

ANÁLISE DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO POR TERMOGRAVIMETRIA

A SAMPLE ANALYSIS OF OIL BY THERMOGRAVIMETRY

MARCÍLIO PELICANO RIBEIRO

Universidade Potiguar, Escola de Engenharias e Ciências Exatas.
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Petróleo, Laboratório de Catálise e Petroquímica.
Email: marcelio.pelicano@unp.br

EDJANE FABIULA BURITI DA SILVA

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Laboratório de
Catálise e Petroquímica.
Email: edjanefabiula@hotmail.com

ANTONIO SOUZA DE ARAUJO

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Laboratório de
Catálise e Petroquímica.
Email: araujo.ufrn@gmail.com

RESUMO

A análise termogravimétrica foi utilizada para estudar o comportamento de quatro amostras de diferentes tipos de petróleos brasileiros e os resultados comparados com dados de caracterização já conhecidos desses óleos. Foram observadas as regiões de perdas de massa encontradas na literatura: a primeira, chamada de região de destilação que ocorre da temperatura ambiente até em torno de 400°C; a segunda, região de craqueamento, que aparece entre 400 e 600°C.

Palavras-chave: Termogravimetria. Destilação. Craqueamento. Análise térmica.

ABSTRACT

Thermogravimetric analysis was used to study the conditions of four samples of different Brazilian oils and the results compared with known characterization data of these oils. There were observed two mass losses regions in the literature: the first, called distillation zone, which occurs from the neutral temperature until around 400 °C; and the second, in the cracking region, which appears between 400 and 600 °C.

Keywords: *Thermogravimetry. Distillation. Cracking. Thermal analysis.*

1 INTRODUÇÃO

Segundo o International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC), Análise Térmica significa a “análise da mudança da propriedade de uma amostra, a qual é relacionada à alteração controlada da temperatura” (BROWN, 2001), ou seja, um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLOTO, 1987).

Uma das técnicas de análise térmica mais utilizada é a termogravimetria, onde medições das mudanças da massa da amostra em função da temperatura são realizadas utilizando uma termobalança ou analisador termogravimétrico. Termobalança é uma combinação de microbalança eletrônica, forno, programador de temperatura e computador de controle. Esse conjunto permite que a amostra seja simultaneamente pesada e aquecida (ou resfriada) de forma controlada, ao mesmo tempo em que os dados de massa, tempo e temperatura são capturados. A balança deve estar em um sistema fechado de forma que o ambiente e a pressão ao redor da amostra possam ser controlados (BROWN, 2001). Na termogravimetria (TG), o parâmetro a ser medido é a massa, enquanto que na termogravimetria derivativa (DTG), mede-se a variação da massa, ambos em função do tempo ou da temperatura.

Durante as últimas décadas, a análise térmica tem sido utilizada para o estudo e caracterização do petróleo e seus derivados. Para petróleos crus, as técnicas são normalmente empregadas para avaliar sua pirólise e combustão. Pirólise é uma técnica de caracterização de determinado material, na ausência de oxigênio, pelas reações de degradação químicas induzidas por energia térmica. A termogravimetria auxilia o estudo do efeito da composição do óleo e cinética de degradação. Os resultados são correlacionados com as propriedades físico-químicas e outras técnicas de caracterização.

Kök (1993) caracterizou a pirólise como as propriedades de combustão e o estudo cinético de dois óleos crus pesados de campos da Turquia, com °API de 18.7 e 12.9. Durante a pirólise, quando o óleo cru estava aquecido em uma atmosfera de nitrogênio, dois mecanismos diferentes que causam perda de massa foram observados. A primeira região, entre a temperatura ambiente e 400°C onde ocorre a destilação. E uma segunda região, entre 400 e 800°C, envolvendo craqueamento térmico e visbreaking, processo não-catalítico que reduz a viscosidade do óleo por aquecimento e produz hidrocarbonetos leves.

Na primeira região, a perda de massa é principalmente atribuída à destilação, onde os hidrocarbonetos leves e médios se vaporizam devido ao aquecimento. Foi observado

que uma relação aproximada pode ser feita entre a quantidade de perda de massa inicial e a proporção de hidrocarbonetos saturados no petróleo.

