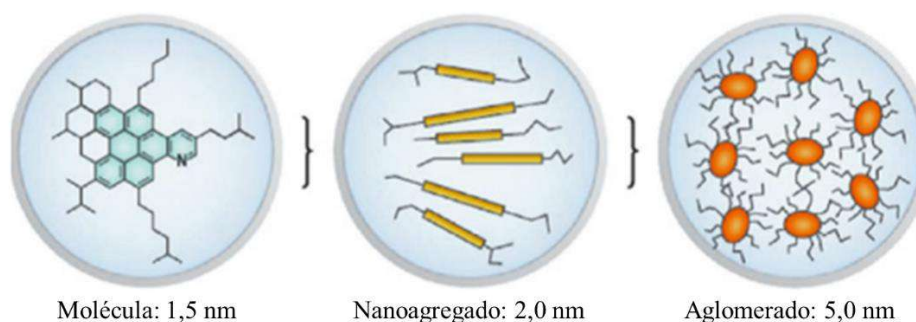


Figura 2.7 Representação esquemática do modelo de Yen-Mullins

Fonte: MULLINS, 2010

Suas características principais incluem que os asfaltenos apresentam uma arquitetura molecular em forma de ilha, com um sistema de anel único de HAP (hidrocarboneto aromático policíclico) no núcleo, com um peso molecular mais provável de 750 Da e uma faixa de 500 a 1000 Da. A distribuição de HAPs de asfalto é centralizada em aproximadamente 7 anéis fundidos. Além disso, os asfaltenos no petróleo bruto manifestam-se em três estruturas hierárquicas distintas: moléculas, nanoagregados e aglomerados (CHEN, 2015).

A arquitetura molecular dominante dos asfaltenos consiste em um sistema de anel de hidrocarboneto aromático policíclico de tamanho moderado, com substituintes de alcano nas extremidades. O HAP desempenha um papel crucial como principal local de atração intermolecular (CHEN, 2015).

As moléculas de asfaltenos têm a capacidade de formar nanoagregados com uma única pilha desordenada de HAPs, apresentando dimensões de aproximadamente 2 nm e números de agregação em torno de 6 nm. A periferia do nanoagregado é influenciada pelos substituintes de alcano. A presença de resinas não é essencial para a formação ou estabilidade desses nanoagregados, embora resinas mais pesadas contribuam para a agregação em cerca de 15% em massa. Os nanoagregados podem se unir para formar aglomerados em petróleos brutos e solventes. Esses aglomerados não são significativamente maiores do que os nanoagregados individuais, com uma estimativa de aproximadamente oito nanoagregados por grupo. A formação de aglomerados é fortemente influenciada por variações de temperatura, concentração e propriedades da fase líquida (CHEN, 2015).

Em pesquisas envolvendo modelagem molecular foram observadas estruturas denominadas "ilha" e "arquipélago" em asfaltenos, que se diferenciam pela forma de distribuição dos anéis aromáticos. E que as estruturas do tipo "arquipélago" demonstram uma menor propensão à associação/agregação, em comparação com as estruturas do tipo "ilha" (SILVA, 2005). Na Figura 2.8 é possível ver as moléculas segundo o modelo de ilha e modelo arquipélago

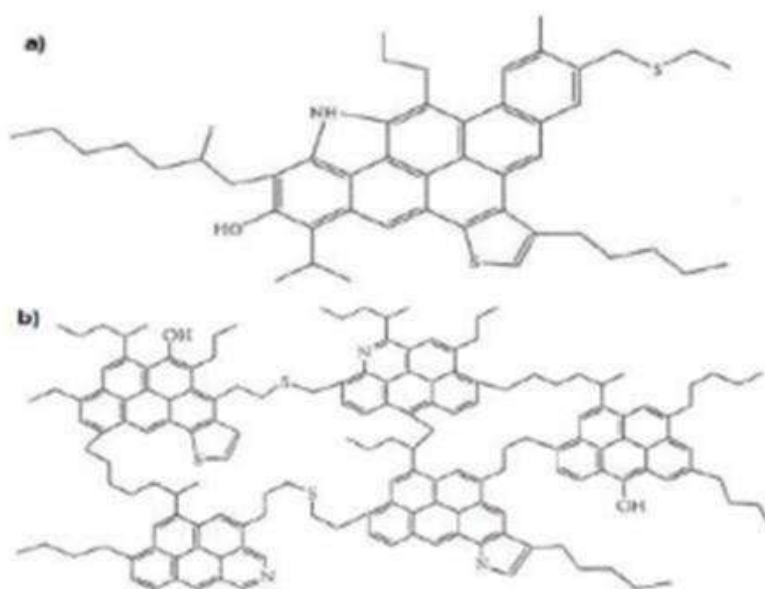


Figura 2.8: Estruturas propostas de moléculas de asfalteno, (a): Segundo o modelo ilha ou continente. (b): Segundo o modelo arquipélago.

Fonte: SILVA, 2013.

A precipitação de asfaltenos pode ser desencadeada devido a mudanças nas condições físico-químicas do petróleo, levando os asfaltenos a saírem da solução e formarem aglomerados sólidos. Essas mudanças incluem variações de temperatura, pressão, concentração de asfaltenos e composição química do petróleo. Essa precipitação está associada a problemas operacionais, como entupimento de tubulações, exigindo compreensão para otimizar processos e evitar impactos negativos. Alguns processos da indústria que podem causar a precipitação são depleção primária, injeção de água, gás natural ou dióxido de carbono, tratamentos ácidos, misturas entre fluidos/ óleos incompatíveis (AKBARZADEH, 2007).

A precipitação induzida por composição ocorre quando o petróleo se torna menos aromático devido à adição de gases ou solventes parafínicos. Gases como dióxido de carbono, nitrogênio e hidrocarbonetos parafínicos leves, como metano, propano e butano, podem induzir a precipitação quando a concentração excede um limite específico em determinadas condições. A precipitação induzida por pressão ocorre em óleos altamente insaturados, despressurizando durante a produção. A estabilidade do óleo, ou seja, a dissolução adequada de asfaltenos, é afetada por fatores como pressão e temperatura (THARANIVASAN, 2012). A correlação entre as condições de precipitação e o teor de asfaltenos no óleo não é direta, sendo um exemplo: um petróleo da Venezuela com 17,2% de asfaltenos produzido sem problemas, enquanto um campo na Argélia apresenta problemas com apenas 0,15% de asfaltenos (SARMA, 2003).

2.3 METODOLOGIAS DE PREVISÃO DE ESTABILIDADE DE BLENDS E PETRÓLEOS

Em condições atmosféricas, a determinação do início da precipitação é comumente feita pela titulação do óleo com solventes precipitantes (ANDERSEN, 1999). Para óleos em alta pressão e temperatura, são utilizadas técnicas como espalhamento de luz com fonte infravermelha e microscopia de alta pressão (HPM) (HAMMAMI, 2007), permitindo a observação visual direta das fases presentes em condições elevadas. Métodos ópticos são limitados a óleos leves, enquanto medições de propriedades físicas são empregadas em baixa transmitância de luz (THARANIVASAN, 2012).

A quantidade de precipitação é geralmente medida por técnicas de filtração e centrifugação para óleos em condições atmosféricas, e várias técnicas de filtração são adaptadas para medições em pressões e temperaturas elevadas. O sistema HPM, combinado com a técnica pós-filtração, é amplamente utilizado para essas medições quantitativas (HAMMAMI, 2007). A precipitação de asfaltenos em óleos brutos e suas combinações pode ser causada pela

incompatibilidade e instabilidade (GUZMAN, 2017). Diversos estudos são conduzidos para compreender a precipitação de asfaltenos e, com isso, são propostos modelos que levam em consideração as alterações na composição do petróleo bruto (WANG, 2001, ALBOUDWAREJ, 2004; GONZALEZ, 2007).

A maioria dos modelos concentra-se na previsão da precipitação de asfaltenos a partir de petróleos brutos puros diluídos com solventes. Em testes de floculação, é comum estudar a estabilidade dos petróleos brutos misturados (WIEHE, 2000b; SCHERMER, 2004).

Dentre os testes sugeridos para investigar a estabilidade de petróleos brutos, incluem-se os de: índice de instabilidade coloidal (IIC), índice de estabilidade coloidal (IEC), equivalência de tolueno (TE), índice de correlação do Bureau of Mines - equivalência de tolueno (BMCI-TE) e Near Infrared Reflectance (NIR), o qual prevê *onset* de precipitação dos asfaltenos. Testes estes que serão abordados nos itens a seguir, com exceção do NIR.

2.3.1 Índice de estabilidade (IE)

A relação entre asfaltenos e resinas (Asfaltenos/Resinas) é extensamente empregada devido ao caráter pesado, não volátil e a possibilidade de quantificação precisa de ambas as frações. As resinas são reconhecidas como peptizadores naturais dos asfaltenos, mantendo-os em solução (WIEHE, 2000b; GUZMÁN, 2017). Dessa forma, se a razão A/R for inferior que 0,35, então o óleo cru será considerado estável (ASOMANING, 2000). O cálculo da estabilidade pode ser obtido pela Equação (2.2).

$$IE = \frac{Asf. (\%m)}{Res. (\%m)} \quad (2.2)$$

2.3.2 Índice de Instabilidade Coloidal (IIC)

De acordo com este índice, o petróleo é considerado um sistema coloidal composto por frações SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos). A estabilidade dos asfaltenos é determinada pela combinação de saturados, aromáticos e resinas. Essa relação é expressa matematicamente como a soma de asfaltenos e saturados (floculantes), dividida pela soma de aromáticos e resinas (peptizantes) (GUZMÁN, 2017). Os floculantes contribuem para a desestabilização dos asfaltenos, enquanto os peptizantes atuam estabilizando a fração de

asfaltenos (WIEHE, 2000a). O Índice de Instabilidade Coloidal pode ser obtido pela **Equação (2.3)**.

$$IIC = \frac{Asfaltenos(\%m) + Saturados(\%m)}{Resinas(\%m) + Aromáticos(\%m)} = \frac{Asf. (\%m) + Sat. (\%m)}{Res. (\%m) + Aro. (\%m)} \quad (2.3)$$

A estabilidade dos asfaltenos nos óleos crus aumenta à medida que o valor do IIC diminui. No entanto, essa estabilidade deve ser interpretada como relativa ao comparar a estabilidade entre diferentes óleos crus. Se o IIC for superior a 0,9, a fração de asfaltenos tende a ser instável no óleo cru. Quando $0,7 \leq IIC \leq 0,9$, a estabilidade dos asfaltenos é incerta, enquanto $IIC \leq 0,7$ indica que a fração de asfaltenos é considerada estável (ASOMANING, 2000).

2.3.3 Índice de Estabilidade Coloidal (IEC)

Segundo o índice de estabilidade coloidal, a fração de asfaltenos em óleos crus instáveis demonstra maior polaridade quando comparada àquela presente em óleos crus estáveis. O IEC, que envolve a constante dielétrica (ϵ) das frações SARA (LIKHATSKY, 2000).

