



AVALIAÇÃO DE CORRELAÇÃO ENTRE O TEOR DE ASFALTENOS E VISCOSIDADE EM DERIVADOS DE PETRÓLEO

Alana da Costa Di Lauro Pedreira

Alice Uzeda Delgado

PROJETO FINAL DE CURSO

Orientador (a):

Prof^a. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Agosto de 2011

AVALIAÇÃO DE CORRELAÇÃO ENTRE O TEOR DE ASFALTENOS E VISCOSIDADE EM DERIVADOS DE PETRÓLEO

Alana da Costa Di Lauro Pedreira

Alice Uzeda Delgado

Projeto Final de curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Amaro Gomes Barreto Junior, D.Sc.

Rodrigo Bernardo Medeiros, Eng.

Viviane de Souza Lima, M.Sc.

Orientado por:

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2011

Delgado, Alice Uzeda.

Pedreira, Alana da Costa Di Lauro.

Avaliação de correlação entre o teor de asfaltenos e viscosidade
em derivados de petróleo - Rio de Janeiro: UFRJ/EQ 2011.

xii, 49 f.; il.

Projeto Final – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, Escola de Química 2011.

Orientador (a): Erika Christina Ashton Nunes Chrisman.

1. Viscosidade.

2. Asfaltenos.

3. Temperatura de Corte.

4. Projeto Final (Graduação- UFRJ/EQ)

5. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman D.Sc.

I. Avaliação de Correlação Entre o Teor de Asfaltenos e
Viscosidade em Derivados de Petróleo

Dedicamos este trabalho aos nossos pais, fonte de inspiração e exemplo de esforço e dedicação.

Uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida.

Sócrates

AGRADECIMENTOS

O caminhar para a elaboração deste projeto final contou com o apoio, o carinho e a compreensão de grandes amigos, fundamentais nesta jornada. Deixamos aqui o nosso eterno agradecimento.

Inicialmente, agradecemos à DEUS pela vida e pela possibilidade de aprendizado, pedindo-lhe que nos permita a cada dia novas conquistas.

Aos nossos pais que tanto lutaram para a nossa formação, nos incentivando a cada dia e em muitas madrugadas nessa longa jornada de estudos.

Aos professores, pelos ensinamentos e orientação que tanto contribuíram para nossa formação e pelo desafio acadêmico.

Aos nossos namorados, pelo apoio, carinho, compreensão e paciência que nos fizeram seguir em frente.

À nossa orientadora e amiga Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, pela confiança e estímulo na condução deste trabalho.

À amiga Viviane de Souza Lima, pela generosidade, carinho e amizade que sempre dispensou a nós e ao nosso trabalho.

Aos amigos do DOPOLAB, que assim nos sentimos à vontade de chamá-los, em especial, à Caio Affonso Pessanha (Técnico Químico), Carlos Henrique Araújo Norte (Laboratorista), Eduardo Ferreira Jr. (Técnico Químico) e Priscila de Oliveira Menechini (Engenheira Química, M.Sc), um muito obrigado especial. Sem vocês esse trabalho não teria se realizado.

Por fim, agradecemos a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste projeto.

Resumo de Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

AVALIAÇÃO DE CORRELAÇÃO ENTRE O TEOR DE ASFALTENOS E VISCOSIDADE EM DERIVADOS DE PETRÓLEO

Alana da Costa Di Lauro Pedreira

Alice Uzeda Delgado

Agosto 2011

Orientador (a): Prof^a. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

O teor de asfalto em uma fração de petróleo desempenha um papel importante na determinação da viscosidade do óleo. Os asfaltos constituem a fração de compostos mais pesada e polar de óleos crus. São materiais que causam graves problemas desde a produção até o refino do petróleo. Tais problemas podem reduzir a produtividade, aumentando assim os custos do processo.

As maiores dificuldades na recuperação, processamento e transporte de óleos pesados se referem à sua alta viscosidade. Os óleos pesados também geram mais resíduos semi-sólidos durante destilação nas refinarias.

Este trabalho tem como objetivo criar uma correlação entre o teor de asfaltos e a viscosidade de três petróleos provenientes de três plataformas diferentes, sendo eles denominados A, B e C e seus resíduos atmosféricos nas temperaturas de 260 e 320°C.

Foram observados em todos os petróleos aumentos nos teores de asfalto com o aumento da temperatura de corte e diminuição das viscosidades de cada amostra com o aumento da temperatura de medição aplicada no viscosímetro Stabinger.

Foram obtidas correlações entre o teor e a viscosidade em todas as situações abordadas e boas noções sobre características dos petróleos puderam ser estimadas.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução e Objetivo	1
Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	3
III.1 – História Mundial do Petróleo.....	3
III.2 – História do Petróleo no Brasil	6
III.3 – Constituintes do Petróleo.....	8
III.5 – Resinas e Asfaltenos	10
III.5.1 – Extração de Asfaltenos	12
III.6 – Viscosidade	13
Capítulo III Metodologia	15
IV.1 - Corte	16
IV.2 - Extração de asfaltenos.....	18
V.3 - Análise da Viscosidade / Densidade/ %API	20
Capítulo IV - Parte Experimental.....	22
V.1 - Procedimento do Corte.....	22
V.2 - Procedimento de Extração de Asfaltenos.....	23
V.3 - Procedimento de Análise de Viscosidade, Densidade e %API	27
Capítulo V - Resultados e Discussões	30
VI.1 - Corte	30
VI.2 - Teor de Asfaltenos	30
VI.3 – Viscosidade, Densidade e %API.....	32
Capítulo VI - Conclusões.....	42
Capítulo VII - Referências Bibliográficas	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estruturas da molécula de Resina e de Asfalteno.....	11
Figura 3.2- Floculação das moléculas de asfaltenos.....	12
Figura 4.1- Esquema simplificado das etapas utilizadas neste trabalho.	15
Figura 4.2- Viscosímetro Stabinger SVM 3000	16
Figura 4.3- Processo de corte.....	19
Figura 4.4- Equações utilizadas nos resultados de corte.....	20
Figura 4.5- Fluxograma do Método ASTM 6560-00 de extração e quantificação do Teor de Asfaltenos.....	21
Figura 4.6- Viscosímetro Stabinger SVM 3000.....	22
Figura 5.1 - Etapa de refluxo com n-heptano.	24
Figura 5.2 - Etapa de Filtração a vácuo.	25
Figura 5.3 - Etapa de rotaevaporação do tolueno.	26
Figura 5.4 - Asfaltenos.	26
Figura 5.5 - Suporte de enchimento do viscosímetro.	27
Figura 5.6 - Aceleração do Rotor e do petróleo.....	28
Figura 5.7 - Primeira medição de viscosidade e densidade	29
Figura 6.1 - Valores dos teores dos asfaltenos dos petróleos A, B e C.	32
Figura 6.2 - Valores da Viscosidade em função das temperaturas do petróleo A.	34
Figura 6.3 - Modelo de Correlação entre os Teores de asfalteno e os Valores da Viscosidade obtidos para o petróleo A.....	35
Figura 6.4 - Valores da Viscosidade em função das temperaturas do petróleo B.	36
Figura 6.5 - Modelo de Correlação entre os Teores de asfalteno e os Valores da Viscosidade obtidos para o petróleo B.....	37
Figura 6.6 - Valores da Viscosidade em função das temperaturas do petróleo C.	39
Figura 6.7 - Modelo de Correlação entre os Teores de asfalteno e os Valores da Viscosidade obtidos para o petróleo C.....	40

Figura 6.8 - Modelo de Correlação entre os Teores de asfalto e os Valores da Viscosidade obtidos para todos os petróleos A, B e C.....	41
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1- Análise Elementar do Óleo Cru Típico	9
Tabela 3.2-°API sugerido por alguns setores da indústria petrolífera.....	10
Tabela 5.1 - Relação Peso da amostra x Volume de n-heptano.....	24
Tabela 6.1- Valores dos Resultados de (%m/m) dos Resíduos de Corte.....	30
Tabela 6.2- Teores Médios dos asfaltenos.	31
Tabela 6.3- Relação de Diferença entre os Teores Médios dos asfaltenos.	31
Tabela 6.4- Resultados de viscosidade, densidade e °API do petróleo A.	33
Tabela 6.5- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 260°C do petróleo A.	33
Tabela 6.6- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 320°C do petróleo A.	33
Tabela 6.7- Exemplo de aumento de viscosidade em função do teor de asfalto para o petróleo A	34
Tabela 6.8- Resultados de viscosidade, densidade e °API do petróleo B.	35
Tabela 6.9- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 260°C do petróleo B.	35
Tabela 6.10- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 320°C do petróleo B.	36
Tabela 6.11- Exemplo de aumento de viscosidade em função do teor de asfalto para o petróleo B	37
Tabela 6.12- Resultados de viscosidade, densidade e °API do petróleo C.	38
Tabela 6.13- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 260°C do petróleo C.	38
Tabela 6.14- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 320°C do petróleo C.	38
Tabela 6.15- Relação de Diferença de viscosidades cinemáticas dos petróleos.	39

Tabela 6.16- Exemplo de aumento de viscosidade em função do teor de asfalteno para o petróleo C	40
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing and Materials Standards

Car – Carbonos aromáticos Totais

CNP- Conselho Nacional de Petróleo

Hsat – Hidrogênios saturados

IMP – Indústria Mundial de Petróleo

API - American Petroleum Institute

OPEP - Organização dos Países Exportadores de Petróleo

Capítulo I – Introdução e Objetivo

Sendo a principal matéria-prima energética e industrial do planeta, uma riqueza distribuída de forma desigual entre os países e um recurso não-renovável, o petróleo se tornou provavelmente a mais importante substância negociada entre países e corporações, e tem sido, desde o século XX, um fator político importante e causador de crises entre governos, levando explícita ou, na maior parte dos casos, implicitamente a guerras, massacres e extermínios.

Com o seu esgotamento gradual, mais atenção é dada em como recuperar de forma econômica e eficaz as reservas de óleo pesados (Miller, 2002). A sua ocorrência aponta para a necessidade de maiores investimentos na exploração das jazidas e, conseqüentemente, para o desenvolvimento de novas tecnologias para este tipo de petróleo.

Devido à sua alta viscosidade, os óleos pesados não podem ser efetivamente recuperados utilizando as técnicas tradicionais de recuperação de óleos médios e leves. A alta viscosidade é um fator crucial que afeta fortemente a sua recuperação na superfície de transporte e refino de processos (Luo e Gu, 2007).

Um melhor entendimento sobre os componentes que são responsáveis por esta alta viscosidade pode ajudar a encontrar métodos mais eficazes e econômicos para a recuperação do óleo pesado e redução do capital e custos operacionais.

As principais características de óleos pesados (viscosidade alta e teor significativo de heteroátomos) estão relacionadas diretamente com a maior presença de compostos como resinas e asfaltenos (Merdrignac e Espinat, 2007). As resinas e os asfaltenos são frações complexas de moléculas com peso molecular elevado, com alta relação carbono/hidrogênio, podendo conter enxofre, oxigênio e nitrogênio, e que se diferenciam por suas solubilidades em solventes específicos, sendo consideradas classes de solubilidade.

Na literatura existem diversos modelos teóricos e correlações empíricas para prever a viscosidade do óleo bruto (Lohrenz, 1964 and Beggs, 1975). No

entanto, a maioria dos modelos foi desenvolvida para a viscosidade de um líquido simples, não podendo ser aplicados com precisão para óleos mais viscosos, devido à sua composição bastante complexa.

Uma forma eficaz de modelar a viscosidade de um óleo pesado é considerá-lo como um sistema de suspensão coloidal, em que as partículas de asfaltenos estão dispersas (Storm, 1991). De acordo com as teorias de viscosidade existentes, o teor de asfaltenos e o estado de agregação das suas partículas afetam fortemente a sua viscosidade.

Neste trabalho um estudo experimental foi conduzido para medir a viscosidade composição como cru e seus resíduos atmosféricos em duas temperaturas de corte. Os dados da viscosidade medida e os dados dos teores de asfaltenos dos petróleos deverão ser interpretados visando à construção de um modelo que explique uma possível correlação entre estes.

Este trabalho tem por objetivo principal criar uma correlação entre o teor de asfaltenos e a viscosidade de óleos crus e seus resíduos atmosféricos.