Nas reações de pirólise, conforme a temperatura vai aumentando, começam a ocorrer reações químicas como craqueamento e visbreaking. Nesta região, se inicia a recuperação de asfaltenos e a formação de coque quando essa recuperação chega a um valor máximo. Nessa região de craqueamento, as ligações C-C, C-H e C-heteroátomo são quebradas, produzindo radicais livres e reativos. Esses radicais podem não só continuar seu próprio craqueamento, como também contribuir na separação de materiais de carbono, com baixa relação H/C (KOK, 1993). Foi observado que a quantidade de material consumido nessa região está diretamente relacionada com a quantidade de resinas mensuradas na caracterização, porém não foi possível realizar uma boa relação entre o material consumido e a quantidade de asfaltenos

Kök e Karacan (1998) estudaram a pirólise e o comportamento cinético de seis diferentes óleos crus através de termogravimetria. Na pirólise, foram observadas as mesmas duas regiões do trabalho anterior: a primeira entre a temperatura ambiente e 400°C, onde ocorre a destilação das frações de menor peso molecular e a segunda, entre 400 e 600°C, onde se observa o visbreaking e o craqueamento térmico.

Além disso, a quantidade de saturados existente no petróleo foi relacionada com a perda de massa nas duas regiões, sendo que as amostras com maior quantidade de saturados perdeu mais massa na primeira região: a de destilação (KOK; KARACAN, 1998).

Assim, neste trabalho serão utilizadas amostras de petróleos brasileiros para a observação das duas regiões, encontradas durante a pirólise, além da comparação de outros dados previamente fornecidos de caracterização dos óleos, com as análises termogravimétricas obtidas.

2 METODOLOGIA

As amostras

As amostras analisadas foram fornecidas pela Petrobrás e compreendem quatro tipos diferentes de petróleos, chamadas de PETA, PETB, PETC, PETD. Elas foram analisadas na ordem crescente do seu °API (informado previamente).

Foi também fornecida pela Petrobrás a caracterização de cada petróleo por métodos convencionais, sendo de fundamental importância para a análise dos resultados experimentais. Dentre as informações recebidas, a Tabela 1 mostra o grau API, tipos de hidrocarbonetos que constituem as amostras, fator de caracterização, resíduo de carbono micro, entre outros.

Tabela 1 - Caracterização geral dos petróleos.

	PETA	PETB	PETC	PETD
DENSIDADE (°API)	11,0	15,4	25,2	32,7
Densidade relativa (a 20/4 °C)	0,9889	0,9592	0,8996	0,8579
Resíduo de carbono micro (% m/m)	14,0	9,7	5,3	3,2
Fator de caracterização	11,5	11,7	11,8	12,1
Hidrocarbonetos (% m/m) saturados	39,50	41,20	48,30	72,10
aromáticos	27,50	26,30	31,00	16,00
resina	21,90	28,70	18,79	11,10
asfaltenos	11,10	3,84	1,91	0,85
Água e sedimentos (% v/v)	14,0	< 0,05	< 0,05	< 0,05

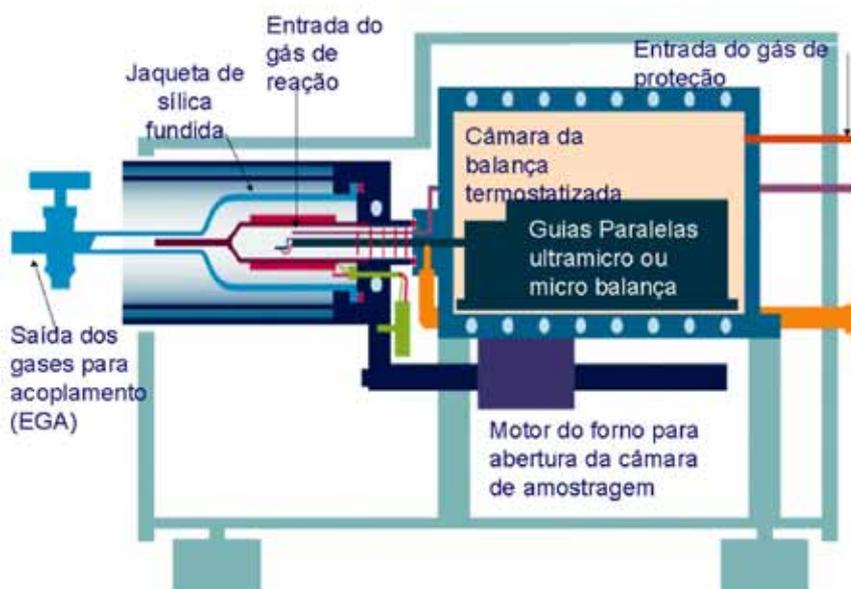
Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG).