Quando o $IEC < 0,95$, as chances de precipitação do petróleo são baixas e este é considerável estável. Quando $IEC > 0,95$, as chances de precipitação são altas e o petróleo é instável, logo tem maiores chances de precipitar. O índice de estabilidade coloidal pode ser obtido de acordo com a estabilidade do petróleo, sendo obtido pelas Equação (2.4) ou Equação (2.5), se instável ou estável, respectivamente (ROGEL, 2003; GOUAL, 2004).

$$IEC = \frac{\epsilon_{Asf.} (\%m) + \epsilon_{Sat} (\%m) \text{ petróleo}}{\epsilon_{Res.} (\%m) + \epsilon_{Aro.} (\%m) \text{ instável}} \quad (2.4)$$

$$IEC = \frac{\epsilon_{Asf.} (\%m) + \epsilon_{Sat.} (\%m) \text{ petróleo}}{\epsilon_{Res.} (\%m) + \epsilon_{Aro.} (\%m) \text{ estável}} \quad (2.5)$$

Onde ϵ é a constante dielétrica de cada composto:

- $\epsilon_{sat} = 1,921$ e $\epsilon_{Arom} = 2,379$;
- para óleos crus instáveis: $\epsilon_{Asf} = 18,4$ e $\epsilon_{Res} = 3,8$;
- para óleos crus estáveis $\epsilon_{Asf} = 5,5$ e $\epsilon_{Res} = 4,7$.

2.3.4 Índice de correlação de Bureau of Mines – Tolueno equivalente (BMCI-TE)

Existe uma relação entre a metodologia do índice de correlação de Bureau of Mines (BMCI) e o teste de tolueno equivalente (TE), esta relação consegue prever a estabilidade de petróleos.

O índice de BMCI foi determinado e desenvolvido em 1940 por Bureau of Mines, o objetivo era termos uma estimativa do caráter aromático dos petróleos. Dessa forma o pesquisador desenvolveu uma escala, na qual parafinas comuns, ex n-heptano, tinham como BMCI igual a 0 e o benzeno apresenta o BMCI igual a 100 (MOURA, 2007). A Equação (2.6) apresenta a forma a qual o BMCI é calculado.

$$BMCI = \frac{87552}{(K * SG)^3} + 473,7 * SG - 456,8 \quad (2.6)$$

Onde:

SG = densidade do petróleo em relação à da água a 60°F igual a 15,5°C;

K = Fator de Watson

Em complemento, o Fator de Watson é obtido pela relação da viscosidade cinemática e °API, conforme apresentado na Equação (2.7).

$$K = \frac{(\log v_{210} + 0,878)(\text{°API} + 121,12) + 5,8946}{3,0952 + 10,725 (\log v_{210} + 0,878)} \quad (2.7)$$

Onde:

°API = Grau de API

v = viscosidade cinemática a 210°F em mm²/s

O teste de tolueno equivalente, determina a capacidade de solubilização necessária para manter os asfaltenos dissolvidos no petróleo. Assim representa o grau de aromaticidade necessário para manter a fração de asfalto do petróleo em solução. Quanto maior for a diferença entre BMCI e TE, maior será a estabilidade do óleo, indicando que sua reserva de aromaticidade excede a necessidade de polaridade dos asfaltenos para evitar a floculação.

Petróleos ou misturas com valores de BMCI-TE menores que 9 têm uma alta probabilidade de serem instáveis, enquanto valores superiores a 11 indicam uma baixa probabilidade. Valores na faixa de 9-11 representam sistemas em condições limite, apresentando uma probabilidade equivalente de serem estáveis ou instáveis. A dificuldade em determinar o TE em petróleos com baixo teor de asfaltenos ou alto teor de parafinas, é a

principal limitação do uso desse índice, comprometendo a identificação visual do início da precipitação nessas condições instáveis (ZILIO, 2006).

2.3.5 Teste de mancha

O teste de mancha é uma metodologia qualitativa para avaliar a estabilidade e compatibilidade de óleos combustíveis residuais por meio de avaliação visual da mancha formada pela mistura de petróleos comparada com uma cartela de manchas de referência, e a estabilidade (ou compatibilidade entre os óleos) é relatada como um número inteiro de 1 a 5, conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Descrição do resultado de teste de mancha






Classificação pela ASTM D4740	Mancha de referência	Descrição da mancha	Status
1		Ponto homogêneo (sem anel interno)	Compatível / Estável
2		Anel interno fraco ou pouco definido	Depositará algum sedimento
3		Anel interno finamente definido, apenas ligeiramente mais escuro que o fundo	Manusear com cuidado, considerar aditivos químicos Não superaquecer Aumentar a frequência da purga Como para 2, mas com aumento do potencial de sedimento
4		Anel interno bem definido, mais espesso que o anel na mancha de referência N.º 3 e um pouco mais escuro que o fundo	Incompatível / Instável

Tabela 2.3: Descrição do resultado de teste de mancha

Classificação pela ASTM D4740	Mancha de referência	Descrição da mancha	Status
5		Área sólida muito escura ou quase sólida no centro. A área central é muito mais escura que o fundo	Incompatível / Instável

Fonte: Adaptado de Sciunic Analítica.

Este método, embora qualitativo, apresenta limitações ao indicar a presença de sedimentos, como finos de catalisador, coque e ferrugem, mas não apenas asfaltenos. A repetibilidade e reprodutibilidade são ambos iguais a 1, devido ao teste depender do visual e do avaliador (PRUCOLE, 2015).

3 METODOLOGIA

Este trabalho envolveu inicialmente uma busca bibliográfica para identificação dos métodos de previsão de estabilidade de óleos e blends disponíveis na literatura.

Em seguida, os métodos foram testados em 6 petróleos, caracterizados quanto ao °API, densidade, teor de asfaltenos e SARA, e cuja identificação é apresentada na Tabela 3.1, para previsão de estabilidade/compatibilidade de óleos e de blends.

Tabela 3.1: Identificação dos petróleos que serão usados durante este trabalho

Codificação do Banco de Amostras	Atribuição/Camada de Exploração
PDOPO-17/01	Petróleo Pós-Sal
PDOPO-19/01	Petróleo Pós-Sal
PDOPO-132/06	Petróleo Pós-Sal
PDOPO-141/07	Petróleo Pós-Sal
PDOPO-110/01	Petróleo Pós-Sal
PDOPO-1104/01	Petróleo Pós-Sal

Fonte: Elaboração própria.

3.1 GRAU API

O primeiro teste realizado foi o de °API. Neste se avaliou se os petróleos escolhidos são leves, médios ou pesados. Foram analisadas as densidades a 15,5°C utilizando o densímetro DMA 2500 M (Anton Paar, Brasil) e determinado o °API conforme Equação (2.1). Os resultados do °API estão presentes na Tabela 4.1

3.2 ANÁLISE DE TEOR DE ASFALTENO

Ensaio para amostras de gasóleo, óleos combustíveis, óleo diesel, óleo lubrificante não aditivado, betume e petróleos previamente destilados a 260 °C e seus resíduos, com teor de asfaltenos entre 0% e 30% m/m, segundo a norma ASTM D6560 (ASTM D6560, 2000).

A amostra foi homogeneizada, pesada em um balão a peso constante e adicionado n-heptano. Tanto o peso quanto a quantidade de n-heptano adicionados foram baseados na Tabela 3.2. Utilizou-se como estimativa, o teor de asfaltenos já conhecido da literatura e em alguns casos iniciou-se com o uso de peso da faixa de menor quantidade de amostra, conforme recomendação da norma.

Tabela 3.2: Relação Peso da amostra x volume de n-heptano

Teores de Asfaltenos (%m/m)	Peso da Amostra (g)	Volume do Balão para alíquota (mL)	Volume de n-heptano (mL)
< 0,5	10 ± 2	1000	300 ± 60
0,5 a 2,0	8 ± 2	500	240 ± 60
2,0 a 5,0	4 ± 2	250	120 ± 30
5,0 a 10,0	2 ± 2	250	60 ± 15
10,0 a 25,0	0,8 ± 0,2	250	25 a 30
>25,0	0,5 ± 0,2	250	25 ± 1

Fonte: ASTM D6560-2000.

Com o balão adaptado ao condensador, a amostra foi aquecida até que atingisse o ponto de ebulição. O sistema foi controlado e em regime de refluxo por 60 ± 5 minutos, conforme representado na Figura 3.1.



Figura 3.1 Sistema de refluxo utilizando solvente n-heptano

Fonte: Elaboração própria.

Em seguida, o aquecimento foi interrompido e o sistema resfriado até atingir a temperatura ambiente. Com a amostra guardada e protegida da luz por um período de 90 a 150 minutos, a contar do término do refluxo.

Para a próxima etapa, um papel de filtro Whatman n°42 foi utilizado para filtrar a mistura contida no balão. Lavou-se o balão com n-heptano para garantir a transferência completa do precipitado para o papel de filtro, realizando uma lavagem final do precipitado contido no papel com n-heptano. O balão original foi guardado em local fechado e limpo para uso posterior.

O papel de filtro utilizado para a filtração foi transferido com o precipitado para o conjunto extrator. Adicionou-se 100 mL de n-heptano a um novo e limpo balão de lavagem e

conectou-o ao conjunto extrator/condensador. O sistema foi aquecido até o refluxo e observou-se o gotejamento do solvente sobre o papel no extrator. O refluxo foi mantido até que o solvente gotejasse de forma incolor na saída do extrator, com um tempo mínimo de 60 minutos.

Na etapa seguinte, foi trocado o balão da segunda extração com n-heptano pelo balão original contendo cerca de 30 a 60 mL de tolueno. Feito um novo refluxo até que todo o asfalteno contido no papel seja completamente extraído, observando o gotejamento incolor, conforme representado na Figura 3.2.



Figura 3.2 Sistema de refluxo utilizando solvente tolueno

Fonte: Elaboração própria.

Aguardou-se o resfriamento do conjunto até atingir a temperatura ambiente e transferiu-se o balão (tolueno + asfalteno) para o rotaevaporador. O solvente foi rotaevaporado totalmente sob vácuo, utilizando o banho de aquecimento a $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Em seguida, conduziu-se o balão à estufa por 30 minutos a $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. O balão foi deixado na estufa em seguida em um dessecador. Esse procedimento aconteceu até que fosse obtido o peso constante. O sólido obtido é considerado asfalteno e seu peso em relação à amostra original pesada representa o teor de asfaltenos.

A Equação (3.1) apresenta o cálculo para o teor de asfaltenos, em massa, da amostra original de derivados de petróleo.

$$\text{Asfaltenos, \%}(m/m) = \frac{((BA - BV) * 100)}{AM} \quad (3.1)$$

Onde:

BA = massa do balão contendo precipitado, em gramas;

BV = massa do balão vazio, em gramas; e

AM = massa de amostra inicial, em gramas;

3.3 ANÁLISE DE SARA

Trata-se de um procedimento para a classificação de amostras de óleo com ponto de ebulição inicial mínimo de 260°C e recuperação das frações representativas de hidrocarboneto como compostos polares, aromáticos e saturados seguindo a norma ASTM D-2007. Esse método não deve ser aplicado de forma direta a óleos com porcentagem de massa de substâncias insolúveis de pentano maior que 0,1%. Tais óleos podem ser analisados após a remoção desta massa, porém a precisão é alterada (ASTM D2007, 2013). São retiradas as frações:

Saturados: material que, na percolação em eluente de n-pentano, não é adsorvido na argila ou na sílica gel.

Aromáticos: material que, na percolação, passa através de uma coluna com adsorvente de argila em eluente de n-pentano, mas é adsorvido na coluna de sílica gel.

Resinas: material retido no adsorvente de argila após percolação da amostra em eluente de n-pentano.