Nesse sentido têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Obtenção de resíduos atmosféricos a partir de três petróleos em duas temperaturas diferentes de corte;
- Extração e quantificação do teor dos asfaltenos dos óleos crus e dos resíduos atmosféricos;
- Medida da viscosidade, densidade e °API dos petróleos e resíduos atmosféricos em estudo; e,
- Obtenção uma correlação entre o teor de asfaltenos e a viscosidade dos petróleos estudados.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

III.1 – História Mundial do Petróleo

Há diversas teorias a respeito do surgimento do petróleo no mundo, porém a mais aceita é de que ele surgiu do acúmulo de restos orgânicos de animais e plantas (plâncton marinho e lacustre; algas, diatomáceas, peixes, moluscos, plantas superiores, etc.) no fundo de lagos e mares, sofrendo transformações químicas ao longo de milhares de anos.

Trata-se de uma substância inflamável que possui estado físico oleoso e densidade menor do que a água e composto, basicamente, por hidrocarbonetos.

A indústria mundial do petróleo (IMP) teve início com Edwin L. Drake, que perfurou o primeiro poço, em Titusville, Estados Unidos, no ano de 1859.

Entre 1860 e 1870, houve uma corrida ao petróleo, com grande número de pequenos produtores explorando mais rápido e na maior quantidade possível. “Essa concorrência anárquica provocou uma enorme flutuação na produção e nos preços e nenhuma sustentação ao negócio petrolífero” (Alveal, 2003).

Em 1870, iniciou-se a segunda fase da indústria petrolífera, que foi marcada pelos avanços tecnológicos e pela ascensão da Standard Oil Company . Essa foi a primeira companhia a obter êxito na redução de custos, com melhoria de produtividade e de qualidade dos derivados. Com isso, passou a dominar o mercado, fundando o maior monopólio da economia americana no final do século XIX, e expandindo para o mercado internacional (Alveal, 2003).

Até o final do século XIX, os Estados Unidos dominaram praticamente sozinhos o comércio mundial de petróleo, devido em grande parte à atuação do empresário John D. Rockefeller.

A partir da Primeira Guerra Mundial, pela importância ganha pelo petróleo e pelo motor de combustão, iniciou-se a terceira fase da IMP, marcada pelas disputas para tomar posse das jazidas de petróleo do Oriente Médio, Ásia e América Latina por parte dos governos e das grandes corporações da Europa e dos Estados Unidos (Alveal, 2003).

No início do século XX, começou a competição entre o grupo Shell e a Standard Oil of New Jersey, e a tecnologia europeia acabou prevalecendo e, em 1918, o grupo europeu já controlava 75% da produção petrolífera mundial, fora do mercado americano.

Nesse contexto, o governo americano se esforçou para manter uma política de portas abertas para as companhias norte - americanas de petróleo no exterior, o que aumentou ainda mais a rivalidade europeia - americana.

Já nesta época as sete grandes empresas petrolíferas internacionais (cinco grandes firmas americanas e duas europeias) disputavam acirradamente novas e melhores jazidas. Estas empresas vieram a ser conhecidas como sete irmãs ou *majors* (Alveal, 2003).

O sistema regulador do cartel fortaleceu a posição das majors no cenário internacional, permitindo a penetração e a dominação de vários mercados estrangeiros. Em 1950, as sete irmãs controlavam 65% das reservas mundiais, mais de 50% da produção de óleo bruto e detinham a propriedade de 70% da capacidade de refino e, de cerca, de dois terços da frota mundial de petroleiros, além dos mais importantes oleodutos (Penrose, 1968).

Durante os anos seguintes à Segunda Guerra Mundial, tornou-se mais claro o caráter estratégico da indústria petrolífera, juntamente com a indignação dos países detentores de grandes jazidas.

As soluções encontradas por esses países foram: a intervenção direta dos governos, centrando-se no desenvolvimento de empresas estatais de petróleo; e/ou a intervenção indireta, através da renegociação do sistema de concessões. Essa última alternativa deu origem, em 1960, à Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), que objetivava justamente enfraquecer as companhias petrolíferas internacionais e fixar as normas gerais da política petrolífera dos países membros.

A renegociação dos sistemas de concessões e o surgimento progressivo de empresas estatais nos países exportadores de petróleo reunidas na OPEP foram os grandes responsáveis pela mutação da IMP. As reservas e a produção mundial passaram a ser concentradas pelas empresas dos países da organização,

consolidando a estrutura industrial dos monopólios petrolíferos estatais e estabelecendo barreiras institucionais à entrada das companhias internacionais na exploração e na produção.

Esse contexto conferiu à OPEP um significativo poder de mercado até o fim da década de 70, permitindo aos países produtores estabelecer os preços internacionais de referência do petróleo.

Após os choques da década de 70, o cenário de preços em alta promoveu uma nova fase de abertura da indústria com o ingresso de novos produtores e o aumento da competição. Por outro lado, o mercado internacional de energia começou a se reestruturar e a importância dos derivados de petróleo foi reduzida no cenário mundial. Quase todas as nações desenvolvidas resistiram aos preços promovendo políticas energéticas, visando minimizar sua dependência em relação ao petróleo importado, através de uma série de medidas de substituição de derivados.

Na década de 80, o meio ambiente passou a fazer parte da agenda política dos governos, dos organismos internacionais e das empresas. Novas legislações de conservação ambiental, para reduzir o nível de emissão de gases que provocam o efeito estufa foram implementadas. Estas legislações refletiram na criação de impostos e taxas sobre a produção e o consumo de derivados de petróleo (Alveal, 2003).

O fortalecimento das regulamentações ambientais e as políticas energéticas desenvolvidas provocaram uma forte redução das taxas de crescimento da demanda de petróleo, para a qual também contribuíram a queda do ritmo de crescimento econômico mundial (Pinto Junior, Fernandes, 1998).

A queda dos preços do petróleo após 1986 e a relativa estabilidade dos mesmos na década de 90 acarretaram mudanças estratégicas na IMP, levando às companhias petrolíferas a implementarem políticas de redução de custos.

Isso implicou no aumento da competição entre as indústrias, fazendo com que o ritmo de inovação tecnológica fosse acelerado. Foram desenvolvidas e aperfeiçoadas técnicas de perfuração, com uma grande variedade de estruturas marítimas, incluindo navios, para portar os equipamentos de perfuração.

Atualmente, algumas destas unidades de perfuração operam em lâminas d'água maiores que 2.000 metros.

Assim, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia e, com o advento da petroquímica, seus derivados foram extensamente utilizados em diversos processos químicos industriais (Satya, *et al*, 2007). Uma série de novos compostos foi produzida, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Com isso, o petróleo, além de produzir combustível, passou a ser imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna.

III.2 – História do Petróleo no Brasil

A indústria do petróleo brasileira, diferentemente da mundial, surge apenas em meados do século XX. Até então, a lenha era o energético predominante do período cujo destino final eram as ferrovias baseadas nas locomotivas a vapor, a incipiente siderurgia a carvão vegetal e as indústrias (Aragão, 2005).

Em 29 de julho de 1938, já sob a jurisdição do recém-criado Conselho Nacional de Petróleo – CNP foi iniciada a perfuração do poço DNPM-163, por Lobato, que viria a ser o descobridor de petróleo no Brasil. Apesar de ter sido considerado antieconômico, foi de importância fundamental para o desenvolvimento da atividade petrolífera no Estado da Bahia.

No cenário político brasileiro dos primeiros anos da década de 50, a campanha popular pela defesa do monopólio estatal do petróleo já completava duas décadas, entre propostas nacionalistas e privatistas a respeito da futura organização da indústria brasileira do petróleo. Os eventos dramáticos nacionais e internacionais que contextualizaram o período anterior (a crise mundial de 1929, a Revolução de 30, o Estado Novo, a Segunda Guerra Mundial) catalisaram a decisão que terminou por estabelecer o monopólio estatal do petróleo (Alveal, 2003).

Em 3 de outubro de 1953, depois de anos de luta e de intensa mobilização popular, o presidente Getúlio Vargas sanciona a Lei nº 2.004, criando a Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras, empresa de propriedade e controle totalmente

nacionais, com participação majoritária da União, encarregada de explorar, em caráter monopolista, diretamente ou por subsidiárias, todas as etapas da indústria petrolífera, menos a distribuição e comercialização (Art.5º, 6º e 39º). O monopólio previa também o controle das refinarias que fossem instaladas no país, ficando excluídas somente as refinarias que já se encontrassem em funcionamento no país até a data de promulgação da lei (Art 43º e 44º) (Aragão, 2005).

Com a instalação da Petrobras, em 10 de maio de 1954, sete meses após sua criação, o Brasil trilhou um caminho diferente tendo nas suas próprias mãos o destino da indústria que alimenta o mundo de energia.

Desde a sua criação, a Petrobrás descobriu petróleos em vários estados e, a cada década, novos campos de petróleo são descobertos. Por exemplo, nos anos 70, quando os campos de petróleo do Recôncavo Baiano entravam na maturidade, foi descoberta a província petrolífera da Bacia de Campos, RJ, através do campo de Garoupa, e a plataforma continental do Rio Grande do Norte, através do campo de Ubarana.

Posteriormente, a partir de meados da década de 80, a Petrobras dirigiu suas atividades de exploração, sobretudo para as regiões de águas profundas da Bacia de Campos, culminando com descobertas de campos gigantes, como Marlim, Albacora, Barracuda e Roncador. Hoje, a Bacia de Campos é a maior província produtora de petróleo do país e uma das maiores províncias produtoras de petróleo em águas profundas do mundo.

No ano de 2006, o Brasil conseguiu a auto-suficiência sustentável na produção de petróleo. Com o início das operações da FPSO (Floating Production Storage Offloading) P-50 no campo gigante de Albacora Leste, no norte da Bacia de Campos (RJ), a Petrobrás alcançará a marca de dois milhões de barris por dia, o suficiente para cobrir o consumo do mercado interno de 1,8 milhões de barris diários (www.autosuficiencia.com.br).

Essa demanda por petróleo e seus produtos vêm aumentando nos últimos 25 anos e, segundo *Satya et al (2007)*, esta tendência continuará por pelo menos algumas décadas.

III.3 – Constituintes do Petróleo

Do latim, *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (Thomas, 2001).

Atualmente, a hipótese mais aceita para a origem do petróleo é a partir de matéria orgânica depositada junto com sedimentos, por exemplo, no fundo de mares e lagos. Entretanto, para que haja o início da cadeia de processos que leva à formação do petróleo, é necessária toda uma interação de fatores propícios, como adequação do ambiente de deposição (com condições não-oxidantes e sedimentos de baixa permeabilidade), da matéria orgânica, dos sedimentos e das condições termoquímicas. Caso estes fatores estejam presentes, a matéria orgânica, incorporada aos sedimentos, passa a sofrer um processo de transformação, que envolve ações da temperatura, da pressão, da baixa oxigenação e das bactérias, que ocasionarão a formação do petróleo. Trata-se de um processo bastante longo, sendo que a formação das reservas de petróleo atuais data de milhões de anos atrás. Portanto, na escala de tempo antropogênica, o petróleo é um recurso não-renovável (Thomas, 2001).

Assim, o tipo de hidrocarboneto gerado (óleo ou gás) é determinado pela constituição da matéria orgânica original e das condições de sua transformação. Portanto, óleos obtidos a partir de diferentes reservatórios possuem características variadas (Thomas, 2001).

O petróleo, na realidade, não é uma substância pura, sendo constituído de uma mistura complexa de diversos compostos químicos. Apesar de existirem vários tipos de petróleo, há certa uniformidade nas composições elementares encontradas, como mostra a Tabela 3.1.

Tabela II-1- Análise Elementar do Óleo Cru Típico
(Thomas, 2001)

Elemento	% (m/m)
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,10 a 2
Metais (Fe, Ni, V, etc)	Até 0,30

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que podem conter outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio, além de metais como sais de ácidos orgânicos (Thomas, 2001).

Os diferentes tipos de petróleo são classificados, quanto à densidade, segundo uma graduação que vai de leves (menos densos) a pesados (mais densos) ou quanto as espécies presentes. Essa classificação inicial é convencional de acordo com as normas do American Petroleum Institute, sendo por isso conhecida como “grau API”. Quanto menor a densidade do petróleo, maior o grau API e maior o seu valor comercial, pois neste tipo de petróleo é possível produzir, em princípio, uma parcela maior de derivados nobres, de elevado valor comercial, tais como gasolina, diesel e o GLP, relativamente a outro tipo de óleo mais pesado (Martins, 2002). O grau API é calculado a partir da equação 3.1 extraída de (Szklo, 2005). Onde a densidade específica é a razão entre a densidade específica do material e a da água à mesma temperatura (60°F).

$$^{\circ}\text{API} = \left[\frac{141,5}{\text{gravidade_específica}} \right] - 131,5$$

Equação 3.1- °API

Os óleos pesados são muito viscosos e têm elevada quantidade de carbono em relação ao hidrogênio, em geral com mais de 15 átomos de carbono por molécula. Também têm como característica índices elevados de aromáticos, parafina, asfaleno, enxofre, nitrogênio e metais pesados. Além disso, os óleos pesados têm um ponto de ebulição bem maior que os óleos leves (Obregón, 2001). Essas características aumentam as dificuldades e tornam sua exploração onerosa, dificultando sua movimentação desde o reservatório até a superfície.

Segue na tabela 3.2 °API sugeridos por alguns setores da indústria petrolífera.

Tabela 3.2-°API sugerido por alguns setores da indústria petrolífera

Órgão	°API (Grau API)			
	óleo leve	óleo médio	óleo pesado	óleo ultrapesado
Alberta Government/Canadá ⁽¹⁾	≥ 34	25 – 34	10 – 25	≤ 10
U.S. Department of Energy ⁽²⁾	≥ 35,1	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
OPEP ⁽³⁾	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	≤ 10,5
Petrobras offshore ⁽⁴⁾	≥ 32	19 – 32	14 – 19	≤ 14
Petrobras onshore ⁽⁴⁾	≥ 32	18 – 32	13 – 18	≤ 13
ANP/Brasil ⁽⁵⁾	≥ 31,1	22,3 – 31,1	12 – 22,3	≤ 12

Fonte: (1) Governo do estado de Alberta, Canadá. www.gov.ab.ca; (2) Departamento de Energia dos Estados Unidos. www.energy.gov; (3) Organização dos Países Exportadores de Petróleo. www.opec.org; (4) Petróleo Brasileiro S.A. www.petrobras.com.br; (5) Agência Nacional do Petróleo. www.anp.gov.br.

As principais características de óleos pesados (viscosidade alta e teor significativo de heteroátomos) estão relacionadas diretamente com a maior presença de compostos como resinas e asfaltenos (Merdrignac e Espinat, 2007).

III.4 – Resinas e Asfaltenos

As resinas e os asfaltenos são frações complexas de moléculas com peso molecular elevado, com alta relação carbono/hidrogênio, podendo conter enxofre, oxigênio e nitrogênio, e que se diferenciam por suas solubilidades em solventes específicos, sendo consideradas classes de solubilidade. Estes compostos constituem as frações mais polares do petróleo e possuem estrutura molecular parecida, sendo que os asfaltenos (Figura 3.1) têm maior massa molecular (Garshol, 2005).

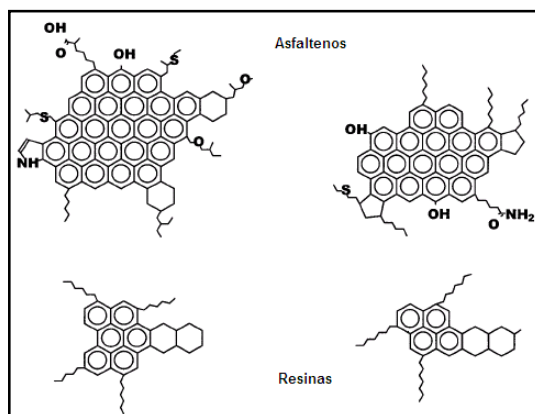


Figura 3.1 - Estruturas da molécula de Resina e de Asfalteno

Ainda há muito que se avançar sobre a caracterização destes componentes, mas acredita-se que os asfaltenos encontram-se dispersos no petróleo e que as resinas têm um importante papel na estabilização dos asfaltenos. Além disso, a tendência dos asfaltenos se agregarem faz com que eles sejam distintos dos outros componentes do petróleo.

Os asfaltenos são indiscutivelmente a fração mais complexa do petróleo. E sob variações de pressão, temperatura ou composição do petróleo, os asfaltenos tendem a associar-se e precipitar causando vários problemas operacionais caros desde o transporte até o refino (Duda e Lira-Galeana, 2006; Trejo, *et al*, 2007).

A tendência à precipitação dos asfaltenos (figura 3.2) durante a obtenção dos óleos crus pode levar a severas conseqüências como a diminuição do fluxo de óleos ou até mesmo o bloqueio das linhas de processamento nos processos de produção, transporte e refino de óleos, assim como pode levar a um envenenamento dos catalisadores nos processos de refino (Siddiqui 2003).

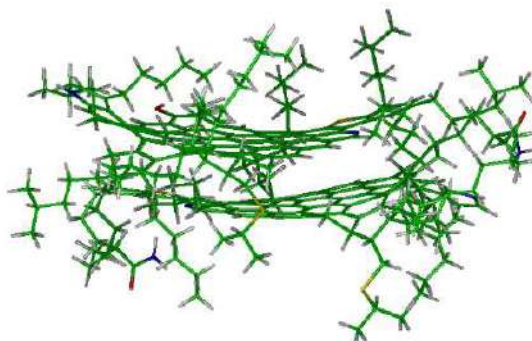


Figura 3.2- Floculação das moléculas de asfaltenos

Por tudo isso, ao longo dos últimos anos, houve um aumento significativo em estudos de asfaltenos e a observação de sua influência em certas propriedades do petróleo em estudo (Calemma *et al*, 1995; Yarranton, *et al*, 2000 e 2002).

III.4.1 – Extração de Asfaltenos

A primeira forma de avaliação da fração asfáltica envolve a quantificação de seu teor no petróleo cru e em seus derivados.

O Institute of Petroleum of London (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products - vol.1 IP-143) desenvolveu uma metodologia que é um ensaio padronizado que consiste na precipitação de parte do petróleo com n-heptano e, em seguida, solubilização do precipitado com tolueno. O precipitado que é solúvel em tolueno é, então, denominado de asfaltenos. Esta metodologia, bem como sua versão americana (ASTM 6560-00), são normalmente utilizadas pelas indústrias de petróleo para a quantificação dos asfaltenos e, por isso, foram empregadas para extração dos asfaltenos deste trabalho.

A metodologia ASTM 6560, consiste na precipitação de parte do resíduo, na proporção de 1g:30mL (resíduo/n-heptano), refluxo por uma hora e repouso no escuro por 1 hora e meia. Filtração da solução com separação do malteno e do asfalteno e refluxo do papel de filtro contendo o asfalteno com mais n-heptano e,

em seguida, solubilização do precipitado (asfalteno) com tolueno. Seguida de colocação do sólido obtido na estufa à 80°C. Pesagem e determinação de teor.

III.5 – Viscosidade

Quando um líquido de alta ou de baixa viscosidade necessita ser bombeado ou transferido, é necessário o dimensionamento de bombas e sistemas de transferência (Roveri, 1995) podendo também estabelecer condições de processamento e projetar equipamentos que envolvem transferências de calor, massa e quantidade de movimento (Gasparetto, 1995).

O conhecimento do comportamento reológico dos produtos é essencial para várias aplicações, entre as quais projetos e avaliação de processos e controle de qualidade (Rao, 1977; Rao, 1986).

A reologia é denominada do rhe-deformação e logya-ciência, ou seja, reologia é definida como a ciência que estuda o modo pelo qual a matéria se deforma ou escoar, quando submetida a forças externas (Machado, 1996). Segundo Toledo (1991), reologia é a ciência que estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação. A variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas caracteriza um escoamento (Machado, 1996).

Este comportamento reológico pode também auxiliar no dimensionamento de bombas, filtros e tubulações (Queiroz, *et al.*, 1996). Na indústria de petróleo a definição dos parâmetros reológicos permitirá que se estimem as perdas de pressão por fricção, a capacidade de transporte e sustentação de sólidos, além de especificar e qualificar fluidos, petróleos e derivados (Machado, 1996).

Isaac Newton introduziu o conceito de viscosidade através do seu Princípio, em 1642-1727, atestando para os líquidos e apresentou hipóteses associadas ao escoamento simples de fluidos; esta viscosidade pode ser definida como a propriedade física dos fluidos, o qual caracteriza a sua resistência ao escoamento (Barnes, *et al.*, 1989; Gasparetto, 1995; Roveri, 1995; Park e Leite, 2001).

Com base nos dados experimentais e em função da temperatura, se tem diversas equações para calcular a viscosidade, que é expressa pelo coeficiente de

viscosidade, η , e correspondente à viscosidade de um fluido que escorre a velocidade de 1 cm/s quando sujeito a uma força de 1 dina/cm² ou 1 m/s para um força de 1 newton/m² (Bobio,1992).

Existem três tipos básicos de viscosidade:

Viscosidade absoluta ou dinâmica: É a viscosidade medida por um sistema de geometria que não está influenciada pela gravidade para obtenção dessa medida. É expressa em unidades de Poise ou centiPoise (m.Pa.s).

Viscosidade cinemática: É a viscosidade medida por um sistema de geometria que usa a gravidade para obtenção dessa medida; sua unidade é o Stokes ou centiStokes, em que o Stoke é igual ao Poise, dividido pela densidade do fluido (1 Stoke = 100 centiStokes = mm²/seg).

Viscosidade aparente: É a viscosidade de um líquido não newtoniano. É a viscosidade em um único ponto ou a uma taxa de cisalhamento única. É expressa em unidades de Poise ou centiPoise.

A viscosidade cinemática é a viscosidade dinâmica dividida pela densidade do fluido, $\eta = \mu/\rho$. Para obtenção do coeficiente de viscosidade faz-se uso de instrumentos, como viscosímetros ou reômetros. Os valores de viscosidade dos óleos são obtidos experimentalmente em laboratório, utilizando-se um aparelho chamado viscosímetro, que mede o tempo que determinada quantidade de fluido leva para escoar através de um pequeno tubo (capilar) a uma temperatura constante.

Há um grande número de viscosímetros comerciais para serem escolhidos de acordo com a sua geometria, faixas de viscosidade e taxas de cisalhamento necessárias para o trabalho ou estudo. Os critérios para a escolha devem envolver, sobretudo, a natureza do material; se é de baixa ou alta viscosidade; se é elástico ou não e a dependência da temperatura com a viscosidade etc; bem como, a precisão e a exatidão requeridas (Possá, 2000).

Capítulo III Metodologia

A metodologia empregada neste trabalho se dividiu em 4 etapas principais esquematizadas na Figura 4.1.

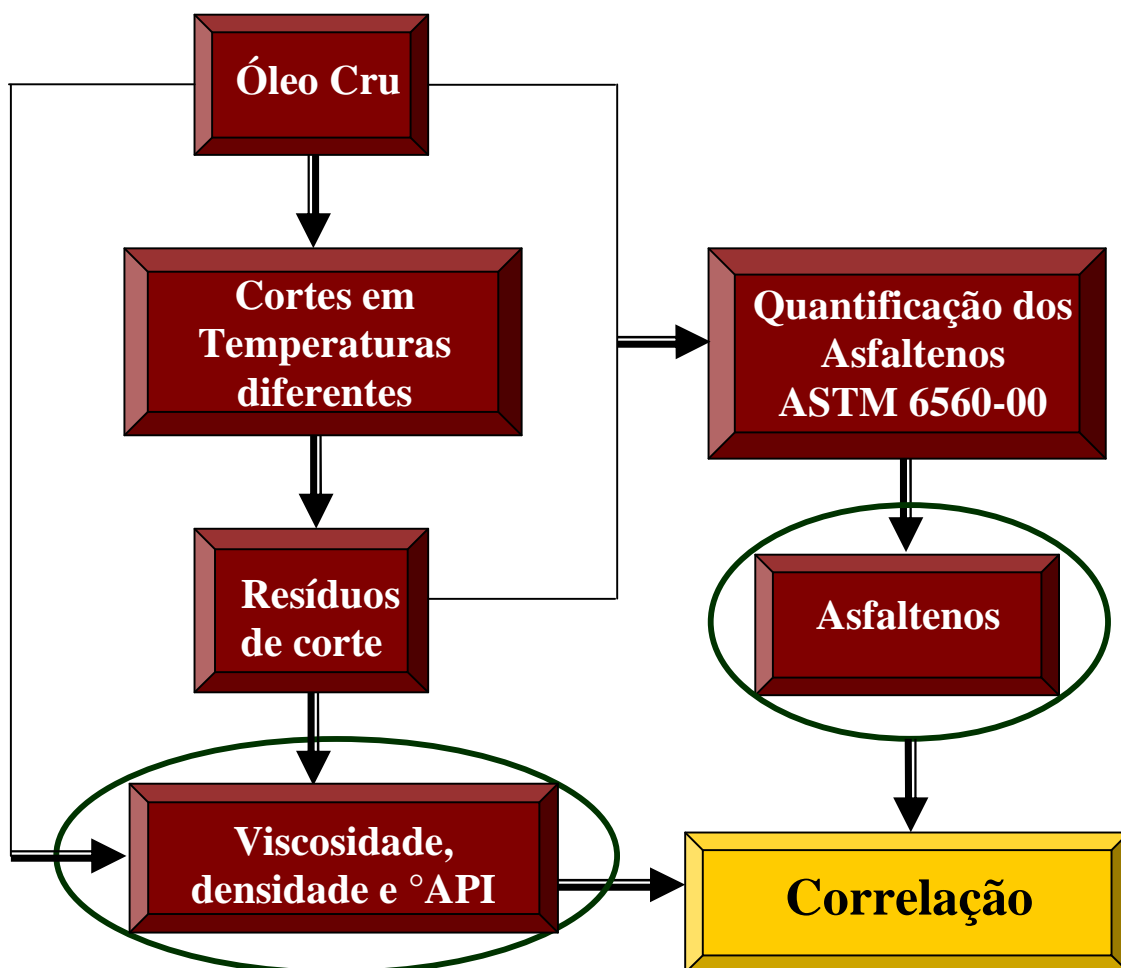


Figura 4.1- Esquema simplificado das etapas utilizadas neste trabalho.

A primeira etapa envolveu a obtenção de resíduos atmosféricos (resíduos de corte) a partir de três petróleos nacionais de diferentes plataformas A, B e C, que foram submetidos ao procedimento de corte com temperaturas escolhidas com base nos dados da literatura sobre as frações usualmente encontradas nos petróleos nacionais.

Uma segunda etapa envolveu a aplicação da metodologia ASTM 6560-00 para quantificação do teor de asfalto de cada um dos petróleos e de seus respectivos resíduos de corte.

A terceira etapa envolveu a determinação da viscosidade, densidade e °API dos petróleos e seus respectivos resíduos de corte em diferentes temperaturas.

Para a determinação da viscosidade dos petróleos em estudo nesse trabalho foi utilizado um viscosímetro Stabinger SVM 3000 (Figura 4.2). O método utilizado foi ASTM D7042.



Figura 4.2- Viscosímetro Stabinger SVM 3000

E, por fim, uma etapa de avaliação dos resultados com proposição da correlação entre os teores de asfalto e a viscosidade.

IV.1 - Corte

A primeira etapa realizada no laboratório se refere à prática de corte. Essa técnica é realizada quando se tem como objetivo a quantificação do teor de asfaltos em frações de petróleo, com rendimento de leves acima de 20%. Para a realização dessa prática existem duas temperaturas que podem ser relatadas: a temperatura de fundo e a temperatura de topo. No laboratório, a temperatura de corte utilizada nesse trabalho se refere à temperatura de fundo, seguindo a norma específica para este procedimento a ASTM 6560-00. Na indústria, o termo

temperatura de corte, diferentemente do que utilizado nesse trabalho, se refere à temperatura de topo.

Essa etapa trata-se de uma destilação simples em escala laboratorial. A Figura 4.3 mostra o esquema de destilação. O termômetro é colocado em um balão com poço. O dedo frio contém gelo seco, de forma a garantir o recolhimento dos leves, impedir perdas e permitir o fechamento do balanço de massas de todo o processo.

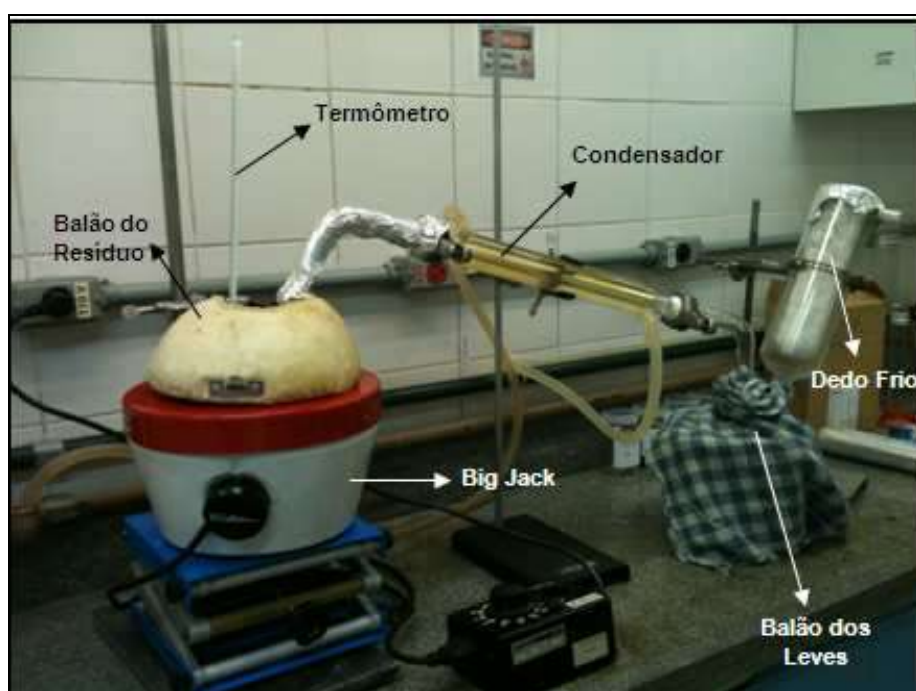


Figura 4.3- Processo de corte.

A temperatura padrão de fundo, utilizada para este procedimento no laboratório, é de 260°C.

Como o procedimento de corte favorece a quantificação precisa de asfaltenos em amostras com baixo teor de asfaltenos, este procedimento também pode ser utilizado em amostras caracterizadas por alta fluidez e/ou coloração muito clara.

Os cortes foram conduzidos a partir do petróleo cru, para cada nova temperatura ou experimento, de forma similar ao procedimento padrão, sendo alteradas somente as temperaturas de fundo.

As duas temperaturas de corte utilizadas neste trabalho foram de 260°C e 320°C.

Os resíduos provenientes do corte foram calculados com base nas equações apresentadas na Figura 4.4 e, posteriormente, utilizados para a extração e determinação de teor dos asfaltenos e determinação da viscosidade, densidade e °API.

$\begin{aligned}\text{Resíduo(g)} &= \text{Balão com resíduo-Conjunto (Balão de destilação vazio+anéis de rashing)} \\ \text{Recuperado(g)} &= \text{Balão com leves-Balão de recolhimento vazio} \\ \text{Perda(g)} &= \text{massa da amostra} - (\text{Resíduo}+\text{Recuperado}) \\ \\ \% \text{Resíduo} &= (\text{Resíduo} * 100) / \text{massa da amostra} \\ \% \text{Recuperado} &= (\text{Recuperado} * 100) / \text{massa da amostra} \\ \% \text{Perda} &= (\text{Perda} * 100) / \text{massa da amostra}\end{aligned}$
--

Figura 4.4- Equações utilizadas nos resultados de corte.

IV.2 - Extração de asfaltenos

A determinação dos asfaltenos foi realizada seguindo a norma baseada na ASTM 6560-00 usada para extrair e quantificar essa fração pesada em petróleos e em resíduos atmosféricos ou de vácuo. Um esquema das etapas do método de extração é mostrado na Figura 4.5 baseado no método utilizado.

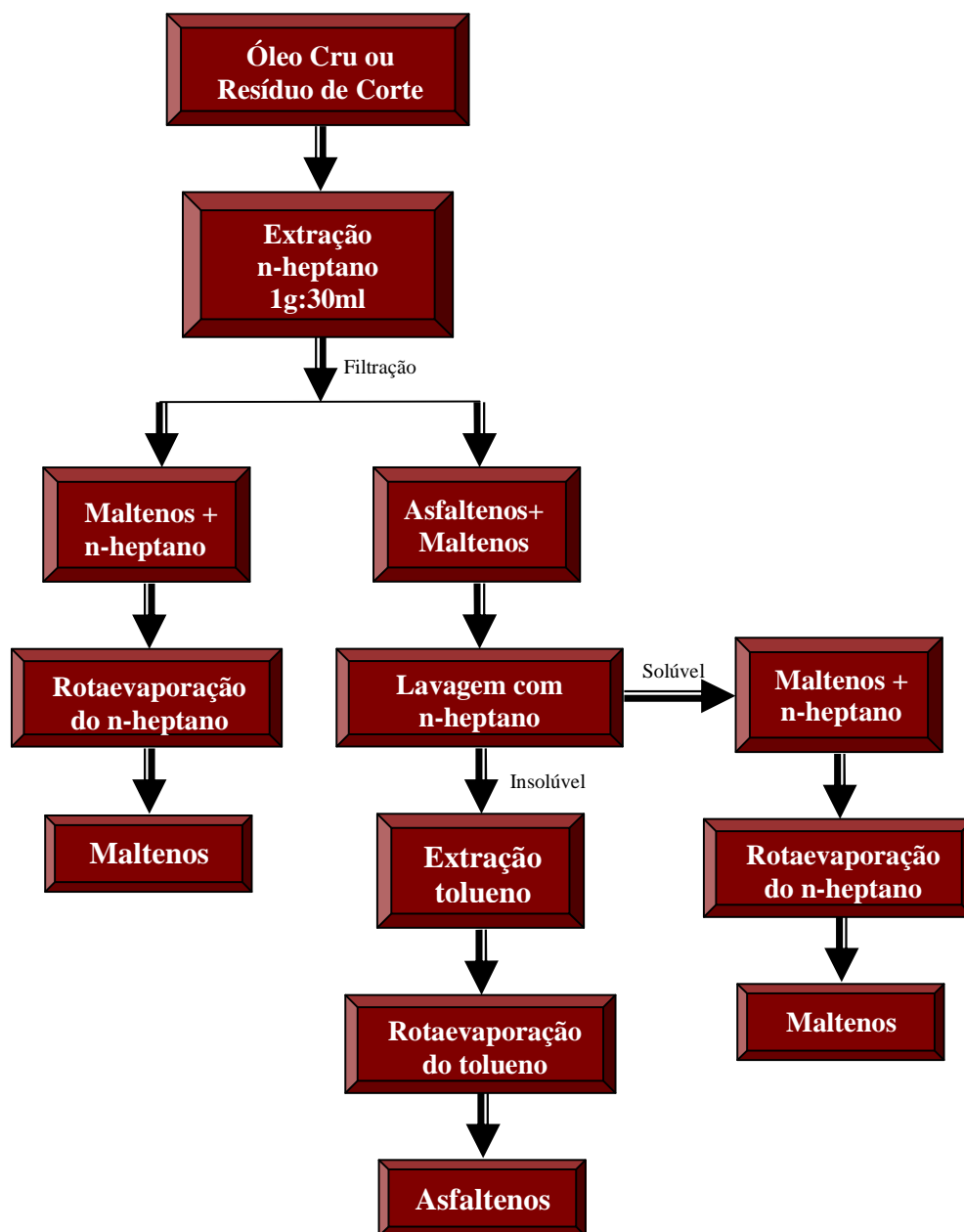


Figura 4.5- Fluxograma do Método ASTM 6560-00 de extração e quantificação do Teor de Asfaltenos.

A determinação do teor de asfaltenos foi realizada nos três óleos crus e nos resíduos de corte de cada petróleo resultando-se assim em 09 amostras para análise de viscosidade, densidade e %API.

Os solventes utilizados na quantificação foram n-heptano P.A. – 99,5% e tolueno P.A.. Os resíduos dos solventes, obtidos após o procedimento de extração, foram recolhidos separadamente e recuperados por rotaevaporação, reduzindo a carga de efluentes a serem descartados e propiciando o reaproveitamento destes com minimização de recursos. Os solventes recuperados foram encaminhados para análise cromatográfica a fim de confirmar seu grau de pureza. Caso mantido as características do solvente conforme padrão do fornecedor, os solventes foram reutilizados nos processos de extração e quantificação.

Toda a vidraria utilizada foi lavada inicialmente com tolueno, seguida de água com detergente comum para limpeza e rinsadas com acetona, sendo posteriormente seca em estufa a 80°C.

IV.3 - Análise da Viscosidade / Densidade/ °API

As análises de determinação da viscosidade, densidade e °API foram realizadas no viscosímetro Stabinger SVM 3000 (Figura 4.6) nas temperaturas de 20 a 100°C dentro da especificidade de cada amostra, utilizando-se o método ASTM D7042.



Figura 4.6- Viscosímetro Stabinger SVM 3000

No método utilizado para a determinação da viscosidade cinemática, a amostra da fração de petróleo é colocada em uma célula em forma de tubo, que

gira a uma velocidade constante determinando a viscosidade dinâmica. Segue para uma célula também termostatizada à mesma temperatura analisada anteriormente e analisa-se a densidade relativa. Através da divisão do valor encontrado na viscosidade dinâmica pelo valor da densidade relativa temos a viscosidade cinemática.

Capítulo IV - Parte Experimental

V.1 - Procedimento do Corte

- ✓ Pesar um balão de destilação de 500mL, com poço para termômetro ou com duas bocas, devidamente limpo, em balança semianalítica;
- ✓ Adicionar ao balão de destilação, que irá ser aquecido, cerca de 5 anéis de Rashing, e pesar este novo conjunto;
- ✓ Fluir e homogeneizar bem a amostra antes de tomar a alíquota a ser pesada;
- ✓ Adicionar a este conjunto 150mL de amostra, e determinar a massa do conjunto (balão + anéis de Rashing + amostra) com precisão de 0,1g;
- ✓ Adaptar o termômetro ao balão, ajustando sua altura de forma que o bulbo fique o mais próximo possível do fundo do balão, no caso de balão sem poço;
- ✓ Pesar o balão de recolhimento dos leves;
- ✓ Montar toda a vidraria necessária para o processo de corte conforme mostrado na Figura 5.1, constando de balão de destilação colocado em manta sobre a alavanca (Big Jack), conexões, condensador, balão de recuperado e dedo frio;
- ✓ Colocar fita teflon em todas as juntas e conferir ajuste;
- ✓ Colocar no dedo frio, uma mistura de gelo seco e acetona para garantir que não haja perda de leves;
- ✓ Colocar o balão de recuperado dentro de um recipiente com gelo, pelo mesmo motivo dado anteriormente;
- ✓ Aquecer o balão de destilação lentamente em manta, tomando o cuidado de evitar que o óleo espume e projete;
- ✓ Prosseguir a destilação até que a temperatura de corte desejada seja atingida;

- ✓ Interromper a destilação neste momento, abaixar o Big Jack, de forma a impedir o contato entre o balão de destilação e a manta quente, sem desconectar o sistema;
- ✓ Deixar o balão de destilação e todo o sistema esfriar até a temperatura ambiente e, então, iniciar o desmonte do sistema tomando o cuidado que nada seja perdido;
- ✓ Determinar a massa do balão do resíduo (balão de destilação que foi aquecido e perdeu os leves) e a massa do balão de recuperado (que contém os leves) em balança semi-analítica;
- ✓ Transferir o resíduo de corte obtido ao final no balão de destilação para um frasco âmbar e guardar para posterior procedimento de extração e determinação do teor de asfaltenos.

Observação Experimental: A presença de água no petróleo pode causar projeções da amostra durante o procedimento de destilação, o que torna necessário um maior controle da temperatura e um aquecimento gradual e lento.

Caso haja projeções o procedimento deve ser abortado e conduzido novamente deste o início com nova amostra original.

V.2 - Procedimento de Extração de Asfaltenos

- ✓ Levar balão de fundo chato limpo a peso constante em balança ao 0,1mg;
- ✓ Homogeneizar a amostra a ser pesada. Caso a mesma seja viscosa, colocar a amostra na estufa a $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$, para obter uma boa homogeneização da mesma para proceder a pesagem;
- ✓ Pesar a amostra no balão de fundo chato;
- ✓ Adicionar o n-heptano P.A. na razão de 30 mL para 1 g de amostra, conforme a Tabela 5.1;

Tabela 5.1 - 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 ± 1	250	120 ± 30
5,0 a 10,0	2 ± 0,5	125	60 ± 15
10,0 a 25,0	0,8 ± 0,2	125	25 – 30
> 25,0	0,5 ± 0,2	125	25

- ✓ Adicionar cerca de 3 pérolas de vidro ao balão para evitar projeção do líquido com o aquecimento;
- ✓ Adaptar o balão ao condensador e aquecer o suficiente até que o líquido entre em ebulição (Figura 5.1). Ao se perceber o gotejamento de solvente retornando ao balão, manter o refluxo por 60 minutos nesta temperatura;



Figura 5.1 - Etapa de refluxo com n-heptano.

- ✓ Interromper o aquecimento, resfriar até temperatura ambiente e, então, desconectar o sistema e tampar o balão;

- ✓ Manter o balão tampado e ao abrigo da luz por um período de 90 a 150 minutos, contados a partir do término do refluxo;
- ✓ Dobrar um papel de filtro (especificamente marca Whatman nº42), e filtrar a mistura contida no balão a vácuo (Figura 5.2). Realizar uma lavagem final do precipitado com n-heptano;



Figura 5.2 - Etapa de Filtração a vácuo.

- ✓ Guardar este balão original fechado para posterior utilização;
- ✓ Transferir o papel de filtro dobrado para o conjunto extrator;
- ✓ Adicionar 100mL de n-heptano num balão de fundo chato novo e limpo, e conectar ao conjunto extrator/condensador.
- ✓ Aquecer o sistema até refluxo e observar o gotejamento do solvente sobre o papel contido no extrator;
- ✓ Manter o refluxo até que o solvente goteje incolor na saída do extrator, desligar o sistema e esperar esfriar;
- ✓ Trocar este balão da segunda extração com n-heptano pelo balão original e adicionar 60 mL de Tolueno. Proceder a um novo refluxo até que todo asfalteno contido no papel tenha sido extraído (gotejamento incolor);
- ✓ Aguardar o resfriamento do conjunto até a temperatura ambiente e transferir o balão (tolueno + asfalteno) para o rotaevaporador;

- ✓ Rotaevaporar o solvente totalmente sob vácuo utilizando banho de aquecimento a $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.3);



Figura 5.3 - Etapa de rotaevaporação do tolueno.

- ✓ Conduzir o balão à estufa por 30 minutos à $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$;
- ✓ Retirar o mesmo da estufa e deixar esfriar em dessecador sem dessecante por 30 minutos;
- ✓ Pesar o balão contendo asfalteno e proceder a novo aquecimento em estufa como anteriormente citado;
- ✓ Repetir essas etapas de modo a garantir que o balão seja levado a peso constante, com variação máxima permissível de 0,2mg;
- ✓ O sólido obtido é considerado asfaltenos (Figura 5.4) e é retirado dos balões e armazenado em frascos de vidro.



Figura 5.4 - Asfaltenos.

Observação: O valor pesado de amostra original tem uma relação mínima exigida pela norma segundo faixas descritas na Tabela 5.1. Caso o resultado de teor seja fora da faixa obtida, nova análise deve ser conduzida dentro dos padrões exigidos pela norma.

V.3 - Procedimento de Análise de Viscosidade, Densidade e °API

- ✓ Encher a seringa com 6 milímetros de petróleo, removendo eventuais bolhas de ar. Limpar a ponta da seringa;
- ✓ Encaixar a ponta da seringa, conforme Figura 5.5, na entrada do suporte de enchimento. Rode a mesma de forma a vedar o cone lunar;

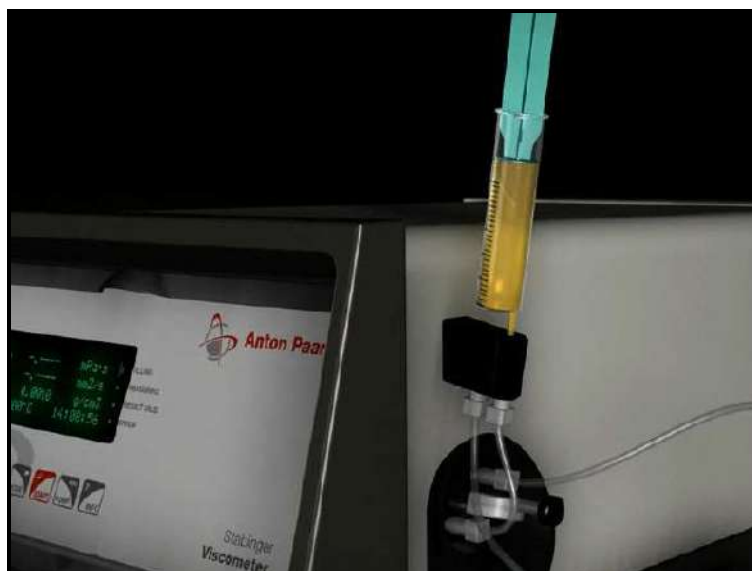


Figura 5.5 - Suporte de enchimento do viscosímetro.

- ✓ Colocar 2 milímetros de petróleo com velocidade lenta e uniforme. A amostra se moverá através do oscilador da densidade. Existe sempre a possibilidade de uma bolha de ar permanecer no sistema. Essa bolha normalmente fica bloqueada nos pontos de transição entre diferentes diâmetros do tubo;
- ✓ Apertar START. O instrumento efetuará o pré-umedecimento das células de medição. A tensão de cisalhamento aplicada ao petróleo resulta em uma

melhor adesão dele às superfícies do rotor, permitindo também a absorção de possíveis contaminações;

- ✓ Depois que o motor parar, injetar um milímetro de petróleo. As eventuais contaminações, assim como bolhas de ar serão arrastadas para além do rotor e não poderão influenciar na medição;
- ✓ Apertar START para iniciar a medição. O motor acelera de 30 a 3500 rpm. O rotor de titânio é desbloqueado. O rotor e o petróleo são acelerados (figura 5.6);

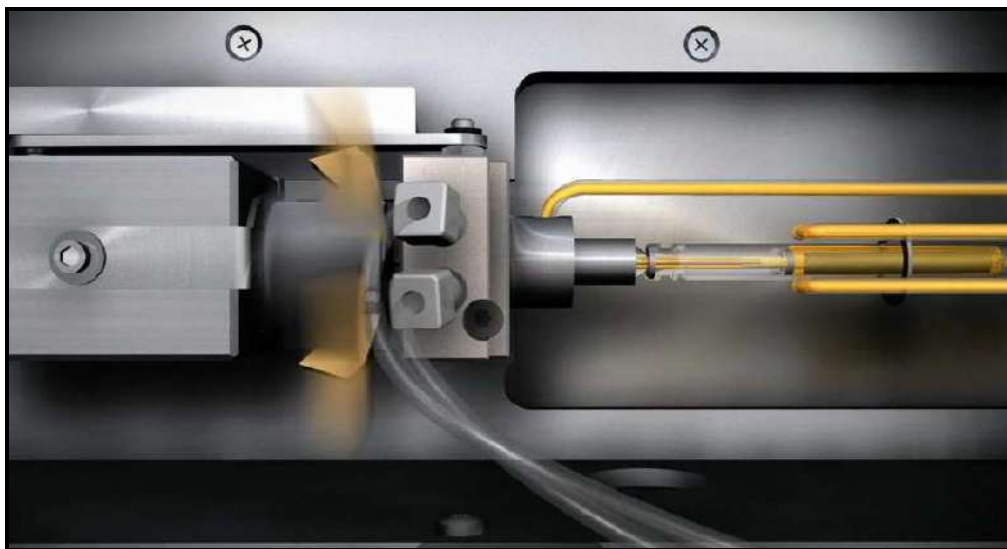


Figura 5.6 - Aceleração do Rotor e do petróleo

- ✓ Após ocorrer a estabilização da temperatura, os valores da densidade e da viscosidade também se estabilizarão. Se atingirá o critério de estabilidade da precisão de medição escolhida e tem-se os valores da primeira medição (Figura 5.7);



Figura 5.7 - Primeira medição de viscosidade e densidade

- ✓ Adicionar mais um milímetro de petróleo para repetir a medição.

Capítulo V - Resultados e Discussões

VI.1 - Corte

Neste trabalho foram utilizados três petróleos fornecidos pela PETROBRAS, denominados A, B e C. Os cortes foram realizados em duas temperaturas diferentes (260 e 320°C), partindo-se do petróleo cru como matéria prima para cada nova temperatura à pressão atmosférica. Foram obtidos seis resíduos de corte. A Tabela 6.1 apresenta os valores de %m/m dos resíduos de corte dos três petróleos estudados.

Tabela 6.1- Valores dos Resultados de (%m/m) dos Resíduos de Corte.

Temperatura do Corte (°C)	Resíduo (% m/m)		
	A	B	C
260	74,469	92,25	97,75
320	74,194	84,71	92,39

Com aumento da temperatura de corte pode-se observar a diminuição do valor do resíduo gerado pela retirada dos leves. Cada um dos petróleos estudados, mesmo sendo todos líquidos a temperatura ambiente, apresentou perdas diferenciadas características da sua constituição. O petróleo A foi o que apresentou maior quantidade de leves (~25%) na temperatura de corte de 260°C e praticamente ausência de constituídos de ponto de ebulição entre 260°C e 320°C confirmada pela baixa diferença de resíduo encontrado nesta última faixa. O petróleo B apresentou uma perda média tanto de leves quanto de intermediários (~8%), enquanto que o petróleo C teve a menor perda de leves (~2%) e perda média de intermediários (~5%).

VI.2 - Teor de Asfaltenos

Os asfaltenos dos óleos crus e dos resíduos provenientes dos cortes foram quantificados com base na ASTM 6560-00, totalizando assim 9 amostras.

A Tabela 6.2 apresenta os teores de asfaltenos obtidos de cada petróleo e seus respectivos resíduos.

Tabela 6.2- Teores Médios dos asfaltenos.

Teor de Asfaltenos		
A	Cru	2,23%
	260	3,46%
	320	3,51%
B	Cru	1,86%
	260	2,41%
	320	2,48%
C	Cru	1,46%
	260	1,65%
	320	1,90%

Analisando os resultados apresentados na Tabela 6.2, observa-se que apesar dos petróleos crus terem teores de asfalto próximos, os seus resíduos apresentam comportamentos diferenciados, característicos de seus constituintes. Os teores de asfaltenos dos petróleos A e B aumentam significativamente na temperatura de 260°C, como esperado a partir dos resultados de corte anterior, pois nestes petróleos a perda de leves foi mais significativa. A massa total da amostra sofre redução e, conseqüentemente, o teor de asfaltenos dos resíduos aumenta. Entretanto, na segunda temperatura de corte (320°C) não se observa uma mesma ordem de impacto pela retirada dos intermediários no petróleo B, com um teor de asfaltenos levemente aumentado, praticamente similar a temperatura de corte anterior. Para o petróleo C a porcentagem de aumento a cada temperatura de corte é bem mais significativa, apesar do valor parecer não ter sofrido muita alteração, conforme mostrado na Tabela 6.3.

Tabela 6.3- Relação de Diferença entre os Teores Médios dos asfaltenos.

Teor Médio de Asfalto						
Cortes	Petróleo A	Relação de aumento relativo	Petróleo B	Relação de aumento relativo	Petróleo C	Relação de aumento relativo
Cru	2,23%	0	1,86%	0	1,46%	0
260	3,46%	0,55	2,41%	0,29	1,65%	0,13
320	3,51%	0,02	2,48%	0,03	1,90%	0,17

A figura 6.1 ilustra o aumento do teor de asfaltenos dos petróleos de acordo com o aumento da temperatura de corte.

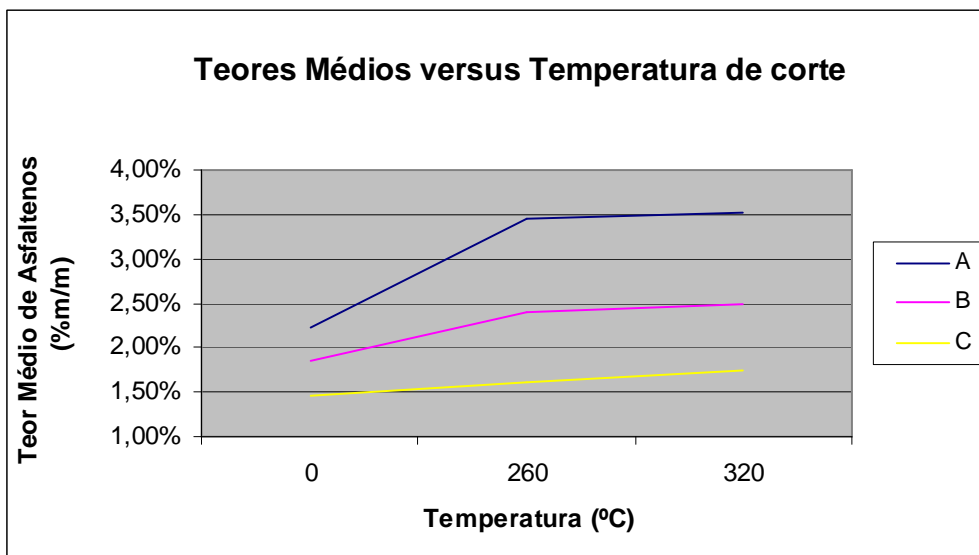


Figura 6.1 - Valores dos teores dos asfaltenos dos petróleos A, B e C.

VI.3 – Viscosidade, Densidade e °API

Os resultados das análises de viscosidade, densidade e °API dos petróleos crus e de seus resíduos de corte serão apresentadas separadamente, petróleo a petróleo para as avaliações individuais e, posteriormente, alguns dados serão utilizados para a tentativa de modelagem geral.

Procurou-se determinar a viscosidade em todas as temperaturas possíveis limitados a cerca de 20 mm²/s (unidade dada pelo equipamento). Por este fato, as correlações foram descritas mantendo-se as temperaturas na qual existia informação de todas as amostras de um mesmo petróleo.

Nas Tabelas 6.4 a 6.6 são apresentados os resultados para o petróleo A nas diferentes temperaturas avaliadas feitos em duplicata, sendo colocado as médias dos valores com o erro de medição. Deve-se ressaltar que o petróleo A apresentou a formação de sólidos dispersos em seus resíduos atmosféricos, o que pode promover incorretas quantificações de viscosidade pela técnica utilizada e dificultou a medição em temperaturas mais elevadas.

Tabela 6.4- Resultados de viscosidade, densidade e °API do petróleo A.

Petróleo A (API 16)					
-	<u>Viscosidade dinâmica</u>	<u>Erro</u>	<u>Viscosidade cinemática</u>	<u>Erro</u>	<u>Densidade</u>
	eta (mPa.s)	%	ny (mm ² /s)	%	rho (g/cm ³)
20°C	3404,30 ± 6,08	0,20	3559,90 ± 6,57	0,20	0,9554
40°C	596,85 ± 0,34	0,06	633,26 ± 0,35	0,06	0,9428
60°C	162,53 ± 0,80	0,50	174,33 ± 0,86	0,50	0,9300
80°C	60,02		65,41		0,9175

Obs: À 80°C não foi possível a realização da duplicata, pois como explicado anteriormente o petróleo em estudo apresentou formação de sólidos que dificultou a análise da viscosidade e densidade nessa temperatura e em temperaturas mais elevadas.

Tabela 6.5- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 260°C do petróleo A.

Petróleo A 260 (API 12,5)						
-	<u>Viscosidade dinâmica</u>	<u>Erro</u>	<u>Viscosidade cinemática</u>	<u>Erro</u>	<u>Densidade</u>	<u>Erro</u>
	eta (mPa.s)		ny (mm ² /s)		rho (g/cm ³)	
40°C	2177,70±5,29	0,24	2527,00±6,86	0,27	0,8618±0,0003	0,03
60°C	448,13±1,21	0,50	524,17±1,57	0,30	0,8550±0,0003	0,03
80°C	139,85±10,52	7,52	157,83±4,58	2,90	0,8867±0,0923	10,41

Tabela 6.6- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 320°C do petróleo A.

Petróleo A 320 (API 11,5)						
-	<u>Viscosidade dinâmica</u>	<u>Erro</u>	<u>Viscosidade cinemática</u>	<u>Erro</u>	<u>Densidade</u>	<u>Erro</u>
	eta (mPa.s)	%	ny (mm ² /s)	%	rho (g/cm ³)	%
60°C	628,36 ± 0,65	0,10	654,06 ± 0,68	0,10	0,9607	0,00
80°C	184,15 ± 0,30	0,17	194,13 ± 0,39	0,39	0,9486±0,0004	0,04
100°C	72,50 ± 0,60	0,82	77,27 ± 0,75	0,98	0,9383±0,001	0,16

Em todas as situações observa-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura de medição da viscosidade de uma mesma amostra, coerente com a correlação entre estas propriedades (Figura 6.2).

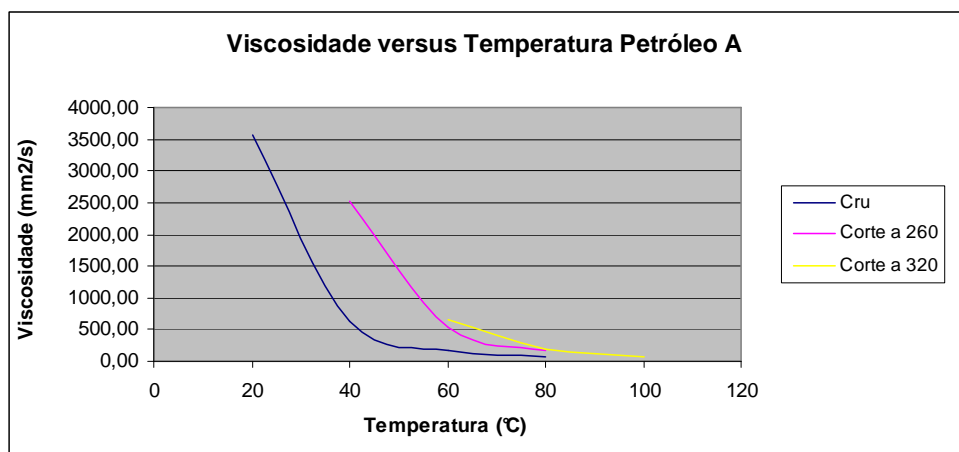


Figura 6.2 - Valores da Viscosidade em função das temperaturas do petróleo A.

Já no caso de se manter fixa uma temperatura de leitura (ex.60°C) e se comparar os valores de viscosidade observados (Tabela 6.7), pode-se também comprovar característica esperada de que com o aumento da temperatura de corte, ocorre um aumento do teor de asfalto e da viscosidade deste resíduo.

Tabela 6.7- Exemplo de aumento de viscosidade em função do teor de asfalto para o petróleo A

Petróleo A a Temperatura de 60°C	
Média da Viscosidade Cinemática	Teor de Asfalto
174,33	2,23
524,17	3,46
654,06	3,51

Na Figura 6.3 se observa a descrição de uma correlação linear entre a viscosidade e o teor de asfalto do petróleo A em fases de tratamento diferenciadas (resíduos de corte) com coeficiente de correlação igual a 0,7793.

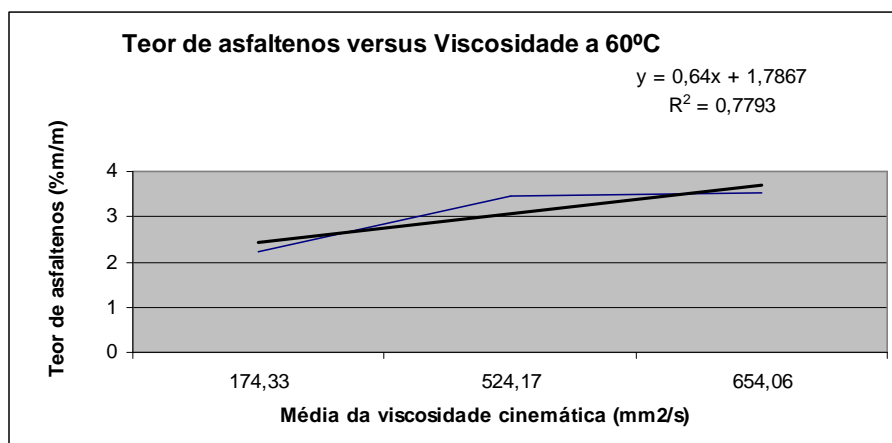


Figura 6.3 - Modelo de Correlação entre os Teores de asfalto e os Valores da Viscosidade obtidos para o petróleo A.

Os resultados das análises de viscosidade, densidade e °API do petróleo B e seus resíduos de corte são apresentados nas Tabelas 6.8 a 6.10.

Tabela 6.8- Resultados de viscosidade, densidade e °API do petróleo B.

Petróleo B Cru (°API 22,9)						
-	<u>Viscosidade dinâmica</u>	<u>Erro</u>	<u>Viscosidade cinemática</u>	<u>Erro</u>	<u>Densidade</u>	<u>Erro</u>
	eta (mPa.s)	%	ny (mm²/s)	%	rho (g/cm³)	%
20°C	129,50 ± 0,30	0,23	142,46 ± 0,27	0,27	0,9113	0,03
40°C	46,62 ± 0,02	0,03	51,92 ± 0,01	0,02	0,8978	0,03
60°C	20,40 ± 0,04	0,18	23,06 ± 0,03	0,15	0,8847+0,0003	0,03

Tabela 6.9- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 260°C do petróleo B.

Petróleo B 260 (°API 19,5)						
-	<u>Viscosidade dinâmica</u>	<u>Erro</u>	<u>Viscosidade cinemática</u>	<u>Erro</u>	<u>Densidade</u>	<u>Erro</u>
	eta (mPa.s)	%	ny (mm²/s)	%	rho (g/cm³)	%
20°C	594,59 ± 2,73	0,46	637,45 ± 2,92	0,45	0,9328	0,00
40°C	151,28 ± 0,56	0,37	164,48 ± 0,61	0,40	0,9197	0,00
60°C	53,93 ± 0,05	0,10	59,48 ± 0,06	0,09	0,9067	0,00
80°C	24,08 ± 0,04	0,16	26,95 ± 0,04	0,16	0,8935	0,00

Tabela 6.10- Resultados de viscosidade, densidade e °API dos resíduos de corte a 320°C do petróleo B.

Petróleo B 320 (°API 17,6)						
-	<u>Viscosidade dinâmica</u>	<u>Erro</u>	<u>Viscosidade cinemática</u>	<u>Erro</u>	<u>Densidade</u>	<u>Erro</u>
	eta (mPa.s)	%	ny (mm ² /s)	%	rho (g/cm ³)	%
20°C	1976,15 + 3,63	0,18	2091,55 + 3,43	0,16	0,9448+0,0001	0,02
40°C	386,48 + 0,33	0,09	414,76 + 0,35	0,09	0,9318	0,00
60°C	113,89 + 0,04	0,03	123,94 + 0,04	0,03	0,9189	0,00
80°C	43,36 + 0,03	0,03	47,86 + 0,04	0,08	0,9060	0,00
100°C	20,40 + 0,04	0,07	23,59 + 0,01	0,02	0,8938	0,00

Pode-se observar que os resultados das análises de viscosidade apresentaram valores bem inferiores ao petróleo A, mas com a mesma característica de redução com o aumento da temperatura (Figura 6.4).

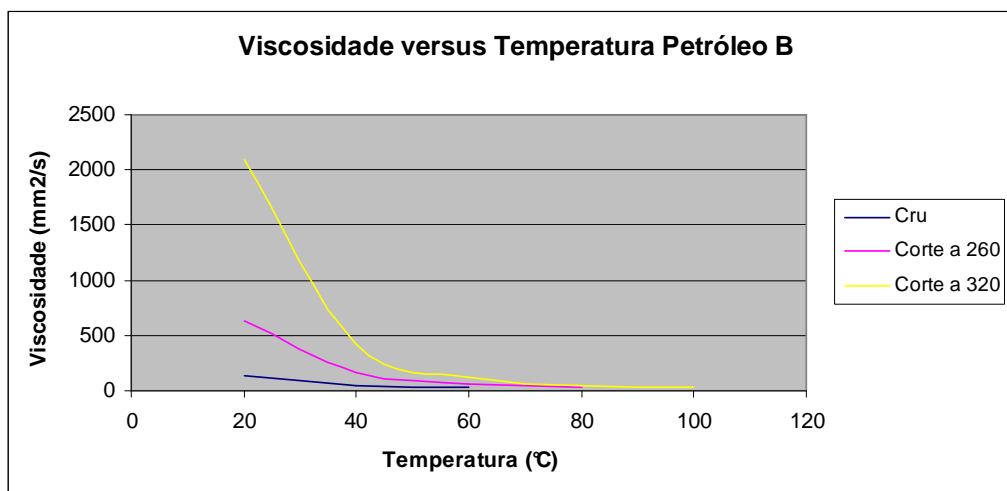


Figura 6.4 - Valores da Viscosidade em função das temperaturas do petróleo B.

Ao se comparar os dados de teor, valor de corte e viscosidade podemos começar a estimar características constitucionais destes petróleos. No petróleo A de maior teor de asfalteno, ao se retirar leves (~25%), se mexe com o equilíbrio das frações, pela perda de resinas e começa a haver precipitação de asfaltenos, o que interfere nas propriedades como um todo, apresentando uma viscosidade

bem superior. Já no caso do petróleo B, o resíduo só perde ~10% e a quantidade de resinas para estabilização dos asfaltenos não é muito alterada. Pode-se supor pelos resultados obtidos de viscosidade que este petróleo apesar de ter um alto grau de pesados, não apresenta viscosidade muito alta. Possivelmente este fato pode ser explicado pela presença de uma maior quantidade de parafinas de alto peso molecular que permanecem no resíduo atmosférico após 320°C mas ao serem aquecidas se amolecem e não geram alta viscosidade.

Supondo-se a mesma metodologia para a busca de uma correlação para o petróleo B, os dados da Tabela 6.11 foram utilizados para a construção de um modelo linear, apresentado na Figura 6.5 com coeficiente de correlação igual a 0,8335.

Tabela 6.11- Exemplo de aumento de viscosidade em função do teor de asfalto para o petróleo B

Petróleo B a Temperatura de 60°C	
Média da Viscosidade Cinemática	Teor de Asfalto
23,055	1,86
59,4825	2,41
123,94	2,48

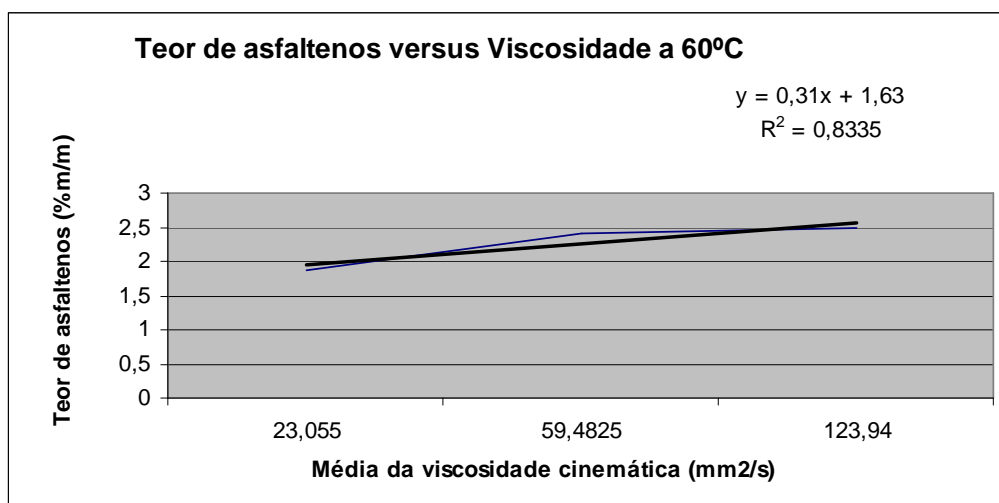


Figura 6.5 - Modelo de Correlação entre os Teores de asfalto e os Valores da Viscosidade obtidos para o petróleo B

Os resultados das análises de viscosidade, densidade e %API do petróleo C e seus resíduos de corte são apresentados nas Tabelas 6.12 a 6.14.

Tabela 6.12- Resultados de viscosidade, densidade e %API do petróleo C.

Petróleo C Cru (API 17,8)						
-	<u>Viscosidade dinâmica</u>	<u>Erro</u>	<u>Viscosidade cinemática</u>	<u>Erro</u>	<u>Densidade</u>	<u>Erro</u>
	eta (mPa.s)	%	ny (mm ² /s)	%	rho (g/cm ³)	%
20°C	950,51 ± 1,00	0,11	1007,55 ± 1,08	0,11	0,9434	0,00
40°C	211,22 ± 0,24	0,11	227,04 ± 0,24	0,40	0,9304	0,00
60°C	68,57 ± 0,09	0,13	74,74 ± 0,10	0,13	0,9175	0,00
80°C	29,17 ± 0,08	0,29	32,24 ± 0,09	0,29	0,9048	0,00

Tabela 6.13- Resultados de viscosidade, densidade e %API dos resíduos de corte a 260°C do petróleo C.

Petróleo C 260 (API 16,9)						
-	<u>Viscosidade dinâmica</u>	<u>Erro</u>	<u>Viscosidade cinemática</u>	<u>Erro</u>	<u>Densidade</u>	<u>Erro</u>
	eta (mPa.s)	%	ny (mm ² /s)	%	rho (g/cm ³)	%
40°C	324,99 ± 1,20	0,62	347,16 ± 2,08	0,60	0,9362	0,00
60°C	92,16 ± 9,55	10,36	105,20 ± 0,27	0,26	0,9236	0,00
80°C	36,68 ± 0,03	0,08	42,46 ± 0,27	0,08	0,9109	0,00
100°C	18,98 ± 0,60	3,14	21,12 ± 0,66	3,14	0,8985	0,00

Tabela 6.14- Resultados de viscosidade, densidade e %API dos resíduos de corte a 320°C do petróleo C.

Petróleo C 320 (API 15,7)						
-	<u>Viscosidade dinâmica</u>	<u>Erro</u>	<u>Viscosidade cinemática</u>	<u>Erro</u>	<u>Densidade</u>	<u>Erro</u>
	eta (mPa.s)	%	ny (mm ² /s)	%	rho (g/cm ³)	%
60°C	169,02 ± 3,11	1,84	181,45 ± 3,26	1,80	0,9316 ± 0,0004	0,05
80°C	62,07 ± 0,45	0,74	67,49 ± 0,49	0,73	0,9197 ± 0,0001	0,01
100°C	28,18 ± 0,01	0,01	31,56 ± 0,99	3,12	0,9074	0,01

Pode-se observar que os resultados das análises de viscosidade para o petróleo C apresentaram valores intermediários em relação aos petróleos A e B, mas com a mesma característica de redução com o aumento da temperatura (Figura 6.6).

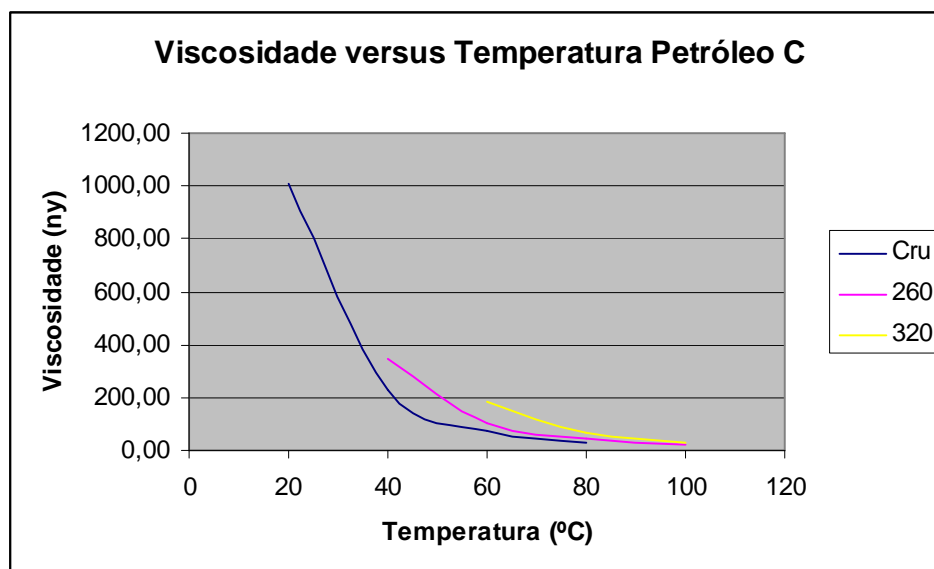


Figura 6.6 - Valores da Viscosidade em função das temperaturas do petróleo C.

O petróleo C apresentou o menor teor de asfaltenos, e perda de leves, em torno de 7%, a menor observada entre todos os petróleos. A mudança de ganho relativo de viscosidade com o aumento da temperatura de corte também foi a menor, mostrando que, a composição do óleo cru sofreu pouca alteração após tratamento de corte atmosférico (Tabela 6.15).

Tabela 6.15- Relação de Diferença de viscosidades cinemáticas dos petróleos.

Viscosidade Cinemática a 60°C									
Cortes	-	Petróleo A	Relação de aumento relativo	-	Petróleo B	Relação de aumento relativo	-	Petróleo C	Relação de aumento relativo
Cru		174,33	0		23,06	0		74,74	0
260		524,17	2,01		59,48	1,58		105,20	0,41
320		654,06	0,75		123,94	2,80		181,45	1,02

Supondo-se a mesma metodologia para a busca de uma correlação para o petróleo C, os dados da Tabela 6.16 foram utilizados para a construção de um modelo linear, apresentado na Figura 6.7 com coeficiente de correlação igual a 0,9996.

Tabela 6.16- Exemplo de aumento de viscosidade em função do teor de asfalteno para o petróleo C

Petróleo C a Temperatura de 60°C	
Média da Viscosidade Cinemática	Teor de Asfalteno
74,7365	1,46
105,2	1,61
181,445	1,75

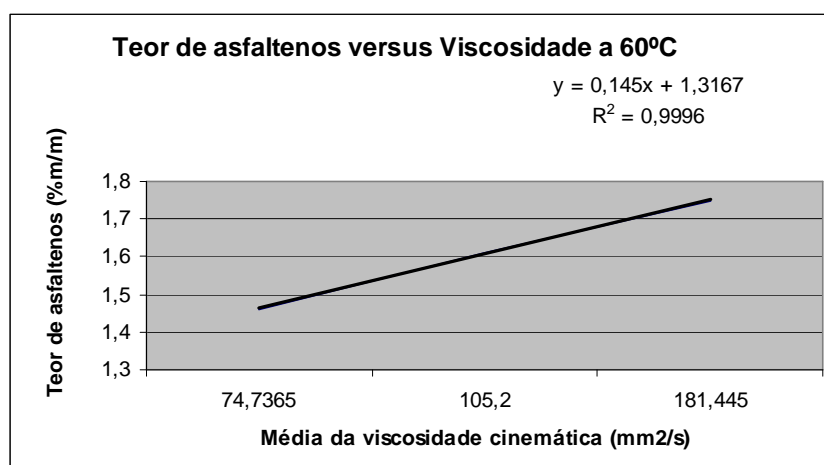


Figura 6.7 - Modelo de Correlação entre os Teores de asfalteno e os Valores da Viscosidade obtidos para o petróleo C

Neste caso, a particularidade deste petróleo, que envolveu a baixa perda de material nos resíduos de corte atmosférico, permitiu a descrição melhor ajustada de um modelo linear de correlação da viscosidade com o teor de asfalteno, de forma diferente dos outros petróleos estudados.

Como uma tentativa de exploração inicial do assunto, e mesmo sabendo das particularidades constitucionais tão distintas dos petróleos, uma correlação quadrática envolvendo todos os dados obtidos de teores de asfalteno e

viscosidade cinemática a 60°C foi desenvolvida e apresentou coeficiente de correlação de 0,87 (Figura 6.8).

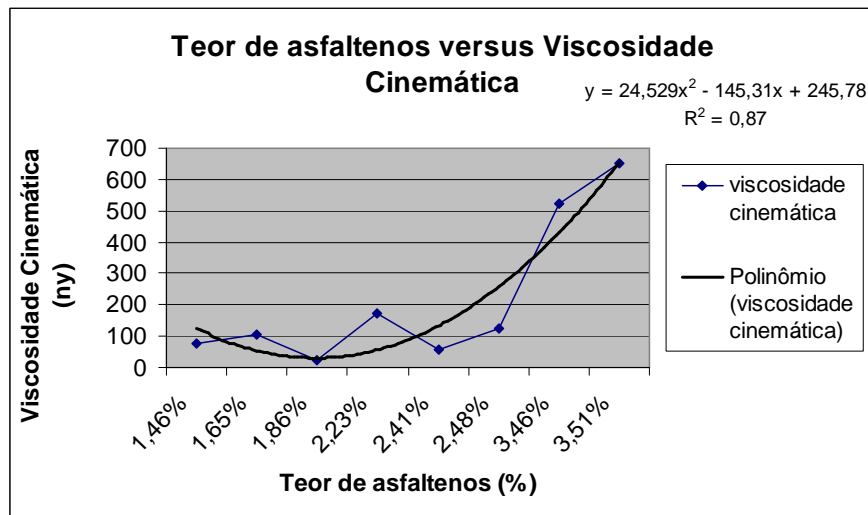


Figura 6.8 - Modelo de Correlação entre os Teores de asfalto e os Valores da Viscosidade obtidos para todos os petróleos A, B e C

Capítulo VI - Conclusões

As metodologias empregadas foram adequadas para a condução do trabalho proposto e confirmaram características teóricas esperadas com relação a submissão de tratamento de corte a petróleo cru.

Foram obtidas boas correlações de teor de asfalto e viscosidade de óleos para cada petróleo estudado, mesmo sabendo que com o número de informações utilizadas (3 pontos) fica mais fácil propor uma correlação plausível. É necessária a continuação deste trabalho com a inserção de novos pontos para uma avaliação mais concreta.

A proposta experimental de correlação entre petróleos de características tão distintas se apresentou promissora e merece investigações posteriores.

Capítulo VII - Referências Bibliográficas

ALVARADO, J. D. Propriedades físicas de frutas. IV: Difusividad y conductividad térmicaefectiva de pulpas. Latin American Applied Research, Ambato, v. 24, n.1, p.41- 47, 2001.

ALVEAL, CARMEN. Evolução da indústria de petróleo : A grande transformação. Apostila didática, mimeo. Rio de Janeiro: IE/UFRJ, 2003.

ALVEAL, CARMEN. Evolução da indústria do petróleo : Nascimento e desenvolvimento. Apostila didática, mimeo. Rio de Janeiro: IE/UFRJ, 2003.

ARAGÃO, P. M. Estimativa da contribuição do setor petróleo ao produto interno bruto brasileiro: 1955/2004.

BEGGS HD, ROBINSON JR. Estimating the viscosity of crude oil systems. J Pet Technol 1975;27:1140–1

BOBIO, P. A.; BOBIO, F. O. Química do processamento de alimentos, 2 ed. São Paulo: Varela, 1992. 146p.

CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L.; (1995). "Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins". Energy & Fuels, 9, 225-230;

CALEMMA, V.; RAUSA, R.; D'ANTONA, P.; MONTANARI, L.; (1998). "Characterization of Asphaltenes Molecular Structure". Energy & Fuels, 12 (2), pp. 422-428;

COSTA, N. P. R.; ROSSI, L. F. S., Transesterificação de óleo comestível usado para a produção de biodiesel e uso em transportes, **Revista Química Nova** v. 23(4), Curitiba – PR, 2000.

DUDA Y., LIRA-GALEANA C., (2006). “Thermodynamics of asphaltene structure and aggregation”. *Fluid Phase Equilibria* 241 , 257–267;

GARSHOL, T.A. Investigation of Asphaltene Precipitation Mechanisms on the Gyda Field. Project Work. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics. Norwegian University of Science and Technology, 2005.

GASPARETTO, C. A.; GEHRKE, T. Reologia, Campinas, 1995. 80p (Apostila).

OLIVEIRA, GEIZA ESPERANDIO, Comportamento de fases de parafinas, asfaltenos e ácidos naftênicos do petróleo e influência da presença de aditivos poliméricos Tese doutorado 2006

LOHRENZ J, Bray BG, Clark CR. Calculating viscosities of reservoir fluids from their composition. *J Pet Technol* 1964;16:1170–6.

LUO, PENG, GU, YONGAN. Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *ScienceDirect Fuel* 86 – 2007.

MACHADO, J. C. V, Reologia, viscosidade e escoamento, Petrobrás, SEREC/CENNOR, Rio de Janeiro, 1996. 89p.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo. Varela, 1998. 144 p.

POSSA, M. V.; POSSA, J. R. B. de L. Comportamento reológico de polpas de minério, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 37p. 2000. (Série Tecnologia Mineral, 77).

MERDRIGNAC I., ESPINAT D., (2007). “Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions:the State of the Art”. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 62, No. 1, pp. 7-32;

MILLER KA, MOORE RG, Ursenbach MG, Lareshen CJ, Mehta SA. Proposed air injection recovery of cold-produced heavy oil reservoirs. J Can Pet Technol 2002;41:40–9.

OBREGÓN VARA, R. M. “Hidrodinâmica do escoamento bifásico óleo pesado-água em tubo horizontal” Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2001.

QUEIROZ, A.J.; VIDAL, J.R.M.B.; GASPARETTO, C.A. Influência dos sólidos suspensos na reologia do suco de abacaxi, XIV Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos, Uberlândia, v. 1, p. 49-53, 1996.

RAO, M.A. Rheology of liquid foods – J. Texture Studies, v.8 (2), p.135-168. 1977.

RAO, M. A.; COOLEY, H. J.; VITALI, A. A. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. Food Technology, v.38, n.3, p.113-119, 1986.

ROVERI, J.R. Introdução básica a viscosidade e reologia - BRASEG, Rio de janeiro: SENAI/CETIQT, 1995, 9p. (Trabalho apresentado na Conferência Internacional Têxtil/confecção).

STORM DA, BARRESI RJ, DECANIO SJ. Colloidal nature of vacuum residue. Fuel 1991;70:779–82. **SIDDIQUI, M. N.** (2003). “Alkylation and oxidation Reactions of Arabian Asphaltenes”. Fuel 82, 1323-1329;

PENROSE, E.. The large international firm in developing countries : The international petroleum industry. London: George Allen and Unwin Ltda.,1968.

PINTO JUNIOR, H. Q. e FERNANDES, E. S. L. O mercado internacional do petróleo e o comportamento dos preços . Nota técnica nº 02/98. Agência Nacional do Petróleo, mimeo. Julho de 1998.

SATYA S., ROEHNER R. M., DEO M. D., HANSON F. V., (2007) “Estimation of Properties of Crude Oil Residual Fractions Using Chemometrics”, *Energy & Fuels*, 21, 998-1005;

SILVA, S.M.C., (2003). “Estudo Experimental do Tamanho de Asfaltenos Dispersos em Meios Solventes e Petróleo”, 123 p. Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro;

SPEIGHT, J. G.; LONG R.B.; TROWBRIDGE, T.O., (1984). “Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstock’s” *Fuels*, 63, 616-621;

SPEIGHT, J. G., (1992) “Molecular Models for Petroleum Asphaltenes and Implications for Processing”. Kentucky University e U.S. DOE EAST, oil Shale Symposium Proceedings, 177;

SPEIGHT, J. G.; LONG R.B., (1995). “The concept of asphaltene revisited” AICHE: Spring National Meeting Preprint, 78a;

SPEIGHT, J. G; YEN, T.F.; CHINLIGARIAN, G.V., (1994). “Chemical and Physical Studies of Petroleum Asphaltenes”. *Asphaltenes and Asphalts. Developments in Petroleum Science*, v. 40, p. 7-61, Elsevier Science, Amsterdam;

SPEIGHT, J. G.; ANDERSEN, S. I., (1999) “Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation”. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22, 53-66;

SPEIGHT, J. G., (1999 a) “The Chemistry and Technology of Petroleum. New York. 3rd Edition, Marcel Dekker;

SPEIGHT, J. G.; (1999 b). “The Chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations”. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22, 3-15;

SPEIGHT, J. G.; (2001). “Handbook of Petroleum Analysis.” John Wiley & Sons, Laramie, Wyoming;

THOMAS, J.E. (ORGANIZADOR), (2001). “Fundamentos de engenharia de petróleo”. – Rio de Janeiro: Editora Interciência: PETROBRAS;

Sites acessados:

<http://silviaguimaraes.info/blog/2010/04/09/a-historia-do-petroleo-no-brasil/> -
acessado em 05/08/2011

<http://www.petrobras.com.br> – acessado em 05/08/2011

<http://www.anp.gov.br>– acessado em 01/08/2011

<http://www.tnppetroleo.com.br>– acessado em 05/08/2011