A análise termogravimétrica se deu em uma termobalança TGA/SDTA 851 – Mettler Toledo. Conforme o esquema da Figura 1, amostras com massas de aproximadamente 30 mg foram colocadas num cadinho de alumina de 900 µL. O gás de arraste escolhido para a pirólise foi o hélio, a uma vazão controlada de 15 mL/min.

O método de análise consistiu em submeter cada tipo de petróleo a uma razão de aquecimento não isotérmica de 20°C/min, da temperatura ambiente até 900°C. No final de cada corrida, o fluxo de gás de arraste continuava por mais cinco minutos, enquanto a balança resfriava, para arrastar impurezas existentes no forno.

Os dados de DTG foram obtidos pelo próprio software do equipamento e calculados através da razão de perda de massa em relação à variação da temperatura.

Figura 1 - Desenho esquemático de uma termobalança.



3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo consistiu em estabelecer relações e conclusões entre os resultados encontrados na caracterização dos petróleos fornecida pela Petrobrás, com a análise térmica.

Plotados os gráficos de TG e DTG que representam o comportamento geral das amostras, pode-se perceber nas curvas de TG, Figura 2, que elas possuem picos de perda de massa que praticamente coincidem com a ordem do °API, sendo que o petróleo mais leve (maior °API) apresenta perdas de massa maiores do que os pe-

tróleos mais pesados num primeiro momento da degradação, em uma região chamada de região de destilação que vai da temperatura ambiente até em torno de 388°C.

A segunda região, denominada de região de craqueamento e visbreaking, ocorre entre 388 e 527°C. Após 527°C as perdas de massa, permanecem em valores muito baixos até 900°C, onde termina a pirólise e os resíduos formados foram medidos.

Analisando o gráfico da DTG, Figura 3, pode-se perceber bem essas duas regiões, destilação e craqueamento, como sendo os dois principais eventos de perda de massa.

Figura 2 -TG das amostras de petróleo.