Asfaltenos: material insolúvel que precipita em n-pentano.

Na primeira etapa, foi pesado a amostra baseando-se nos resultados do teor de asfalto e na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros experimentais para análise SARA

Percentual de Polares (%)	Massa da amostra (g)
0 – 20	10 ± 0,5
> 20	5 ± 0,2

Fonte: ASTM D2007.

A amostra foi diluída com o solvente e introduzida no sistema de cromatografia montado, que consistiu em uma coluna superior de vidro contendo argila e uma coluna inferior

de sílica-gel mais argila. Posteriormente, o n-pentano foi introduzido no sistema, preenchendo a coluna dupla, até que uma quantidade predeterminada de eluente foi coletada (saturados). Em seguida, a coluna superior (argila) foi desconectada da coluna inferior (sílica-gel) e lavada com n-pentano adicional (aromáticos e resíduo de saturados). Uma mistura na proporção de 50/50 de tolueno-acetona foi então aplicada à coluna de argila para a dessorção, e um volume específico de efluente foi coletado (resinas). A coluna inferior (sílica-gel) pôde ser dessorvida por meio da recirculação de tolueno. Para concluir o processo, os solventes foram completamente removidos por meio da recuperação do n-pentano e da mistura tolueno/acetona. A **Figura 3.3** apresenta o aparato utilizado para realizar a análise de SARA.



Figura 3.3 Aparato experimental da análise de SARA

Fonte: Elaboração própria.

O cálculo para a composição de saturados e aromáticos pela análise de SARA são obtidos pelas **Equações (3.2)** e **(3.3)**.

$$\text{Saturados, \%}(m/m) = \frac{B}{A} * 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Aromáticos, \%}(m/m) = \frac{C}{A} * 100 \quad (3.3)$$

Onde:

A = Amostra original utilizada, em gramas;

B = Massa de resíduo do efluente de n-pentano da coluna de gel de argila, em gramas;

e

C = Massa de resíduo da dessorção de tolueno da coluna inferior e da última lavagem de n-pentano das colunas, em gramas;

Já quanto a composição de compostos polares, há variação a depender do quantitativo de amostra analisada, sendo obtidos pelas Equações (3.4) e (3.5), caso utilizado 10 ou 5 g, respectivamente.

$$\text{Compostos polares}_{10\text{ g de amostra}} \% (m/m) = \frac{D}{A} * 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Compostos polares}_{5\text{ g de amostra}} \% (m/m) = \frac{0,88 * D}{A} * 100 \quad (3.5)$$

Onde:

A = Amostra original utilizada, em gramas; e

D = Massa de resíduo do efluente de tolueno-acetona, em gramas.

3.4 ANÁLISES PARA PREVER A ESTABILIDADE E COMPATIBILIDADE DOS PETRÓLEOS BRUTO

Com os dados provenientes da análise de SARA, foram possíveis os cálculos dos índices de IIC, IEC e IE, e a avaliação da estabilidade de cada óleo citado na Tabela 3.1.

Índice de instabilidade coloidal: Utilizou-se os dados de SARA para calculá-lo pelas Equação (2.3), página 31

Índice de estabilidade coloidal: Utilizou-se os dados de SARA para calculá-lo pelas Equações (2.4) e (2.5) página 31

Índice de estabilidade: Utilizou-se os dados de SARA para calculá-lo pelas Equação (2.2), página 30.

Índice de Bureau of Mines (BMCI): Foram analisadas as viscosidade 210°F (98,9°C) utilizando o viscosímetro SVM 300 M (Anton Paar, Brasil) e determinado o K conforme Equação (2.7) e determinar BMCI conforme Equação (2.6).(2.1)

Tolueno equivalente (TE): Adiciona-se 2g do petróleo a um erlenmeyer e 5 mL de tolueno em seguida é feita uma titulação utilizando como titulante o n-heptano. O volume de n-heptano gasto (V_H) é convertido para o valor de Tolueno Equivalente usando a Equação (3.6) (PRUCOLE, 2015; GUZMÁN, 2017).

$$TE = \frac{V_T}{V_H + V_T} * 100\% \quad (3.6)$$

Onde:

TE = tolueno equivalente;

V_T = volume, em mL, de tolueno na amostra;

V_H = volume, em mL, de n-heptano gasto na titulação.

Junto a esse teste é feito um teste de mancha que consiste em pingar uma gota da amostra em um papel Whatman 2°, 55mm de diâmetro, em vários pontos da adição de heptano, quando for possível ver um anel na gota significa que houve a precipitação de asfaltenos. Quanto maior o volume de n-heptano necessário para visualizar o anel de asfaltenos, maior é a estabilidade da amostra ou sua reserva de aromaticidade. Assim como um maior valor de V_H resulta em um valor menor para o TE. Dessa forma, quanto menor o valor de TE, mais estável é a amostra (PRUCOLE, 2015). Esse método requer uma técnica de detecta o limiar de precipitação de asfalteno em adição de solventes.

BMCI – TE: Para o cálculo da associação do BMCI e TE, que determina se uma amostra é estável ou não, subtrai-se do BMCI o valor de TE.

3.5 ANÁLISES PARA PREVER A ESTABILIDADE E COMPATIBILIDADE DE MISTURAS DE PETRÓLEOS

Índice de estabilidade, índice instabilidade e índice de estabilidade coloidal: Com os dados provenientes da análise de SARA do petróleo bruto, foram feitas simulações de misturas utilizando as proporções de 10% a 90% dos petróleos pesados com o petróleo leve, assim após essas modificações foram possíveis os cálculos dos índices de IIC, IEC e IE.

Teste de Mancha: Foram realizadas misturas em diversas proporções, variando de 10% a 90%, envolvendo óleos médios e pesados juntamente com o óleo leve PDOPO 132/06. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um aquecimento a 93 °C durante 15 minutos. Uma gota da mistura foi gotejada sobre um papel do tipo Whatman #2, seguido por um processo

de aquecimento do papel em estufa, mantido a 100 °C por 1 hora. A análise da mancha formada foi conduzida com base na Tabela 2.3.

4 RESULTADOS

4.1 TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS BRUTOS

Quanto as classificações dos óleos frente ao °API, segundo classificação de Speight (2011), foi possível categorizar as amostras do trabalho. Dentre todas as amostras estudadas, apenas a PDOPO-132/06 foi classificada como leve, a PDOPO-1104/01 como média e as demais classificadas como petróleo pesado, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Classificação quanto ao °API dos petróleos

Codificação do Banco de Amostras	Densidade a 15,5°C	°API	Classificação
PDOPO-110/01	0,9745	13,7	Pesado
PDOPO-17/01	0,9685	14,6	Pesado
PDOPO-141/07	0,9396	19,1	Pesado
PDOPO-19/01	0,9365	19,6	Pesado
PDOPO-1104/01	0,9172	22,8	Médio
PDOPO-132/06	0,8597	33,1	Leve

Fonte: Elaboração própria

Os petróleos escolhidos foram também caracterizados quanto a sua composição apresentando os resultados descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados das composições dos petróleos

Codificação do Banco de Amostras	°API	% Saturados	% Asfaltenos	% Resinas	% Aromáticos
PDOPO-110/01	13,7	30,80 ± 1,23	13,30 ± 0,24	24,40 ± 0,44	31,50 ± 1,04
PDOPO-17/01	14,6	13,79 ± 0,55	12,90 ± 0,23	38,90 ± 0,70	34,41 ± 1,14
PDOPO-141/07	19,1	27,59 ± 1,10	6,90 ± 0,12	40,10 ± 0,72	25,41 ± 0,84
PDOPO-19/01	19,6	35,30 ± 1,41	9,20 ± 0,17	38,10 ± 0,69	17,40 ± 0,57
PDOPO-1104/01	22,8	39,22 ± 1,57	1,30 ± 0,02	22,50 ± 0,41	36,98 ± 1,22
PDOPO-132/06	33,1	37,79 ± 1,51	2,70 ± 0,05	23,60 ± 0,42	35,91 ± 1,19

Fonte: Elaboração própria

Em negrito estão marcadas as frações que predominam em cada óleo bruto, sendo os saturados a fração predominante dos óleos PDOPO-1104/01 e PDOPO-132/06. Os petróleos PDOPO-17/01, PDOPO-141/07 e PDOPO-19/01 possuem a fração de resinas como predominante. Já o óleo PDOPO-110/01 tem como maior fração os aromáticos e dentre todos os óleos brutos analisados possui maior quantidade de asfaltenos.

Todas as misturas propostas neste trabalho foram executadas misturando um petróleo pesado ou médio com o petróleo leve PDOPO 132/06. Além disso, foi possível aferir que o teor de asfaleno não possui correlação direta com o °API, sendo esta uma característica intrínseca do petróleo, assim como a porcentagem de saturados, aromáticos e resinas. Um exemplo disso é que a amostra que tem menor % de asfaltenos, PDOPO-1104/01, não é a amostra mais leve como o esperado.

4.2 ANÁLISE DE PETRÓLEOS BRUTOS

Neste item será apresentado o resultado das análises feitas para determinar a estabilidade de petróleos brutos.

4.2.1 Resultado índice de estabilidade (IE)

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.1 relacionados a análise de SARA, obteve-se o índice de estabilidade coloidal de cada amostra e, conforme mencionado no item 2.3.3, foi possível identificar que a amostra PDOPO-110/01 contém uma maior fração de resinas que asfaltenos sendo esse valor superior a 0,35 aplicando a Equação (2.2), o que segundo Asomaning (2000), classifica a amostra como instável. Os valores de IE e sua classificação são apresentados Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Estabilidade das amostras baseada no índice de estabilidade

Codificação do Banco de Amostras	IE	Resultado
PDOPO-110/01	0,55	Instável
PDOPO-17/01	0,33	Estável
PDOPO-141/07	0,17	Estável
PDOPO-19/01	0,24	Estável
PDOPO-1104/01	0,06	Estável
PDOPO-132/06	0,11	Estável

Fonte: Elaboração própria

Observa-se que nas amostras PDOPO-141/07, PDOPO-19/01, PDOPO-1104/01 e PDOPO-132/06 a quantidade de asfaltenos é sempre muito mais baixa que a quantidade de resinas, o que já não acontece com a amostra PDOPO-17/01 que tem uma % elevada de asfaltenos e resinas, dessa forma apresentou um IE bem próximo ao valor limítrofe de 0,35, o que faz com que mereça uma avaliação cuidadosa quanto a possíveis instabilidades.

4.2.2 Resultado índice de instabilidade coloidal (IIC)

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.2 relacionados a análise de SARA, obteve-se o índice de instabilidade coloidal de cada amostra e, conforme mencionado no item.2.3.2, foi possível classificar as amostras PDOPO-19/01 e PDOPO-110/01 como indeterminados, pois quando $0,7 \leq \text{IIC} \leq 0,9$, a estabilidade dos asfaltenos estão no limiar entre estáveis e instáveis e sua possibilidade de precipitação é incerta. Isso pode ser justificado uma vez que em ambas as amostras a quantidade de floculantes representam 80 e 79% respectivamente da quantidade de peptizantes. As demais amostras apresentaram ser estáveis, $\text{IIC} \leq 0,7$, por apresentarem maior influência de peptizantes em sua composição estabilizando a fração de asfaltenos (ASOMANING,2000). Os resultados de IIC e suas classificações são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Estabilidade das amostras baseada no índice de instabilidade coloidal

Codificação do Banco de Amostras	IIC	Resultado
PDOPO-110/01	0,79	Indeterminado
PDOPO-17/01	0,36	Estável
PDOPO-141/07	0,53	Estável
PDOPO-19/01	0,80	Indeterminado
PDOPO-1104/01	0,68	Estável
PDOPO-132/06	0,68	Estável

Fonte: Elaboração própria

Realizando um comparativo dentre os óleos e assumindo que os que estão mais próximos do limiar 0,70 são menos estáveis, conforme Moura (2007), tem-se que a ordem do menos estável para o mais estável: PDOPO-19/01 < PDOPO-110/01 < PDOPO-132/06 = PDOPO-1104/01 < PDOPO-141/07 < PDOPO-17/01.

Os petróleos brutos PDOPO-110/01 e PDOPO-19/01, deram indeterminados, pois a quantidades de peptizantes não é suficientemente maior que a de floculantes o que faz com que

estas amostras não tenham uma classificação definida a respeito da sua estabilidade pelo método IIC.

No teste do IE a amostra de óleo bruto PDOPO-17/01, mostrou-se estável, porém próxima do valor limite, o mesmo não ocorreu no teste de IIC, pois este método leva em conta todas as frações do óleo e nesse caso o petróleo contém uma baixa % de saturados e uma alta quantidade de aromáticos, ou seja, a influência dos peptizantes (Resinas e Aromáticos) é maior que a dos floculantes deixando uma margem segura e caracterizando este óleo como o mais estável por este teste.

4.2.3 Resultado índice de estabilidade coloidal (IEC)

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.2 relacionados a análise de SARA, obteve-se o índice de estabilidade coloidal de cada amostra e, conforme mencionado no item.2.3.3. Nas amostras PDOPO-17/01, PDOPO-132/06 e PDOPO-1104/01 utilizou-se a fórmula Equação (2.5), pois nos índices de estabilidade e de instabilidades coloidal os resultados apresentaram que as amostras são estáveis. No caso da amostra PDOPO-110/01, esta apresentou instabilidade no índice de estabilidade, algo semelhante aconteceu com a amostra PDOPO-19/01 que teve resultado indeterminado, limiar da estabilidade, no índice de instabilidade coloidal, dessa forma calculou-se o índice de estabilidade coloidal utilizando a Equação (2.4) utilizada para petróleos instáveis.

Para os óleos brutos PDOPO-19/01 e PDOPO-110/01 o valor do IEC foi maior que 0,95, o que caracteriza esses petróleos como instáveis, ou seja, há grandes chances de precipitação. Isso ocorre, pois a constante dielétrica do asfalteno de um petróleo instável tem uma maior influência para a análise, resultando numa maior polaridade. Nesses dois óleos a fração de asfaltenos tem uma porcentagem elevada e o valor resinas e aromáticos não são altos o suficiente para conseguir estabilizar esses óleos. Em contrapartida, o petróleo PDOPO-17/01, apesar de também possuir um alto teor de asfalteno, possui elevadas frações de resinas e aromáticos, que garantem a estabilidade da amostra pelo método.

Os demais óleos tiveram IEC menor que 0,95, ou seja, as chances de o óleo precipitar são baixas. Os valores de IEC e sua classificação são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Estabilidade das amostras baseada no índice de estabilidade coloidal

Codificação do Banco de Amostras	IEC	Resultado
PDOPO-110/01	1,81	Instável
PDOPO-17/01	0,37	Estável
PDOPO-141/07	0,37	Estável
PDOPO-19/01	1,27	Instável
PDOPO-1104/01	0,43	Estável
PDOPO-132/06	0,45	Estável

Fonte: Elaboração própria

Realizando um comparativo dentre os óleos e assumindo que os que estão mais próximos do limiar 0,95 são menos estáveis, conforme Asomaning (2000), tem-se que a ordem do menos estável para o mais estável: PDOPO-110/01 < PDOPO-19/01 < PDOPO-132/06 < PDOPO-1104/01 < PDOPO-141/07 = PDOPO-17/01.

4.2.4 Resultado Bureau of Mines (BMCI)

O resultado da viscosidade, constante de Watson e BMCI são apresentados na Tabela 4.6. O BMCI é uma estimativa do caráter aromático da amostra, ou seja, quanto maior o BMCI, maior o caráter aromático. Dessa forma a ordem crescente de caráter aromático das amostras é: PDOPO-132/06 < PDOPO-19/01 < PDOPO-1104/01 < PDOPO-141/07 < PDOPO-110/01 < PDOPO-17/01. Esperava-se que a ordem fosse baseado na quantidade de composição aromática, ou seja, asfaltenos, resinas e aromáticos, porém a ordem determinada pelo teste foi diferente da esperada.

Tabela 4.6: Resultado da correlação de BMCI

Codificação do Banco de Amostras	°API	Densidade a 15,5 °C	Viscosidade a 210 °F (98,9°C) mm²/s	Log da Viscosidade a 210 °F (98,9°C)	K	BMCI
PDOPO-110/01	13,70	0,97	174,00	2,24	11,67	64,40
PDOPO-17/01	14,60	0,97	44,07	1,64	11,55	64,52
PDOPO-141/07	19,10	0,94	20,50	1,31	11,77	52,96
PDOPO-19/01	19,60	0,94	187,73	2,27	12,18	45,81
PDOPO-1104/01	22,78	0,92	7,49	0,87	11,79	46,92
PDOPO-132/06	33,10	0,86	5,46	0,74	12,49	21,18

Fonte: Elaboração própria

4.2.5 Tolueno equivalente

O resultado obtido utilizando o teste de tolueno equivalente pode ser visto na Tabela 4.7, nas colunas temos um valor de tolueno utilizado no experimento (V_T), o volume de heptano (V_H) utilizado durante a titulação e através da Equação (3.6) é calculado o Tolueno equivalente, a quantidade de tolueno necessária para evitar a precipitação de asfaltenos. No ANEXO A são apresentadas as imagens do teste de mancha onde há a detecção precipitação de asfaltenos. Segundo Moura (2007) há escassez de relatos na literatura referentes ao uso isolado do TE como indicador de estabilidade. A faixa de valores do TE indica apenas que, quanto mais próximo de 100, mais instável é o petróleo, pois necessita de mais tolueno equivalente, grau de aromaticidade necessário para manter a fração de asfalteno do petróleo em solução, para que não ocorra a precipitação. Assim, sua interpretação seria mais apropriada como um índice de estabilidade relativa, permitindo classificar um petróleo como mais estável ou instável em comparação com outro(s) (MOURA, 2007). Dessa forma nenhum dos 6 petróleos foi considerado instável, seguindo a ordem crescente de estabilidade: PDOPO-17/01 < PDOPO-132/06 < PDOPO-141/07 < PDOPO-110/01 < PDOPO-19/01 = PDOPO-1104/01.

Tabela 4.7: Resultado do teste de tolueno equivalente

Amostra	V_T (mL)	V_H (mL)	TE (%)
PDOPO-110/01	5	24	17,24
PDOPO-17/01	5	10	33,33
PDOPO-141/07	5	20	20,00
PDOPO-19/01	5	28	15,15
PDOPO-1104/01	5	28	15,15
PDOPO-132/06	5	16	23,81

Fonte: Elaboração própria

4.2.6 Resultado BMCI-TE

Realizando a subtração dos valores obtidos de BMCI pelos de tolueno equivalente, obteve-se os resultados da Tabela 4.8. Todos os petróleos obtiveram o índice de correlação BMCI-TE maior que 11 o que os classifica como estáveis, com exceção do PDOPO-132/06 cujo valor é menor que 9 assim sendo considerável instável.

Tabela 4.8: Resultado da correlação de BMCI-TE

Amostra	TE	BMCI	BMCI-TE	Classificação
PDOPO-110/01	17,24	64,40	47,15	Estável
PDOPO-17/01	33,33	64,52	31,19	Estável
PDOPO-141/07	20,00	52,96	32,96	Estável
PDOPO-19/01	15,15	45,81	30,65	Estável
PDOPO-1104/01	15,15	46,92	31,76	Estável
PDOPO-132/06	23,81	21,18	-2,63	Instável

Fonte: Elaboração própria

Observa-se inconsistência nos resultados obtidos, pois o petróleo PDOPO-132/06 é amplamente utilizado pela indústria em misturas e conhecido por sua estabilidade, além disso o óleo PDOPO-110/01 apresentou-se como mais estável por esta metodologia, porém durante os experimentos mostrou-se ser um óleo muito difícil de trabalhar por sua alta viscosidade e densidade relativa, além de se mostrar instável nos testes anteriores.

A partir dos resultados obtidos do teste de tolueno equivalente, foi possível observar que a metodologia utilizada resultou em conclusões divergentes dos métodos anteriormente avaliados que se utilizam dos resultados quantitativos do método SARA. Um exemplo disso é que o petróleo leve (PDOPO -132/06) foi classificado como instável, diferentemente das demais metodologias dos índices baseados em SARA. A diferença pode ser obtida, pois o BMCI é um método que leva em consideração a viscosidade e o °API do petróleo, que são propriedades físicas do óleo e o teste de tolueno equivalente que é um método qualitativo, enquanto as análises anteriores avaliam a composição química intrínseca ao método SARA.

Além disso, durante os testes de BMCI, há um possível erro quanto a medição da viscosidade devido a temperatura necessária para obtenção dessa propriedade ser demasiadamente alta para análise de óleos leves. Adicionalmente, os erros que podem ter ocorrido durante o TE podem ser relacionados a problemas de homogeneização da amostra pelo operador ao longo da titulação e de todo o manuseio da amostra na confecção das manchas formadas no papel filtro.

Dessa forma assume-se que tal metodologia não obteve resultados consistentes para os petróleos utilizados neste trabalho e que a mesma carece de uma implementação mais cuidadosa e uma validação prévia para a sua aplicação. Assim, não foi utilizada essa metodologia para as análises de misturas.

4.2.7 Comparação dos resultados de estabilidade dos óleos brutos

A Tabela 4.9 apresenta o resumo das classificações das estabilidades das amostras de petróleo cru com base em todos os métodos realizados.

Tabela 4.9: Comparação das estabilidades das amostras de petróleo

Codificação do Banco de Amostras	IIC	IEC	IE	BMCI-TE
PDOPO-110/01	Indeterminado	Instável	Instável	Estável
PDOPO-17/01	Estável	Estável	Estável	Estável
PDOPO-141/07	Estável	Estável	Estável	Estável
PDOPO-19/01	Indeterminado	Instável	Estável	Estável
PDOPO-1104/01	Estável	Estável	Estável	Estável
PDOPO-132/06	Estável	Estável	Estável	Instável

Fonte: Elaboração própria

Observa-se que os óleos PDOPO-17/01, PDOPO-141/07 e PDOPO-1104/01, em todas as metodologias, foram classificadas como estáveis, apresentando uma convergência nos resultados. Nas demais amostras de petróleo cru, foi possível averiguar as divergências quanto a estabilidade, isto é, majoritariamente entre a abordagem das análises quantitativas, como as que se baseiam nos valores de SARA (IIC, IEC e IE), e semiquantitativa, o BMCI-TE.

Pode-se prever que o teste BMCI-TE, para os óleos avaliados, é impreciso em relação aos métodos IIC, IEC e IE, evidenciado pela disparidade nos resultados obtidos que podem ser atribuídos à natureza semiquantitativa do BMCI-TE, que leva em consideração propriedades físicas dos óleos, em contraste da abordagem quantitativa das metodologias que se baseiam nos valores de SARA, a qual analisa a composição química intrínseca. Assim, desconsidera-se os resultados obtidos pelo método BMCI-TE.

Adicionalmente, dentre os métodos IIC, IEC e IE, verifica-se que o IE avalia a estabilidade dos óleos considerando apenas a associação de resinas e asfaltenos como a única forma de estabilização do petróleo, desconsiderando a relevância que o IIC e IEC atribuem as interações dos saturados e aromáticos com asfaltenos de forma suplementar. Desta forma, o IIC e IEC traduzem numa análise mais completa, já que avaliam todas as frações apresentadas pelo SARA. O método IEC tem como aditivo o uso das constantes dielétricas, trazendo à análise também a influência da polaridade das frações dos óleos.

O método IIC e IEC se mostraram ambos adequados para a análise, mesmo tendo divergido neste trabalho quanto a classificação, indeterminado e instável respectivamente, ao

classificar os óleos PDOPO-110/01 e PDOPO-19/01. De forma geral optou-se neste trabalho aderir a classificação mais crítica, ou seja, instáveis. Esse mesmo critério será utilizado ao longo de todo o trabalho.

Desta forma, este trabalho pode identificar 4 petróleos estáveis (PDOPO-17/01, PDOPO-141/07, PDOPO-1104/01 e PDOPO-132/06) e 2 instáveis (PDOPO-110/01 e PDOPO-19/01).

4.3 ANÁLISE DE MISTURAS DE PETRÓLEOS

A fim de analisar misturas de petróleos em diferentes proporções da mistura, utilizou-se os métodos de índice de estabilidade, índice de instabilidade coloidal e índice de estabilidade coloidal e o teste de mancha descrito na ASTM 4740-20.

4.3.1 Resultado dos IE, IIC e IEC para misturas

Utilizando os resultados da análise SARA e os índices relacionados a estes para prever a estabilidade de misturas, foram feitas simulações de misturas entre o petróleo mais leve PDOPO-132/06 e os demais óleos.

As misturas entre o petróleo PDOPO-132/06 e o petróleo pesado PDOPO-110/01 apresentaram valores de IE $>0,35$, indicando instabilidade nas proporções em que a quantidade do PDOPO-110/01 a partir do 60%. Já se utilizando do método de IIC os valores foram considerados indeterminados a partir de 20% do PDOPO-110/01. Dessa forma calculou-se o método de IEC, utilizando a Equação (2.4) para petróleo instável e a mistura foi considerada instável a partir de uma proporção de 30% do PDOPO-110/01, como possível visualizar na **Tabela 4.10**.

Tabela 4.10: Valores calculado para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-110/01 de diferentes proporções

Petróleo	Saturados (%m)	Asfaltenos (%m)	Resinas (%m)	Aromáticos (%m)	IIC	IEC	IE	Classificação
90% PDOPO-132/06 + 10% PDOPO-110/01	37,09	3,76	23,68	35,47	0,69	0,81	0,16	Estável
80% PDOPO-132/06 + 20% PDOPO-110/01	36,39	4,82	23,76	35,03	0,70	0,91	0,20	Indeterminado
70% PDOPO-132/06 + 30% PDOPO-110/01	35,69	5,88	23,84	34,59	0,71	1,02	0,25	Instável
60% PDOPO-132/06 + 40% PDOPO-110/01	34,99	6,94	23,92	34,15	0,72	1,13	0,29	Instável
50% PDOPO-132/06 + 50% PDOPO-110/01	34,30	8,00	24,00	33,71	0,73	1,24	0,33	Instável
40% PDOPO-132/06 + 60% PDOPO-110/01	33,60	9,06	24,08	33,26	0,74	1,36	0,38	Instável
30% PDOPO-132/06 + 70% PDOPO-110/01	32,90	10,12	24,16	32,82	0,75	1,47	0,42	Instável
20% PDOPO-132/06 + 80% PDOPO-110/01	32,20	11,18	24,24	32,38	0,77	1,58	0,46	Instável
10% PDOPO-132/06 + 90% PDOPO-110/01	31,50	12,24	24,32	31,94	0,78	1,70	0,50	Instável

Fonte: Elaboração própria

Com base nos resultados apresentados, se utilizando das informações dos 3 métodos, se observa que podem ocorrer instabilidades a partir da mistura com apenas 20% do petróleo pesado PDOPO-110/01, conforme resultado do método IIC, e confirmado com o aumento da proporção deste, nos demais métodos testados.

Já a mistura entre o PDOPO-132/06 e o petróleo pesado PDOPO-17/01, bem como a mistura com entre o PDOPO-132/06 e do petróleo pesado PDOPO-141/07 se mostraram estáveis em todas as proporções de 10% até 90% de PDOPO-17/01 e PDOPO-141/07. Dessa forma, a mistura entre esses dois óleos se mostrou estável em todos os cálculos dos índices IE, IIC e IEC, como possível visualizar nas Tabela 4.11 e Tabela 4.12. Ressaltando que, devido ao IE e IIC se mostrarem estáveis utilizou-se a Equação (2.5) da página 32 para o cálculo do IEC.

Tabela 4.11: Valores calculado para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-17/01 de diferentes proporções.

Petróleo	Saturados (%m)	Asfaltenos (%m)	Resinas (%m)	Aromáticos (%m)	IIC	IEC	IE	Classificação
90% PDOPO-132/06 + 10% PDOPO-17/01	35,39	3,72	25,13	35,76	0,64	0,44	0,15	Estável
80% PDOPO-132/06 + 20% PDOPO-17/01	32,99	4,74	26,66	35,61	0,61	0,43	0,18	Estável
70% PDOPO-132/06 + 30% PDOPO-17/01	30,59	5,76	28,19	35,46	0,57	0,42	0,20	Estável
60% PDOPO-132/06 + 40% PDOPO-17/01	28,19	6,78	29,72	35,31	0,54	0,41	0,23	Estável
50% PDOPO-132/06 + 50% PDOPO-17/01	25,79	7,80	31,25	35,16	0,51	0,40	0,25	Estável
40% PDOPO-132/06 + 60% PDOPO-17/01	23,39	8,82	32,78	35,01	0,48	0,39	0,27	Estável
30% PDOPO-132/06 + 70% PDOPO-17/01	20,99	9,84	34,31	34,86	0,45	0,39	0,29	Estável
20% PDOPO-132/06 + 80% PDOPO-17/01	18,59	10,86	35,84	34,71	0,42	0,38	0,30	Estável
10% PDOPO-132/06 + 90% PDOPO-17/01	16,19	11,88	37,37	34,56	0,39	0,37	0,32	Estável

Fonte: Elaboração própria

Tabela 4.12: Valores calculado para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-141/07 de diferentes proporções

Petróleo	Saturados (%m)	Asfaltenos (%m)	Resinas (%m)	Aromáticos (%m)	IIC	IEC	IE	Classificação
90% PDOPO-132/06 + 10% PDOPO-141/07	36,77	3,12	25,25	34,86	0,66	0,44	0,12	Estável
80% PDOPO-132/06 + 20% PDOPO-141/07	35,75	3,54	26,90	33,81	0,65	0,43	0,13	Estável
70% PDOPO-132/06 + 30% PDOPO-141/07	34,73	3,96	28,55	32,76	0,63	0,42	0,14	Estável
60% PDOPO-132/06 + 40% PDOPO-141/07	33,71	4,38	30,20	31,71	0,62	0,41	0,15	Estável
50% PDOPO-132/06 + 50% PDOPO-141/07	32,69	4,80	31,85	30,66	0,60	0,40	0,15	Estável
40% PDOPO-132/06 + 60% PDOPO-141/07	31,67	5,22	33,50	29,61	0,58	0,39	0,16	Estável
30% PDOPO-132/06 + 70% PDOPO-141/07	30,65	5,64	35,15	28,56	0,57	0,39	0,16	Estável
20% PDOPO-132/06 + 80% PDOPO-141/07	29,63	6,06	36,80	27,51	0,55	0,38	0,16	Estável
10% PDOPO-132/06 + 90% PDOPO-141/07	28,61	6,48	38,45	26,46	0,54	0,37	0,17	Estável

Fonte: Elaboração própria

A mistura entre o PDOPO-132/06 e o petróleo pesado PDOPO-19/01 se mostrou estável em todas as proporções de PDOPO-19/01 considerando apenas os resultados obtidos pelo método de IE. No entanto, ao se observar os demais métodos que analisam todas as frações SARA, a mistura se mostrou indeterminada pelo IIC, a partir da proporção utilizando 20% do PDOPO-19/01 e pelo método de IEC, utilizando a Equação (2.4) para petróleo instável, a mistura foi considerada instável a partir da proporção de 50% do PDOPO-19/01, como possível visualizar na Tabela 4.13.

Neste caso, foi interessante perceber que a instabilidade não conseguiu ser identificada pelo método IE, que considera somente a razão entre a proporção de asfaltenos e resinas. Mas nos demais métodos, onde as quantidades das frações de saturados e aromáticos são levadas em conta nos cálculos, a instabilidade foi detectada.

Tabela 4.13: Valores calculados para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-19/01 de diferentes proporções

Petróleo	Saturados (%m)	Asfaltenos (%m)	Resinas (%m)	Aromáticos (%m)	IIC	IEC	IE	Classificação
90% PDOPO-132/06 + 10% PDOPO-19/01	37,54	3,35	25,05	34,06	0,69	0,76	0,13	Estável
80% PDOPO-132/06 + 20% PDOPO-19/01	37,29	4,00	26,50	32,21	0,70	0,82	0,15	Indeterminado
70% PDOPO-132/06 + 30% PDOPO-19/01	37,04	4,65	27,95	30,36	0,72	0,88	0,17	Indeterminado
60% PDOPO-132/06 + 40% PDOPO-19/01	36,79	5,30	29,40	28,51	0,73	0,94	0,18	Indeterminado
50% PDOPO-132/06 + 50% PDOPO-19/01	36,55	5,95	30,85	26,66	0,74	0,99	0,19	Instáveis
40% PDOPO-132/06 + 60% PDOPO-19/01	36,30	6,60	32,30	24,80	0,75	1,05	0,20	Instáveis
30% PDOPO-132/06 + 70% PDOPO-19/01	36,05	7,25	33,75	22,95	0,76	1,11	0,21	Instáveis
20% PDOPO-132/06 + 80% PDOPO-19/01	35,80	7,90	35,20	21,10	0,78	1,16	0,22	Instáveis
10% PDOPO-132/06 + 90% PDOPO-19/01	35,55	8,55	36,65	19,25	0,79	1,22	0,23	Instáveis

Fonte: Elaboração própria

A mistura do petróleo leve PDOPO-132/06 com o petróleo médio PDOPO-1104/01, se manteve estável em todas as proporções, apresentando estabilidade nos índices IE, IIC e IEC, conforme indicado na Tabela 4.14. Devido à estabilidade do IE e IIC, a Equação (2.5) da página 36 foi utilizada para calcular o IEC.

É interessante observar que em todas as proporções de mistura, o método IIC apresentou o mesmo valor de resultado de 0,68 bem próximo ao limite de incerteza quanto a estabilidade que é de valores acima de 0,70. Isto ocorre, possivelmente, devido à similaridade de resultados das frações SARA para estes dois petróleos, com baixos teores de asfaltenos e similares teores de resinas, aromáticos e saturados.

Tabela 4.14: Valores calculados para os índices IIC, IEC e IE para misturas entre PDOPO-132/06 e PDOPO-1104/01 de diferente proporções

Petróleo	Saturados (%m)	Asfaltenos (%m)	Resinas (%m)	Aromáticos (%m)	IIC	IEC	IE	Classificação
90% PDOPO-132/06 + 10% PDOPO-1104/01	37,93	2,56	23,49	36,02	0,68	0,44	0,11	Estável
80% PDOPO-132/06 + 20% PDOPO-1104/01	38,08	2,42	23,38	36,12	0,68	0,44	0,10	Estável
70% PDOPO-132/06 + 30% PDOPO-1104/01	38,22	2,28	23,27	36,23	0,68	0,44	0,10	Estável
60% PDOPO-132/06 + 40% PDOPO-1104/01	38,36	2,14	23,16	36,34	0,68	0,44	0,09	Estável
50% PDOPO-132/06 + 50% PDOPO-1104/01	38,51	2,00	23,05	36,45	0,68	0,44	0,09	Estável
40% PDOPO-132/06 + 60% PDOPO-1104/01	38,65	1,86	22,94	36,55	0,68	0,43	0,08	Estável
30% PDOPO-132/06 + 70% PDOPO-1104/01	38,79	1,72	22,83	36,66	0,68	0,43	0,08	Estável
20% PDOPO-132/06 + 80% PDOPO-1104/01	38,93	1,58	22,72	36,77	0,68	0,43	0,07	Estável
10% PDOPO-132/06 + 90% PDOPO-1104/01	39,08	1,44	22,61	36,87	0,68	0,43	0,06	Estável

Fonte: Elaboração própria

A partir dos resultados destes índices concluímos que as misturas entre PDOPO-132/06 e os petróleos PDOPO-17/01, PDOPO-141/07 e PDOPO-1104/01 fornecem misturas estáveis em qualquer proporção. Já as misturas do PDOPO-132/06 com os petróleos pesados PDOPO-19/01 e PDOPO-110/01 apresentam proporções com instabilidade e possibilidade de precipitação de material. No caso dos petróleos PDOPO-19/01 e PDOPO-110/01, a estabilidade só foi garantida em proporção inferior a 10%, visto que não foram testadas proporções entre 10 e 20%, momento no qual é identificada instabilidade pelo método IIC. Pelos outros métodos, as proporções de estabilidade apresentam valores diferentes para cada petróleo. A instabilidade e indeterminação surge da quantidade de peptizantes (resinas e aromáticos), não serem suficientemente maiores do que a dos flocculantes (saturados + asfaltenos), causando valores da relação diferentes do que são intitulados estáveis pelas metodologias do IE, IIC e IEC.

4.3.2 Resultado do teste de mancha

Os resultados deste teste foram baseados na Tabela 2.3 como referência. Nota-se que em todas as análises, representadas pelas Figura 4.1, Figura 4.2, Figura 4.3, Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6, não foram visualizados anéis indicando precipitação, ou seja, as manchas obtidas foram homogêneas, Tabela 2.3, apesar de em algumas imagens parecer existir precipitados porém sem anel interno definido, ou seja todas as misturas realizadas foram consideráveis estáveis.

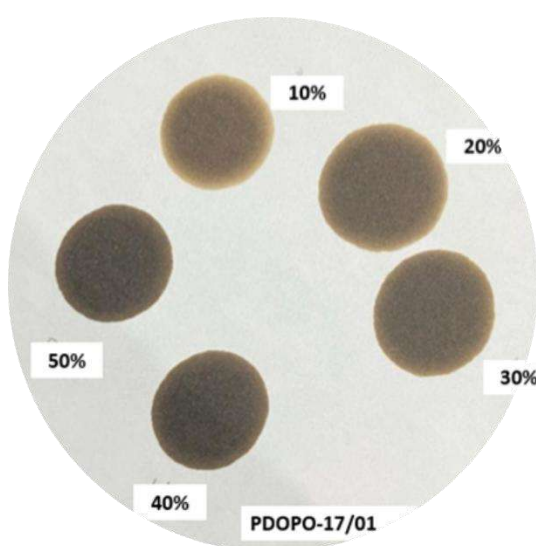


Figura 4.1: Misturas dos óleos PDOPO-17/01 com o óleo PDOPO 132/06

Fonte: Elaboração própria

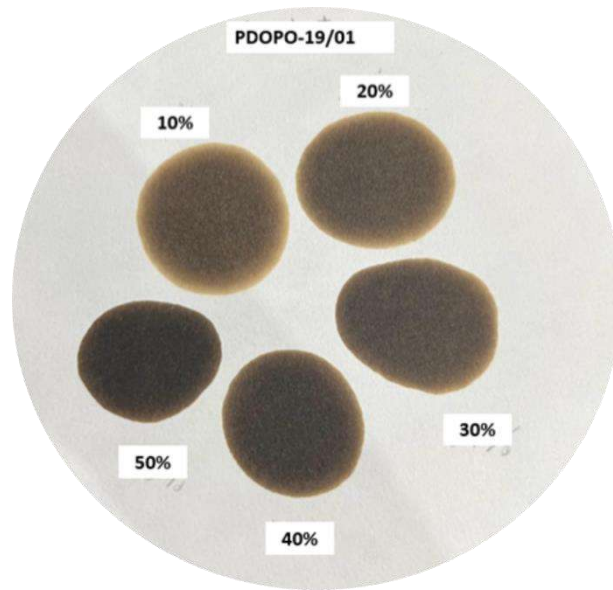


Figura 4.2: Misturas dos óleos PDOPO-19/01 com o óleo PDOPO 132/06

Fonte: Elaboração própria

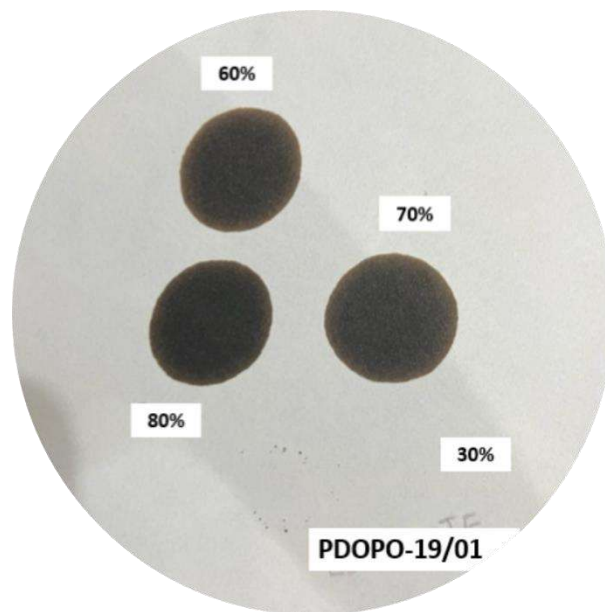


Figura 4.3: Misturas dos óleos PDOPO-19/01 com o óleo PDOPO 132/06

Fonte: Elaboração própria

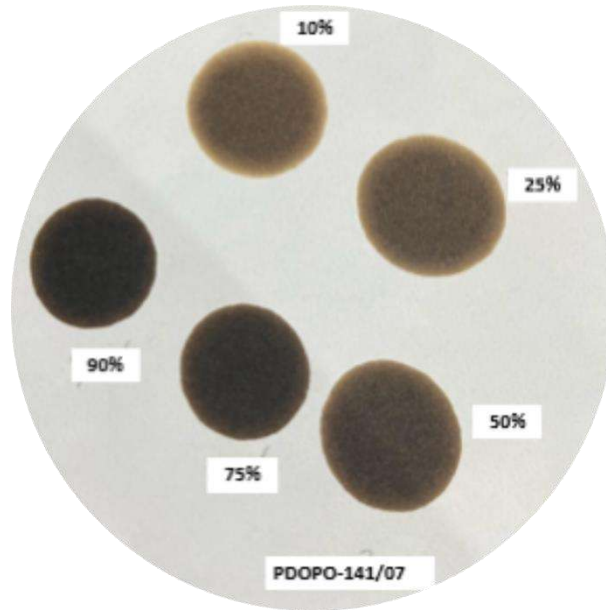


Figura 4.4: Misturas dos óleos PDOPO-141/07 com o óleo PDOPO 132/06

Fonte: Elaboração própria

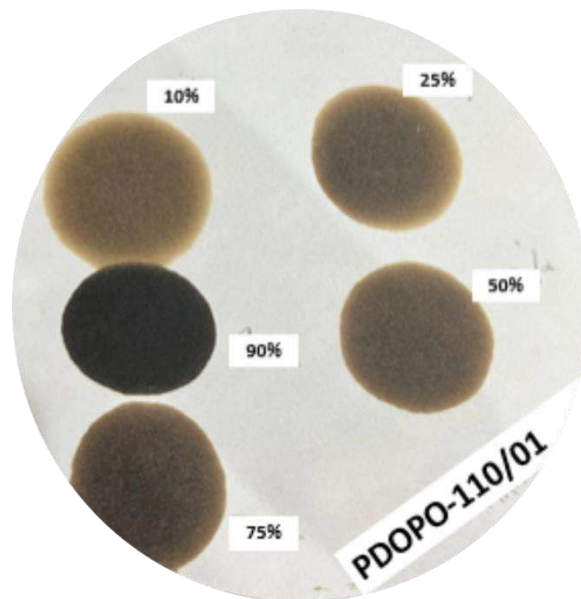


Figura 4.5: Misturas dos óleos PDOPO-110/01 com o óleo PDOPO 132/06

Fonte: Elaboração própria

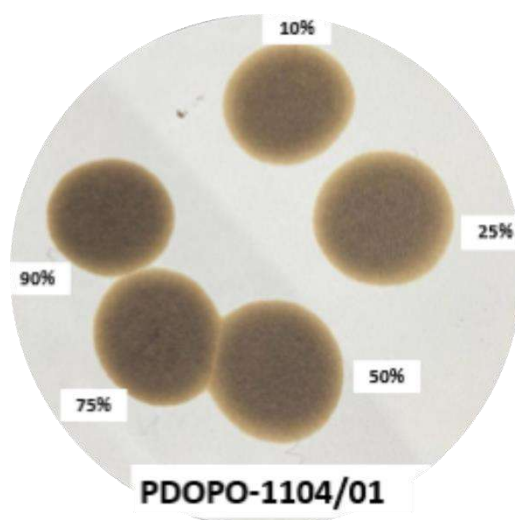


Figura 4.6: Misturas dos óleos PDOPO-1104/01 com o óleo PDOPO 132/06

Fonte: Elaboração própria

4.3.3 Comparação dos resultados de estabilidade de misturas petróleos

Ao analisar as misturas em proporções de 10% a 90% do óleo pesado pelos métodos IE, IIC e IEC, foi constatado que os óleos que tiveram suas misturas estáveis, PDOPO-17/01, PDOPO-141/07 e PDOPO-1104/01, foram os mesmos petróleos que brutos também demonstraram instabilidade. O mesmo ocorreu com as amostras de óleo instáveis, PDOPO-19/01 e PDOPO-110/01, as quais foram as mesmas que durante as análises de petróleos brutos se mostraram instáveis. Realizando as misturas das amostras PDOPO-19/01 e PDOPO-110/01 com um óleo estável, essas conseguiram apresentar estabilidade numa proporção de 10% do óleo pesado e 90% do óleo leve (PDOPO-132/06). A amostra PDOPO-110/01 se mostrou indeterminada a partir de 20% e instável a partir de 30% do óleo pesado e a amostra PDOPO-19/01 se mostrou indeterminada a partir de 20% do óleo pesado e instável a partir de 50% do óleo pesado.

A fim de se realizar uma análise conservadora, considerou-se que a estabilidade dessas misturas foi assegurada apenas em proporções inferiores a 10%. Não foram conduzidos testes para proporções entre 10% e 20%. Neste intervalo, a instabilidade foi identificada pelo método IIC, o qual revelou resultados mais restritivos. A Tabela 4.15, apresenta o resultado geral de classificação das misturas. Como o teste de mancha demonstrou ser um teste inconclusivo para o trabalho em questão, seus resultados foram descontinuados.

Tabela 4.15: Comparação das estabilidades das proporções de misturas de petróleo

% do petróleo pesado	PDOPO-17/01	PDOPO-141/07	PDOPO-1104/01	PDOPO-110/01	PDOPO-19/01
10%	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
20%	Estável	Estável	Estável	Indeterminado	Indeterminado
30%	Estável	Estável	Estável	Instável	Indeterminado
40%	Estável	Estável	Estável	Instável	Indeterminado
50%	Estável	Estável	Estável	Instável	Instável
60%	Estável	Estável	Estável	Instável	Instável
70%	Estável	Estável	Estável	Instável	Instável
80%	Estável	Estável	Estável	Instável	Instável
90%	Estável	Estável	Estável	Instável	Instável

Fonte: Elaboração própria

5 CONCLUSÕES

Foi possível identificar e testar diferentes metodologias disponíveis para prever a estabilidade de petróleos e compatibilidade entre eles, como: os índices relacionados com os resultados quantitativos do método SARA (índice de estabilidade, índice de instabilidade coloidal e índice de estabilidade coloidal), índice de correlação de Bureau of Mines – Tolueno equivalente e o teste de mancha.

Os resultados obtidos em relação a estabilidade de petróleos brutos foram os testes IE, IIC, IEC e BMCI-TE. Dentre estes, o BMCI-TE apresentou maior imprecisão frente aos resultados obtidos de outros métodos, uma vez que apresentou certa discrepância nos resultados sendo atribuída à natureza semiquantitativa do BMCI-TE, que considera apenas as propriedades físicas dos óleos. Isso contrasta com abordagens quantitativas de metodologias baseadas nos valores de SARA, que analisam a composição química intrínseca.

Dessa forma, conclui-se que dentre os petróleos brutos analisados, 4 são estáveis, PDOPO-17/01, PDOPO-141/07, PDOPO-1104/01 e PDOPO-132/06. e dois petróleos PDOPO-110/01 e PDOPO-19/01 instáveis, sendo o primeiro mais instável que o outro, conforme a Tabela 4.9.

Em relação as misturas do petróleo leve PDOPO-132/06 com os demais petróleos, denominados médios e pesados, utilizou-se as metodologias de índice de SARA e teste de mancha. Os testes relacionados ao índice de SARA se tornaram mais eficazes para prever a estabilidade em diversas proporções, mostrando que dentre as misturas feitas entre PDOPO-132/06 e os petróleos PDOPO-19/01 e PDOPO-110/01, a estabilidade só foi garantida em proporção inferior a 10%, visto que não foram testadas proporções entre 10 e 20%, momento no qual é identificada instabilidade pelo método IIC, o que apresentou resultados mais restritivos. As demais misturas e proporções mostraram-se estáveis. O teste de mancha se tornou um método pouco assertivo, pois se mostrou altamente dependente da experiência do operador.

Com base nos resultados apresentados foi possível atender ao objetivo proposto de avaliar e identificar metodologias adequadas para previsão de ocorrência de precipitação em óleos e “blends” formados durante o processo de tancagem. De forma geral, dentre as metodologias testadas os índices SARA se mostraram mais eficazes para a previsão de estabilidade do óleo e de misturas. Recomenda-se que estes índices sejam utilizados para se estabelecer condições mais confiáveis, visando a minimização desses problemas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- realizar análises de determinação do *onset* de precipitação de asfaltenos, utilizando o espectrofotômetro NIR, técnica esta que já é utilizada pela indústria para prever o ponto exato de precipitação com N-Heptano como titulante;

- desenvolver método de *onset* adaptado aplicável a *blends* de petróleo, sem a adição de solventes e floculantes, como o tolueno e n-heptano, utilizando uma titulação entre dois óleos (um leve e outro pesado). Com isso, espera-se obter um método mais eficiente de análise para que as refinarias do Brasil consigam evitar a precipitação de asfaltenos durante a tancagem dos óleos.

7 REFERÊNCIAS

- ALBOUDWAREJ, H. AKBARZADEH, K. BECK, J. SVRCEK, W. YARRANTON, H. **Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solventes.** *AIChE J*;49:2948–56, 2004. doi 10.1002/aic.690491124
- ALÉM DA SUPERFÍCIE. **Todo petróleo é igual? Entenda as principais diferenças.** Disponível em: <<https://www.alemdasuperficie.org/setor/petroleo/todo-petroleo-e-igual-entenda-as-principais-diferencas/>> Acesso em: 10 dez. 2023
- AKBARZADEH, K.; et al. **Asphaltenes, problematic but rich in potential.** *Oilfield Review*. v. 19, 2.ed., p. 22-43, 2007
- ANCHEYTA, J. **Modeling and Simulations of catalytic reactors for petroleum refining.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- ANDERSEN, S. I., SPEIGHT, J. G., **Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation,** *J. Pet. Sci. & Eng.*, 22 (1-3), 53-66, 1999.
- ASTM D6560, **Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products,** West Conshohocken: ASTM International, 2000.
- 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,** West Conshohocken: ASTM International, 2013.
- ASTM D4740, **Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test,** West Conshohocken: ASTM International, 2020.
- ASOMANING, S. WATKINSON, A. P. **Petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes.** *Heat Transfer Eng*; v. 21. p. 10-16. 2000. doi 10.1080/014576300270852
- BBC. **O que é a teoria do impacto que explica a extinção dos dinossauros.** Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/articles/cnk0e0yydelo#:~:text=A%20teoria%20mais%20aceita%20sobre,fundo%20dos%20mares%20e%20lagoas>>. Acesso em: 10 dez. 2023
- CHEN, Z., ZHANG, L. ZHAO, S. SHI, QUAN, XU C. **Molecular Structure and Association Behavior of Petroleum Asphaltene.** Springer, Cham. vol 168 doi 10.1007/430_2015_181, 2015
- DEREK, D. L. MICHAEL, L. G. **High Internal Energies of Proposed Asphaltene Structures.** *Energ Fuel* 2011. v. 25, p. 3698-3705. doi: 10.1021/ef200507c
- DICKIE, J. P. YEN, T. F. **Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods.** *Analytical chemistry*, p. 1847–1852, 1967. doi°10.1021/ac50157a057
- G1. **Apesar de ser produtor, Brasil precisa importar petróleo.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2022/03/14/apesar-de-ser-produtor-brasil-precisa-importar-petroleo.ghtml>>. Acesso em: 10 dez. 2023
- GONÇALVES, M. B. **Comissionamento e avaliação de metodologias para determinação de curvas PEV para misturas de combustíveis.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, SP. 2020.
- GONZALEZ, D. HIRASAKI G. CREEK J. CHAPMAN W. **Modeling of asphaltene precipitation due to changes in composition using the perturbed chain statistical**

associating fluid theory equation of state. *Energ Fuel*; 21:1231–42, 2007. doi 10.1021/ef060453a

GOUAL, L, FIROOZABADI A. **Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids.** *AICHe J* 2004. doi 10.1002/aic.690481124.

GUZMÁN, R. et al. **Methods for determining asphaltene stability in crude oils.** *Fuel*, v. 188, p. 530–43, 2017

HAMMAMI, A., RATULOWSKI, J., **Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview**, Chapter 23, *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, Editors: Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., Marshall, A. G., Springer Science + Business Media, LLC, New York, 2007.

HASSANZADEH, M.; ABDOUSS, M. **Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity).** *Heliyon*, v. 8, n. 1. 2022. doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e12170

IGEOLÓGICO. **Geologia do Petróleo: Querogênio.** Disponível em: <<https://igeologico.com.br/geologia-do-petroleo-querogenio/>>. Acesso em: 10 dez. 2023

LIKHATSKY, V. V. SYUNYAEV R. Z. **Effect of temperature and pressure on the phase state of oils and asphaltene solutions observed using dielectric spectroscopy.** *Energ Fuel*; v. 24 p. 2233–2239, 2010. doi 10.1021/ef900819p

LOPES, E. P. **Avaliação da compatibilidade de petróleos quanto à precipitação de asfaltenos e parafinas e os efeitos sobre a viscosidade.** Monografia. Universidade Federal do Ceará, CE. 2017.

MOURA, L. G. M. **Avaliação de modelos aplicados à predição da estabilidade e compatibilidade de petróleos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão, MA. 2007.

MULLINS, O. C. **The modified Yen model.** *Energy Fuel*, p. 2179–2207, 2010. doi doi.org/10.1021/ef900975e

NORDGARD, L. SORLAND, G. SJÖBLOM, J. **Behavior of Asphaltene Model Compounds at W/O Interfaces.** *Langmuir*, v. 26 (4), p. 2352-2360, 2009.

ODDSDOTTIR, T. A., GRUNOW, M., AKKERMAN, R. **Procurement planning in oil refining industries considering blending operations.** *Computers and Chemical Engineering*, 58, 1-13, 2013. doi: 10.1016/j.compchemeng.2013.05.006

PRIYANTO, S. MANSOORI, G. A. SUWONO, A. **Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent.** *Chemical Engineering Science*, p. 6933-6939, 2001. doi: 10.1016/S0009-2509(01)00337-2

PRUCOLE, E. S. **Avaliação do uso de biodiesel na formulação de combustíveis marítimos residuais.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2015.

ROGEL E, CARBOGNANI L. **Density estimation of asphaltenes using molecular dynamics simulations.** *Energ Fuel*, v. 17 p. 378–386, 2003. doi 10.1021/ef020200r

SABBAH H, MORROW, AL. POMERANTZ, AE. ZARE RN. **Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes.** *Energy Fuel* 25:1597–1604, 2011. doi 10.1021/ef101522w

SARMA, H. K., **Can we ignore asphaltene in a gas injection project for light-oils?**, Paper SPE 84877, Proceedings of SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific, Kuala Lumpur, Malaysia, p. 20-21. 2003.

SCHERMER, W. E. M. MELEIN, P. M. J, BERG, V. D. F. G. A. **Simple technique for evaluation of crude oil compatibility**. Petrol Sci Technol, v.22, 2004. doi 10.1081/LFT-120038695

SCIUNIC ANALÍTICA. **S T10 - Teste de Estabilidade e Compatibilidade de Combustível Portátil**. Disponível em: < <http://sciunic.com.br/estabilidade-e-compatibilidade-de-combustivel/>>. Acesso em: 10 dez. 2023

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Petróleo**. Disponível em: <<https://www.sgb.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Petroleo-1256.html#:~:text=O%20petr%C3%B3leo%20pode%20conter%20tamb%C3%A9m,atualidade%20da%C3%AD%20sua%20enorme%20import%C3%A2ncia.>>. Acesso em: 15 dez. 2023.

SILVA, F. B. **Extração, caracterização e estabilização de Asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2013.

SILVA, F. P. F. **Vulnerabilidade dos países exportadores de petróleo à própria riqueza: o caso dos países-membros da OPEP**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2018.

SILVA, R. C. **A geração de estruturas de asfaltenos de resíduo de vácuo a partir de dados analíticos**. Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2005.

SPEIGHT, J. G. **Petroleum chemistry and refining**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press. p. 215-216, 1997. ISBN 9780429172465

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 215-216. ISBN 9780429118494.

SPEIGHT, J. G. **An Introduction to Petroleum Technology, Economics, and Politics**. Scrivener Publishing, Salem; 2011.

STRUBINGER, A., EHRMANN, U., LEÓN, V. **Using the Gas Pycnometer to Determine API Gravity in Crude Oils and Blends**. Energy & Fuels. p. 6863-6868, 2012 doi: 10.1021/ef301193x

TAVARES, M. E. E. **Análise do refino no Brasil: estado e perspectivas - uma análise "cross-section"**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2005.

THARANIVASAN, A. K. **Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water**. Tese de Doutorado. Universidade de Calgary. Alberta, Canadá. 2012

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência. ISBN: 85-7193-046-5, 2004

WANG, J. BUCKLEY, J. **A two-component solubility model of the onset of asphaltene flocculation in crude oils**. Energy Fuel; 15:1004–12, 2001. doi 10.1021/ef0100121

WIEHE I. A. KENNEDY R. J. **The oil compatibility model and crude oil incompatibility**. Energ Fuel 2000a. 14:56–9. doi 10.1021/ef990133+

WIEHE I. A. KENNEDY R. J. **Application of the oil compatibility model to refinery streams.** Energy & Fuels, v. 14, p. 60-63, 2000b. doi 10.1021/ef9901342

YUNLONG, Z., MICHAEL S. MURRAY, R. G. CLIFFORD, C. W. RYAN, P. R. **Mechanisms of Asphaltene Aggregation: Puzzles and a New Hypothesis.** Energ Fuel 2020. v. 34, p. 9094-9107. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c01564

ZHANG, X. PEDROSA, N. MOORWOOD, T. **Modeling asphaltene phase behavior: Comparison of methods for flow assurance studies.** Energy & Fuels, v. 26, p. 2611-2620, 2012. doi°10.1021/ef201383r

ZILIO, E. L. SANTOS, M. F. P. RAMOS, A. C. S. ROLEMBERG, M. P. **Comparação entre parâmetros de estabilidade de petróleos.** Em: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

ANEXO A – IMAGENS TESTE DE MANCHA RELACIONADO AO TESTE DE TOLUENO EQUIVALENTE

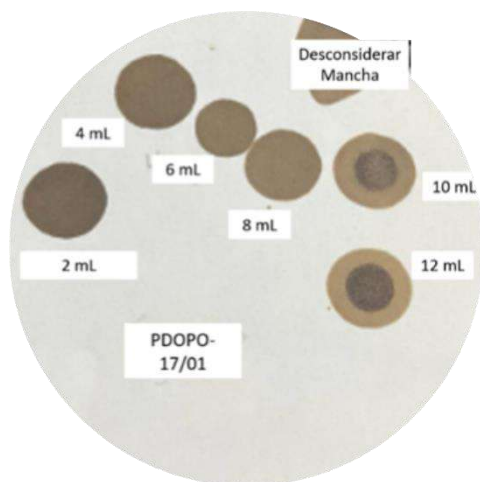


Figura A 1: TE- amostra PDOPO-17/01, precipitação ocorre em 10 mL de n-heptano

Fonte: Elaboração própria

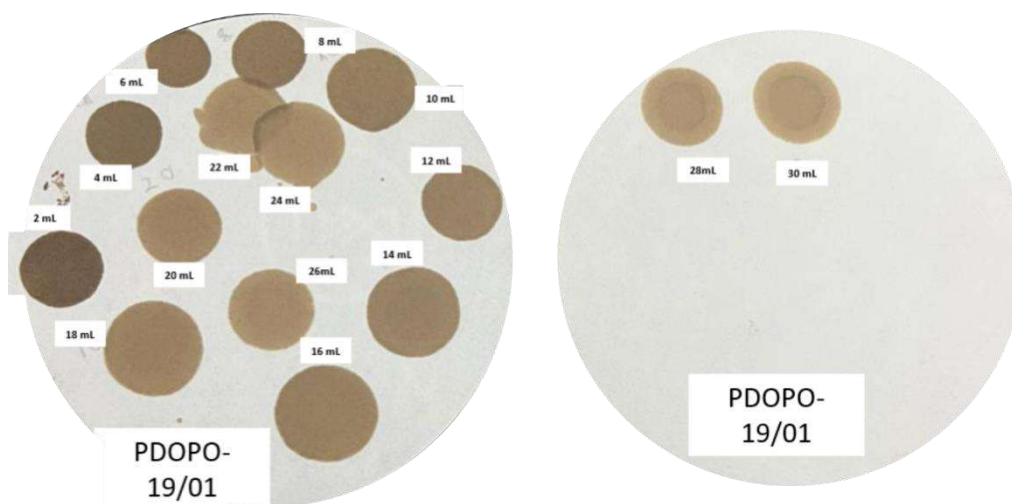


Figura A 2: TE - amostra PDOPO-19/01, precipitação ocorre em 28 mL de n-heptano

Fonte: Elaboração própria

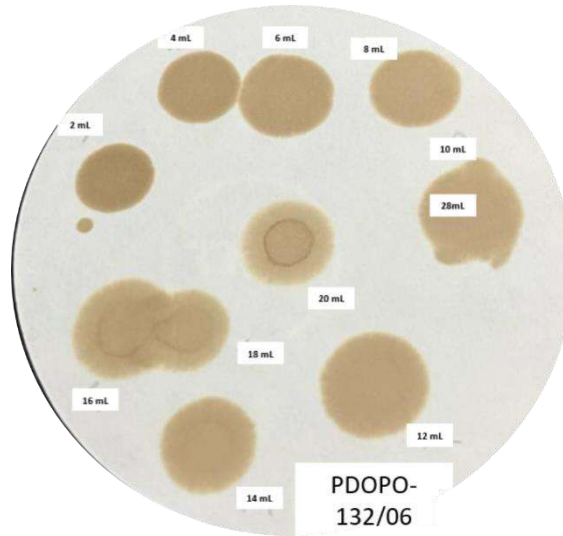


Figura A 3: TE - amostra PDOPO-132/06, precipitação ocorre em 16 mL de n-heptano

Fonte: Elaboração própria

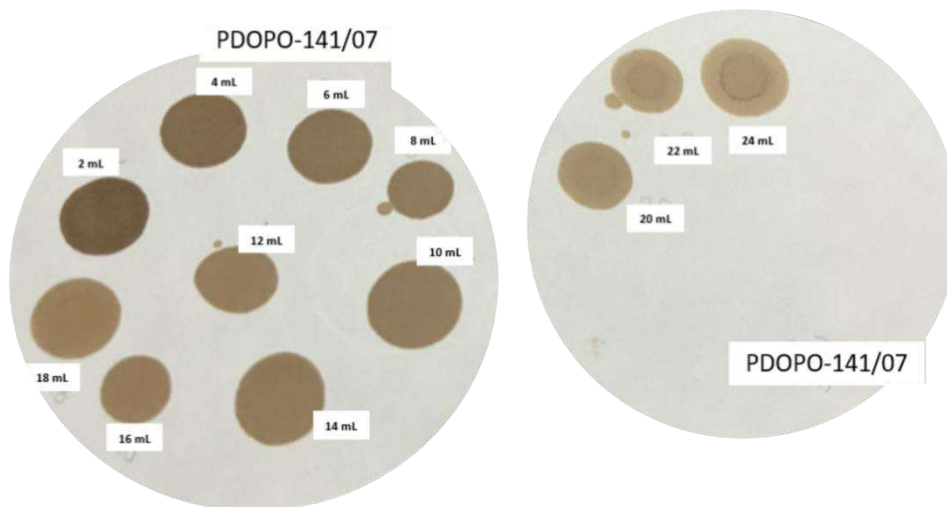


Figura A 4: TE - amostra PDOPO-141/07, precipitação ocorre em 20 mL de n-heptano

Fonte: Elaboração própria

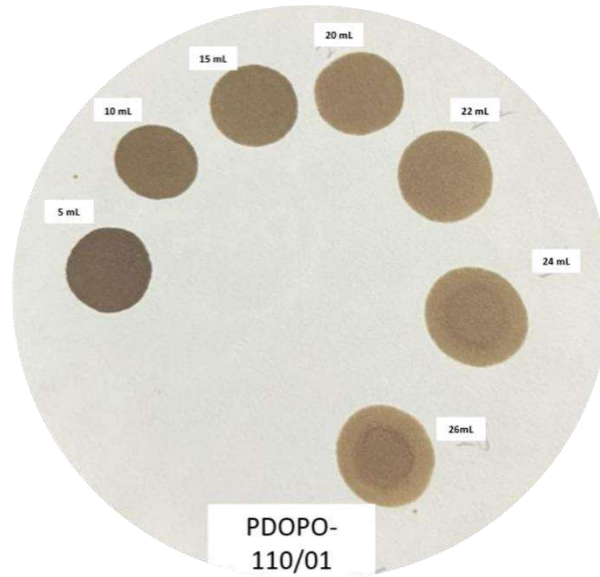


Figura A 5: TE - amostra PDOPO-110/01, precipitação ocorre em 24 mL de n-heptano

Fonte: Elaboração própria

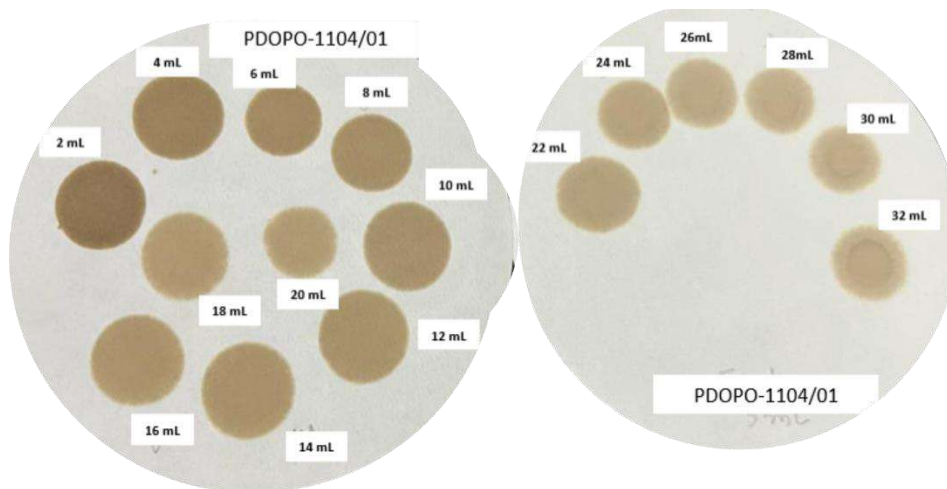


Figura A 6: TE - amostra PDOPO-1104/01, precipitação ocorre em 28 mL de n-heptano

Fonte: Elaboração própria