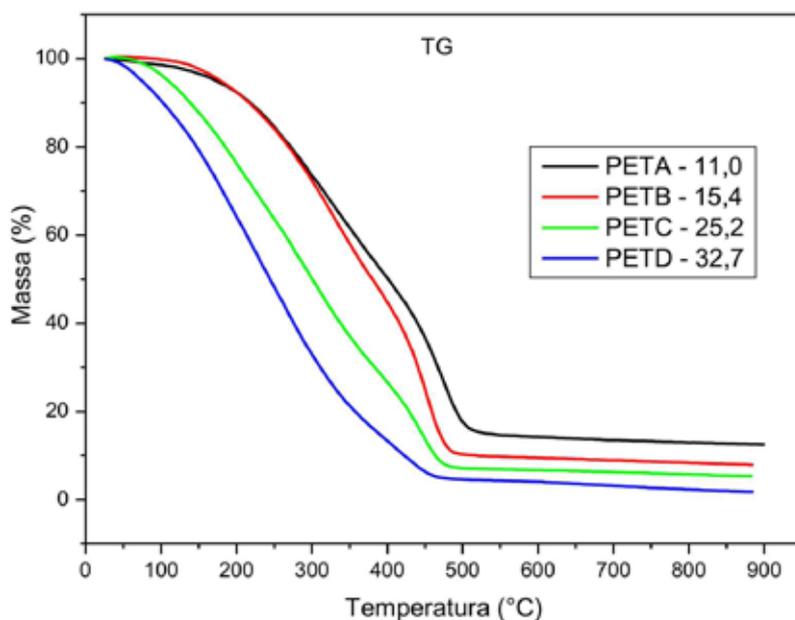


Figura 3- DTG das amostras de petróleo

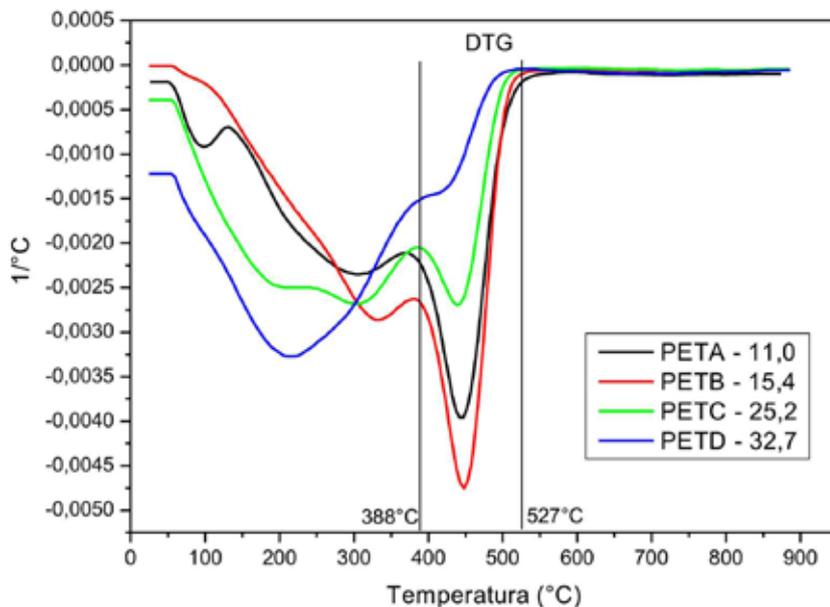


Tabela 2 - Perda de massa por região das quatro amostras a 20°C/min.

Amostra	1ª Região 30 - 388°C (%)	2ª Região 388 - 527°C (%)	527 - 900°C (%)	Resíduo a 900°C (%)
PETA	47,1	37,8	2,5	12,6
PETB	52,1	38,0	2,0	7,9
PETC	71,0	22,0	1,7	5,3
PETD	85,0	10,6	2,6	1,8

Comparando os dados obtidos nos gráficos TG/DTG e na Tabela 2 com os dados de caracterização informados na Tabela 1 da metodologia experimental, podem-se observar correlações diretas entre:

- O percentual de asfaltenos e o resíduo formado a 900 °C;
- O percentual de saturados e a perda de massa na região de destilação;
- O °API e a perda de massa na região de destilação;
- O percentual de resinas e a perda de massa na região de craqueamento;

Além disso, a massa da amostra a 600°C foi comparada com o resíduo de carbono micro, sendo observada uma relação muito próxima, como mostra a Tabela 3:

Tabela 3 - Relação entre a massa a 600°C e o resíduo de carbono

	Massa a 600°C (%)	Resíduo de carbono (%)
PETA	14,20	14,0
PETB	9,5	9,7
PETC	6,7	5,3
PETD	4,0	3,2

REFERÊNCIAS

- BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. 2. ed. Dordrecht: KluwerAcademicPublishers, 2001.
- GIOLITO, I. **Apostila de métodos termoanalíticos**. São Paulo: IQ/USP, 1987, V. 1 e 2.
- KOK, M. V. Use of thermal equipment to evaluate crude oils. **ThermochimicaActa**, v. 214, p. 315-324, 1993.
- KOK, M. V.; KARACAN, O. Pyrolysis analysis and kinetics of crude oil, **Journal of Thermal Analysis**, v. 52, p. 781-8, 1998.

4 CONCLUSÕES

Na análise por TG e DTG, as curvas de degradação térmica apresentaram picos de perda de massa diretamente proporcionais ao °API e foram observadas as duas regiões de perda de massa descritas na literatura, a região de destilação e a de craqueamento. A porcentagem dos tipos de hidrocarbonetos em cada amostra pode ser relacionada com essas regiões de perda de massa.

Os resíduos formados a 600°C são comparáveis com boa concordância ao valor de resíduo de carbono micro, uma técnica de caracterização utilizada atualmente, que aquece o petróleo até 550°C e mede o resíduo formado.

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho foi realizado através de uma parceria entre o Laboratório de catálise e Petroquímica da UFRN (LCP) e o Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES).