



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

LEONARDO HENRIQUE GOMES

**ESTUDO DO PETRÓLEO E SUAS PRINCIPAIS TÉCNICAS
ANALÍTICAS**

**Assis/SP
2013**

LEONARDO HENRIQUE GOMES

**ESTUDO DO PETRÓLEO E SUAS PRINCIPAIS TÉCNICAS
ANALÍTICAS**

Trabalho de conclusão de Curso Apresentado ao
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis,
como requisito do Curso de Graduação.

Orientador: Prof^a Dr^a Silvia Maria Batista de Souza

Área de Concentração: Química

**Assis/SP
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA

GOMES, Leonardo Henrique

Estudo do Petróleo e suas Principais Técnicas Analíticas / Leonardo Henrique Gomes. Fundação Educacional do Município de Assis – SP – FEMA – Assis, 2013.

55p.

Orientador: Dr^a Silvia Maria Batista de Souza.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1. Petróleo. 2. Propriedades. 3. Análises.

CDD: 660

Biblioteca da FEMA

ESTUDO DO PETRÓLEO E SUAS PRINCIPAIS TÉCNICAS ANALÍTICAS

LEONARDO HENRIQUE GOMES

Trabalho de conclusão de Curso
apresentando ao Instituto Municipal de
Ensino Superior de Assis, como requisito do
Curso de Graduação, analisado pela
seguinte comissão examinadora:

Orientador: Prof^a Dr^a Silvia Maria Batista de Souza

Examinador: Prof^a Dr^a Mary Leiva de Faria

Assis

2013

DEDICATÓRIA

Ao meu pai e à minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida e saúde que me tem concedido.

Agradeço aos meus pais Pedro e Luciane, que sempre me ensinaram, incentivaram e deram discernimento e aos meus irmãos Pedro e Gabriel pelo apoio em minhas escolhas.

Agradeço à Prof^a Dr^a Silvia Maria Batista de Souza, minha orientadora, com quem tive a imensa satisfação de desenvolver o presente trabalho e que sempre esteve pronta a me ajudar.

Agradeço aos professores de Química da Fema, em especial a Prof^a Dr^a Mary Leiva de Faria e ao Prof^o MS Nilson José dos Santos por terem me ajudado no decorrer destes longos e construtivos anos.

Agradeço à minha namorada Rosana, por estar sempre presente nos momentos necessários e por todo apoio e incentivo.

Agradeço à todos os amigos, que estiveram comigo durante esses anos.

Agradeço àquelas pessoas que nunca deixaram de acreditar.

Procure compreender as dificuldades do próximo. Não conserve ressentimentos. Desculpe ofensas, sejam quais sejam, colocando os assuntos desagradáveis no esquecimento. Trabalhe quanto puder, tornando-se útil quanto possível. Mobilize o tempo de que disponha no serviço aos Semelhantes. Adote a simplicidade por clima de Paz. Continue aprendendo sempre. Esqueça você mesmo, criando alegria para os outros. Viva em Paz com a própria consciência e deixe que os Companheiros vivam a existência deles próprios. Cultive a paciência sem ansiedade e, procedendo com os Semelhantes, como estima que com você procedam, estará sempre no caminho da verdadeira Felicidade.

Pelo espírito de André Luiz

RESUMO

O petróleo é caracterizado por suas propriedades físico-químicas. No entanto, devido à complexidade tanto em relação a sua composição quanto em relação ao elevado peso molecular dos compostos orgânicos que o compõem, a análise do petróleo apresenta algumas dificuldades principalmente no que diz respeito à separação e a dificuldade de identificação de seus componentes.

Foi formado a milhares de anos, quando pequenos animais e vegetais marinhos foram soterrados e submetidos à ação de microrganismos, do calor e de pressões elevadas ao longo do tempo. Onde, em seu estado natural é sempre uma mistura complexa de diversos tipos de hidrocarbonetos contendo também proporções menores de contaminantes (enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais).

Tendo como objetivo, citar algumas das principais análises de caracterização do petróleo junto a suas técnicas analíticas onde através dessas obtêm-se os parâmetros básicos necessários para determinar as características do fluido e sua qualidade.

Nesse contexto, a etapa de refino é o coração da indústria de petróleo, pois sem a separação em seus diversos componentes, o petróleo em si, possui pouco ou nenhum valor prático e comercial.

Portanto, o estudo e a metodologia experimental vão depender da procedência das amostras de petróleo e os equipamentos utilizados nas análises de laboratório e a técnica analítica pode esta ser única ou em conjunto.

Palavras-chave: Petróleo; Propriedades; Análises.

ABSTRACT

The oil is characterized by its physicochemical properties. However, due to the complexity both in terms of its composition as compared to higher molecular weight organic compounds that comprise the analysis of petroleum mainly presents some difficulties with regard to the separation and the difficulty of identification of its components.

Was formed thousands of years ago, when small marine animals and plants were buried and subjected to the action of microorganisms , heat and high pressures over time . Where , in its natural state is always a complex mixture of various types of hydrocarbons also containing smaller proportions of contaminants (sulfur , nitrogen , oxygen and metals) .

Aiming to cite some of the main analyzes to characterize oil along their analytical techniques which are obtained through these basic parameters necessary to determine the characteristics of the fluid and its quality .

In this context, the refining step is the heart of the oil industry , because without separation into its various components, the oil itself , has little or no practical value and commercial .

Therefore, the study and the experimental methodology will depend on the origin of oil samples and equipment used in laboratory analyzes and analytical technique that can be single or together.

Keywords : Oil, properties; analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Camadas geológicas até encontrar petróleo.....	17
Figura 2 – Hidrocarbonetos.....	18
Figura 3 – Compostos sulfurados.....	21
Figura 4 – Compostos nitrogenados.....	22
Figura 5 – Reações químicas do equilíbrio da H_2O/CO_2	23
Figura 6 – Reações do nitrogênio com o oxigênio.....	23
Figura 7 – Reação do dióxido de nitrogênio com água.....	24
Figura 8 – Reação do dióxido de enxofre reagindo com água.....	24
Figura 9 – Dióxido de enxofre sofrendo oxidação.....	24
Figura 10 – Compostos oxigenados.....	25
Figura 11 – Resinas e asfaltenos.....	26
Figura 12 – Torre de destilação.....	27
Figura 13 – Ácidos naftênicos.....	33
Figura 14 – Espectro de Infravermelho.....	38
Figura 15 – Espectro de Massa.....	40
Figura 16 – Cromatógrafo Líquido de alta eficiência.....	42
Figura 17 – Cromatógrafo Gasoso.....	43
Figura 18 – Potenciômetro.....	44
Figura 19 – Densímetro.....	45
Figura 20 – Estrutura da Gasolina.....	47
Figura 21 – Teste da Proveta.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise elementar do óleo.....	17
Tabela 2 – Classificação do petróleo função propriedades.....	19
Tabela 3 – Derivados de petróleo e faixas típicas de corte.....	28
Tabela 4 – Classificação do petróleo.....	32

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1 A ORIGEM DO PETRÓLEO.....	16
2.2 CONSTITUIÇÃO DO PETRÓLEO.....	17
2.2.1 Hidrocarbonetos.....	18
2.2.2 Outros constituintes orgânicos.....	21
2.2.2.1 Compostos Sulfurados.....	21
2.2.2.2 Compostos Nitrogenados.....	22
2.2.2.3 Compostos Oxigenados.....	25
2.2.2.4 Resinas e Asfaltenos.....	25
2.2.2.5 Compostos Metálicos.....	26
3. CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO.....	27
4. PRINCIPAIS ANÁLISES DO PETRÓLEO.....	30
4.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO.....	30
4.1.1 Densidade (GRAU API).....	31
4.1.2 Viscosidade.....	32
4.1.3 Número de Acidez Total (NAT).....	32
4.1.4 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC).....	33
4.1.5 Ponto de Fluidez	34
4.1.6 Ponto de Inflamação.....	34
4.1.7 Solubilidade.....	34
4.1.8 Tensão Superficial.....	35
5. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	36

5.1 ESPECTROMETRIA DO INFRAVERMELHO.....	36
5.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	38
5.3 CROMATOGRAFIA.....	41
5.3.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficácia.....	41
5.3.2 Cromatografia Gasosa.....	42
5.4 POTENCIOMETRIA.....	43
5.5 MÉTODO DO DENSÍMETRO.....	44
6. APLICAÇÃO DO TEMA NA LICENCIATURA.....	46
6.1 ESCOLHA DO TEMA PARA APLICAÇÃO EM SALA DE AULA.....	46
6.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	47
6.3 PROCEDIMENTOS.....	48
6.4 FINALIDADES DO EXPERIMENTO DENTRO DA SALA DE AULA....	49
7. CONCLUSÃO.....	50
REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

A palavra petróleo origina-se do latim *pedra* (pedra) e *oleum* (oleo). No estado líquido é uma substância oleosa, com cheiro característico, com cor variando entre o negro e o castanho-claro, com densidade menor que a da água e inflamável. É uma mistura complexa de compostos formados em sua maioria por átomos de carbono e hidrogênio, conhecidos como hidrocarbonetos e outros átomos como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro e cobre. Os hidrocarbonetos vão desde moléculas bem simples, com poucos átomos, até moléculas complexas de alto peso molecular (CARDOSO, 2004).

O petróleo, em seu estado bruto, apresenta pouca ou nenhuma utilidade. Para que dele se obtenham benefícios, é necessário realizar diversas etapas de processamento, que consistirão na separação, conversão e tratamento de suas frações.

A matéria-prima que origina toda esta importante indústria é um recurso natural não renovável. Estas reservas estão distribuídas, em quantidade e qualidade, de forma desigual no planeta, o que origina grandes diferenças na estrutura de custos de produção entre as firmas e mercados. É esta especificidade, única entre as atividades econômicas modernas, que condiciona as possibilidades de geração de altas rendas diferenciais e vantagens competitivas na indústria petrolífera em todos os seus segmentos, desde a exploração e produção até a distribuição e comercialização (THOMAS, 2004)

A cadeia produtiva da indústria do petróleo envolve atividades intensivas em capital, que vão desde a exploração e produção das jazidas petrolíferas até a comercialização dos derivados.

A indústria petrolífera é um segmento estratégico da economia, relacionando-se com diversos outros setores. No cotidiano das pessoas, os derivados de petróleo participam de maneira intensa, como em combustíveis, fibras e utensílios (GUIMARAES e PINTO, 2007).

O petróleo é caracterizado por suas propriedades físico-químicas. No entanto, devido à complexidade tanto em relação a sua composição quanto em relação ao elevado peso molecular dos compostos orgânicos que o compõem, a análise do petróleo apresenta algumas dificuldades principalmente no que diz respeito à separação e a dificuldade de identificação de seus componentes (BUENO, 2004; PANTOJA, 2006).

Quando o petróleo passa pelo processo de refino, esse gera muitos produtos, conhecidos como derivados de petróleo. Por exemplo, gasolina automotiva, querosene de aviação, óleo diesel, gás liquefeito de petróleo entre outros. Cada derivado apresenta diferentes aplicações, especificações e requisitos de qualidade (FELTRE, 2004)

Esse trabalho tem como objetivo, citar algumas das principais análises de caracterização do petróleo junto a suas técnicas analíticas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A ORIGEM DO PETRÓLEO

O petróleo tem origem a partir da matéria orgânica depositada junto com os sedimentos. A matéria orgânica marinha é basicamente originada de micro-organismos e algas que formam o fitoplâncton e não pode sofrer processo de oxidação. A necessidade de condições não oxidantes pressupõe um ambiente de deposição composto de sedimentos de baixa permeabilidade, inibidor da ação da água circulante em seu interior. A interação dos fatores-matéria orgânica, sedimento e condições termoquímicas apropriadas - é fundamental para o início da cadeia de processos que leva à formação do petróleo. A partir do momento em que as matérias orgânicas são depositadas no ambiente elas sofrem reações químicas que contribuem para que elas sejam transformadas em hidrogênio e carbono, sendo que esses dois componentes químicos estão presentes na molécula do petróleo (CARDOSO, 2004). A matéria orgânica proveniente de vegetais superiores também pode dar origem ao petróleo, todavia sua preservação torna-se mais difícil em função do meio oxidante onde vivem. Então, os geólogos acreditam que o petróleo é formado por substâncias orgânicas, ou seja, é formado por restos de animais que entraram em decomposição a milhares de anos na natureza (THOMAS, 2004).

A figura abaixo ilustra as camadas geológicas até encontrar o petróleo.

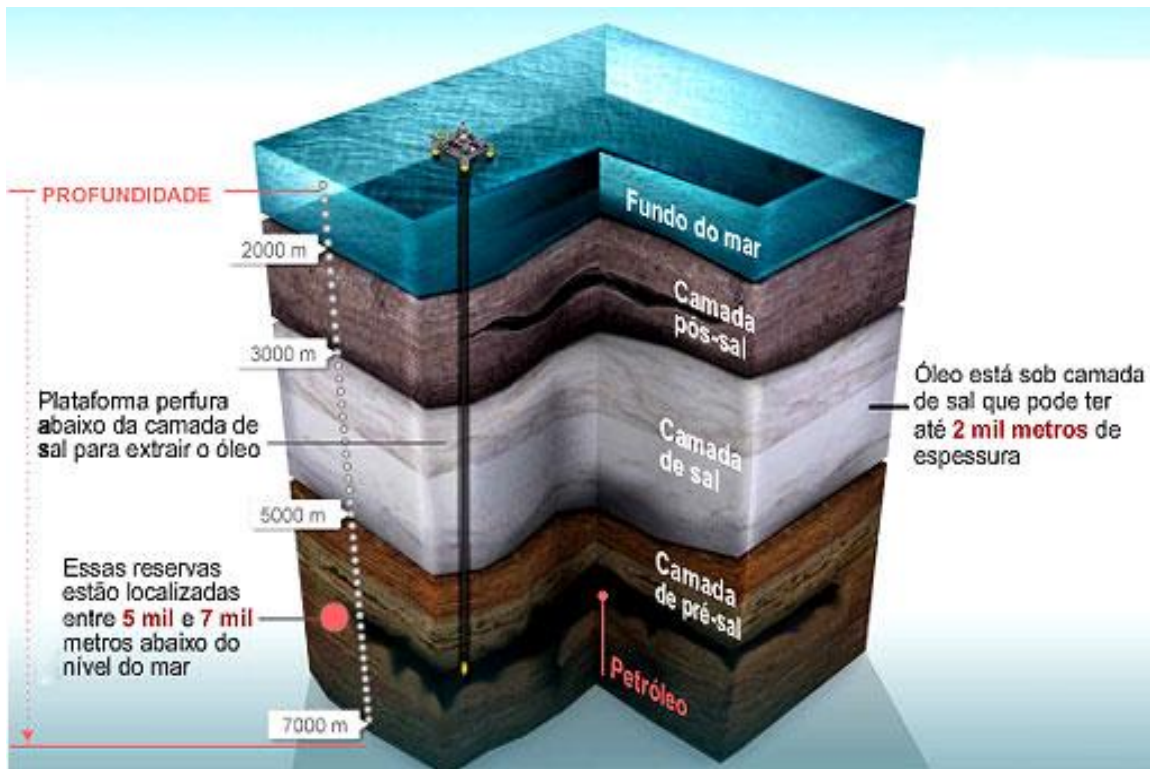


Figura 1 – Camadas geológicas até encontrar o petróleo (In: wikigeo, 2013).

2.2 CONSTITUIÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo é constituído de uma mistura complexa de diversos compostos químicos, como mostra a tabela 1.

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 2,0
METAIS (Fe, Ni, V, etc.).	Até 0,30

Tabela 1 - Análise Elementar do Óleo Cru Típico (In: Adaptado de Petrobrás, 2013).

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio, onde metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (FELTRE, 2004; THOMAS, 2004).

2.2.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo, de acordo com a sua estrutura, são classificados em saturados, insaturados e aromáticos, conforme mostrado na figura abaixo. Os hidrocarbonetos saturados (alcanos ou parafínicos) apresentam átomos de carbono que são unidos por ligações simples ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituído de cadeias lineares parafínicos normais, podem ser ramificados (iso-parafínicos) ou cíclicos (naftênicos). Os hidrocarbonetos insaturados (olefinas) apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono, enquanto que os hidrocarbonetos aromáticos (arenos) apresentam um anel de benzeno em sua estrutura (GUIMARAES e PINTO, 2007; THOMAS, 2004; SZKLO, 2005).

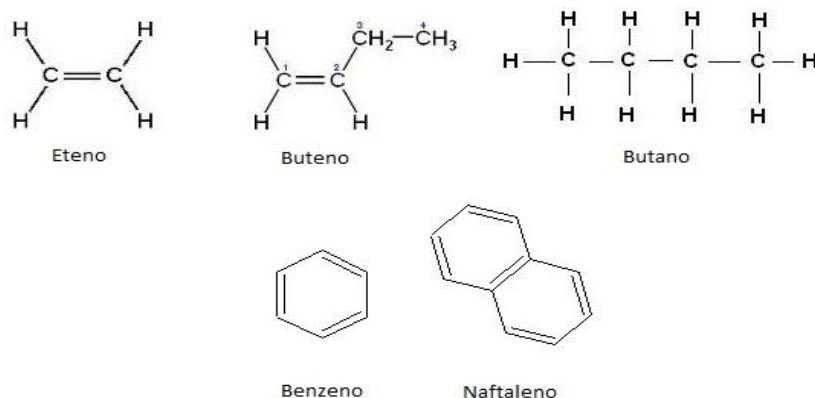


Figura 2 – Hidrocarbonetos – Insaturados, Saturado e Aromáticos (In: infoescola, 2013).

- **Aromáticos:** hidrocarbonetos de cadeia benzênica que estão presentes em praticamente em todos os tipos de petróleo, embora em pequenas quantidades na maioria deles. São os que apresentam maior toxicidade e biodegradação lenta e estão associados a efeitos crônicos e carcinogênicos.

Os hidrocarbonetos com dois ou mais anéis aromáticos são denominados de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Constituem os principais produtos da combustão incompleta da matéria orgânica, sendo potencialmente perigosos e amplamente distribuídos pelo meio ambiente na forma de misturas complexas (CARDOSO, 2004).

- **Alcanos:** hidrocarbonetos de cadeias simples e ramificadas. Compreendem a maior fração da maioria dos petróleos. São incolores, relativamente inodoros e pouco reativos. A toxicidade geralmente é baixa e são facilmente biodegradados.

- **Alcenos:** hidrocarbonetos de cadeia aberta, similar aos alcanos diferindo apenas pela presença de ligação dupla entre os átomos de carbono. Geralmente estão ausentes ou aparecem em pequenas quantidades no petróleo, mas são abundantes em produtos de refino como a gasolina.

- **Cicloalcanos:** hidrocarbonetos de cadeias fechadas e saturadas. Compreendem a segunda maior fração da maioria dos petróleos. A toxicidade é variável de acordo com a estrutura molecular e são resistentes à biodegradação (CETESB, 2004; STOCKER E SEAGER, 1981).

Os diferentes tipos de petróleo possuem, essencialmente, os mesmos hidrocarbonetos, mas em proporções que variam consideravelmente. Estas diferenças na composição influenciam nas propriedades físicas dos diversos tipos de petróleo cru, como por exemplo, a coloração variando desde quase transparente até negro; o odor de quase inodoro até o forte cheiro de enxofre (THOMAS, 2004).

O petróleo cru tem poucas aplicações. Com o refino obtêm-se diversas frações úteis que continuam sendo misturas de hidrocarbonetos, mas com menos componentes que o petróleo cru original. Algumas etapas do refino podem modificar a estrutura dos hidrocarbonetos tornando, por exemplo, um hidrocarboneto saturado em insaturado (ANP, 2003; SZKLO, 2005).

A tabela abaixo mostra a classificação do petróleo em função de suas principais propriedades.

TIPO	PRINCIPAIS PROPRIEDADES
<p>TIPO I – Produtos refinados muito leves</p> <ul style="list-style-type: none"> • Gasolina • Nafta • Solventes 	<ul style="list-style-type: none"> • Muito volátil e altamente inflamável • Elevadas taxas de evaporação • Baixa viscosidade • Peso específico menor que 0,80 – 0,85 • Toxicidade aguda elevada para a biota
<p>TIPO II – Produtos semelhantes ao diesel e petróleos brutos leves</p> <ul style="list-style-type: none"> • Óleo combustível • Querosene • Combustível marítimo • Petróleo bruto 	<ul style="list-style-type: none"> • Moderadamente volátil • Evaporação das frações leves • Peso específico de 0,80 - 0,85 • Toxicidade aguda moderada a elevada para a biota
<p>TIPO III – Hidrocarbonetos médios e produtos intermediários</p> <ul style="list-style-type: none"> • Petróleo bruto • Petróleo bruto • Óleos combustíveis intermediários • Óleo de lubrificação 	<ul style="list-style-type: none"> • Moderadamente volátil • Evaporação até 1 /3 do volume derramado • Viscosidade moderada a elevada • Peso específico de 0,85 - 0,95 • Toxicidade aguda variável para a biota • Podem formar emulsões estáveis
<p>TIPO IV – Petróleos brutos pesados e produtos residuais</p> <p style="text-align: center;">Petróleo bruto</p> <p style="text-align: center;">Óleo combustível nº 6</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ligeiramente volátil • Evaporação de uma pequena parcela do volume derramado • Muito viscosos a semi-sólidos; podem tornar-se menos viscosos quando aquecidos pela luz solar • Peso específico de 0,95 - 1,00 • Baixa toxicidade aguda relativamente

Tabela 2 – Classificação do petróleo em função de suas propriedades (In: Petrobrás, 2013).

2.2.2 Outros Constituintes Orgânicos

No petróleo pode-se encontrar outros compostos orgânicos. Estes constituintes são compostos que contêm hetero-átomos, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Eles podem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (FARAH, 2002).

2.2.2.1 Compostos Sulfurados

Existem compostos sulfurados como mercaptanos, sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, conforme mostrado na figura abaixo. Eles são indesejáveis, pois aumentam a polaridade dos óleos contribuindo para estabilização das emulsões, que são responsáveis pela corrosividade dos produtos, contaminam catalisadores, conferem cor e cheiro nos produtos finais, são tóxicos e produzem dióxido de enxofre por combustão, os quais formam ácido sulfuroso e ácido sulfúrico em meio aquoso (THOMAS, 2004; SKLO, 2005).

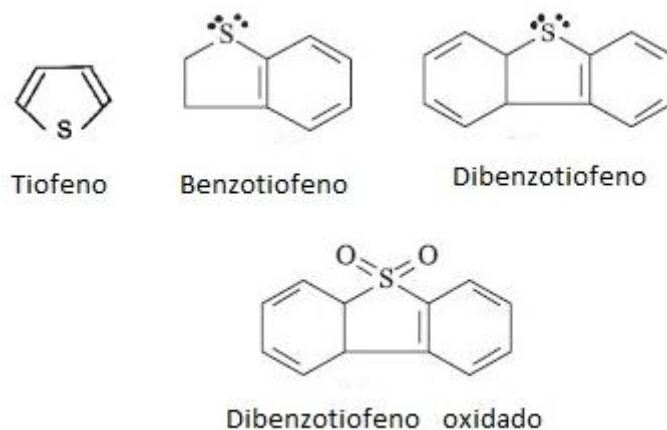


Figura 3 – Compostos sulfurados (In: infoescola, 2013).

2.2.2.2 Compostos Nitrogenados

Os compostos nitrogenados aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais, conforme mostrado na figura abaixo. Apresentam-se na forma orgânica e são termicamente estáveis. Eles aumentam a capacidade do petróleo de reter água na forma de emulsão, dificultam o processo de separação da água e são responsáveis pela contaminação dos catalisadores. Além disso, durante o refino tornam instáveis os produtos finais, propiciando a formação de gomas e alterando a coloração (GUIMARÃES E PINTO, 2007; FARAH, 2002).

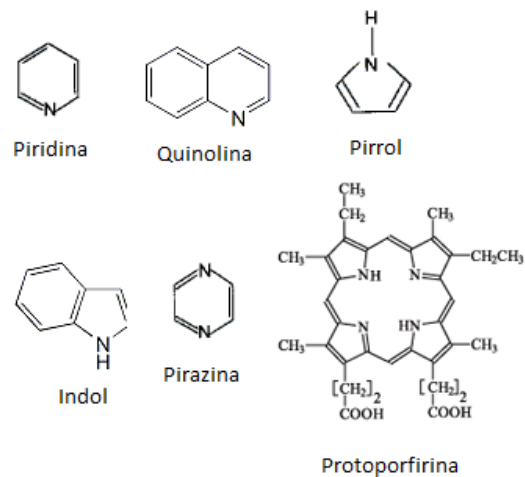


Figura 4 – Compostos nitrogenados (In: infoescola, 2013).

É sabido que o pH da água pura é 7,0, mas quando o dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera se dissolve na água, ocorre a formação do ácido carbônico (H_2CO_3), e portanto o PH da água em equilíbrio com o CO_2 atmosférico é de 5,6. Na figura abaixo, é apresentada a reação da H_2O com CO_2 atmosférico. Nela pode-se observar que o produto final é o ácido carbônico – H_2CO_3 – que contribui para a diminuição do PH da água (THOMAS, 2004).

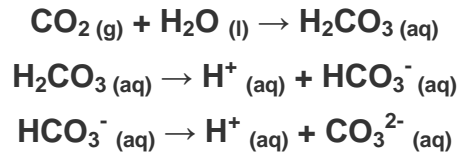


Figura 5 – Reações químicas do equilíbrio da H₂O/CO₂ (In: infoescola, 2013).

Apesar da chuva em equilíbrio com o gás carbônico já ser ácida, só dizemos que a chuva tem um excesso de acidez quando seu pH for menor que 5,6.

O aumento da acidez na chuva ocorre principalmente quando há um aumento na concentração de óxidos de enxofre e nitrogênio na atmosfera. Estes óxidos e o óxido de carbono são chamados de óxidos ácidos, porque em contato com a água (neste caso água de chuva) formam ácidos (FELTRE, 2004; THOMAS, 2004).

O nitrogênio gasoso (N₂) e o oxigênio molecular (O₂) da atmosfera podem reagir formando o monóxido de nitrogênio (NO), observado na figura abaixo. No entanto, esta reação não é espontânea, necessitando de muita energia para ocorrer. Por exemplo, durante a queima de combustível no motor do carro ou em fornos industriais a temperatura é muito elevada, fornecendo a energia necessária para que ocorra a formação do monóxido de nitrogênio de forma eficiente (THOMAS, 2004).

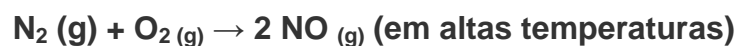


Figura 6 – Reação de nitrogênio com oxigênio (In: infoescola, 2013).

O monóxido de nitrogênio pode ser oxidado na atmosfera (que contém O₂) e formar o dióxido de nitrogênio (NO₂) que tem cor marrom. Muitas vezes, o fato do céu ter um tom marrom em cidades com tantos veículos como São Paulo, se deve à formação do NO₂ na atmosfera, somado com a grande emissão de material particulado (incluindo a fuligem) que também escurece a atmosfera. O dióxido de nitrogênio pode sofrer novas reações e formar o ácido nítrico (HNO₃), que contribui para aumentar a acidez da água de chuva (STOCKER E SEAGER, 1981).

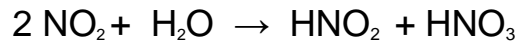


Figura 7 – Reação de dióxido de nitrogênio com água (In: infoescola,2013).

O dióxido de enxofre (SO_2) é o responsável pelo maior aumento na acidez da chuva. Este é produzido diretamente como subproduto da queima de combustíveis fósseis como a gasolina, carvão e óleo diesel. O óleo diesel e o carvão são muito impuros, e contém grandes quantidades de enxofre em sua composição, sendo responsáveis por uma grande parcela da emissão de SO_2 para a atmosfera. Atualmente no Brasil, a Petrobrás tem investido muito na purificação do diesel a fim de diminuir drasticamente as impurezas que contém enxofre (ANP, 2012).

De forma equivalente a outros óxidos, o SO_2 reage com a água formando o ácido sulfuroso, como mostra a figura abaixo.



Figura 8 – Dióxido de enxofre reagindo com água (In: infoescola, 2013).

O dióxido de enxofre também pode sofrer oxidação na atmosfera e formar o trióxido de enxofre (SO_3), que por sua vez, em contato com a água da chuva irá formar o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que é um ácido forte (FELTRE, 2004; THOMAS, 2004).

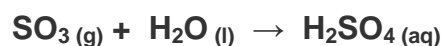
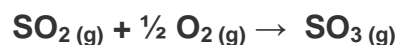


Figura 9 – Dióxido de enxofre sofrendo oxidação (In: infoescola, 2013).

2.2.2.3 COMPOSTOS OXIGENADOS

Os compostos oxigenados aparecem como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos e se concentram nas frações mais pesadas. São responsáveis pela acidez, coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade. Na indústria do petróleo, grande parte dos ácidos orgânicos são chamados de ácidos naftênicos mostrado na figura abaixo. Onde os mais comuns são os ácidos monocarboxílicos com a carboxila ligada uma cadeia alicíclica contendo um ou mais cicloalcanos geminados. A carboxila pode estar ligada diretamente a estrutura naftênica, ou estar separada por um determinado número de unidades de carbono (THOMAS, 2004; SKLO, 2005).

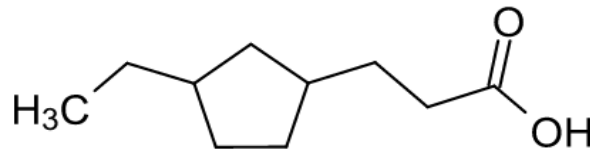


Figura 10 – Composto oxigenado (In: infoescola, 2013).

2.2.2.4 Resinas e Asfaltenos

As resinas e os asfaltenos como são mostradas na figura 11, são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Cada molécula constitui-se de três ou mais anéis aromáticos com cadeia lateral alifática que formam agregados micelares. As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, porém existem importantes diferenças. Os asfaltenos puros são sólidos escuros e nao-voláteis, insolúveis em alcanos e solúveis em tolueno. Enquanto, as resinas puras são líquidos pesados ou sólidos pastosos, as de alto peso molecular são avermelhadas, e os mais leves são menos coloridas. São mais polares e apresentam volatilidade semelhante a de um

hidrocarboneto do mesmo tamanho (GUIMARÃES E PINTO, 2007; FARAH, 2002; THOMAS, 2004).

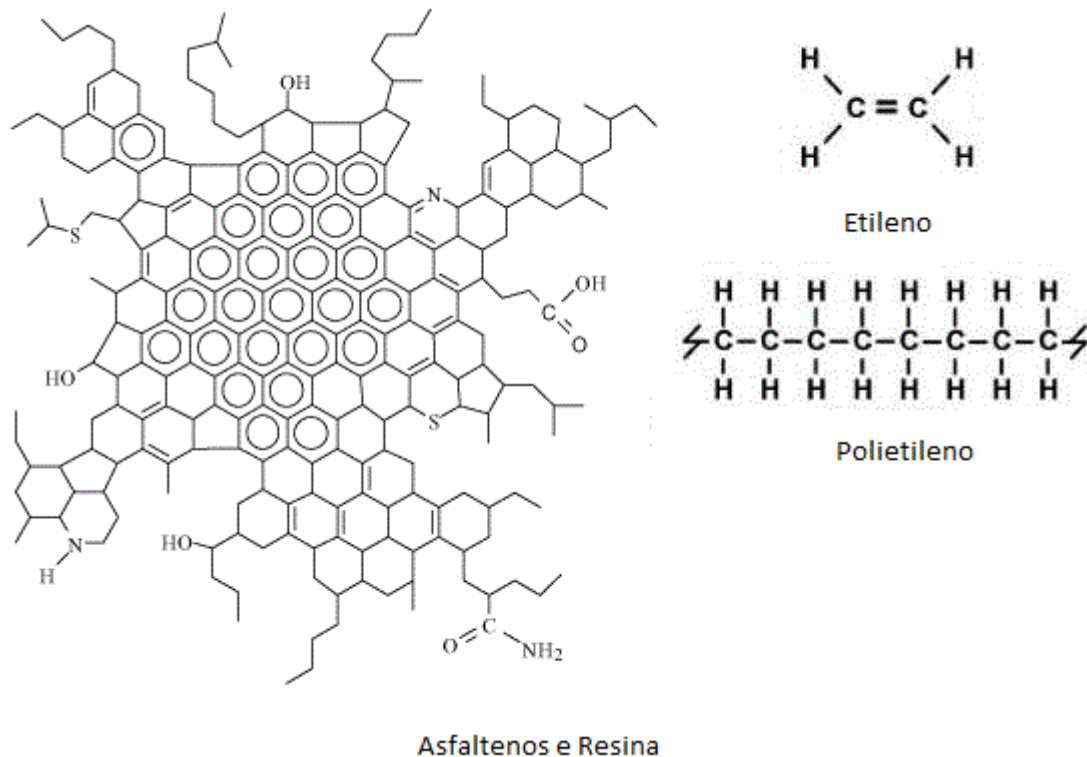


Figura 11 – Resinas e Asfaltenos (In: infoescola, 2013).

2.2.2.5 Compostos Metálicos

Os compostos metálicos aparecem na forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo que são removidos pelo processo de dessalgação, na forma de compostos organometálicos complexos, que concentram-se nas frações mais pesadas e contaminam os catalisadores. Os metais mais comuns são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio. (GUIMARAES e PINTO, 2007; SKLO, 2005).

3. CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo pode ser classificado de diversas maneiras. Normalmente, quanto maior for o seu teor de carbono, maior será sua temperatura de ebulição, conforme descrito na figura 12. Isto significa que compostos hidrocarbonetos maiores, ou de maior massa molecular, têm maior temperatura de ebulição ou são menos voláteis. A diferença de volatilidade entre os compostos que constituem o petróleo é a base fundamental para a separação desta mistura de hidrocarbonetos que é o petróleo (AL-SAHHAF, 2002; TAVARES, 2005).

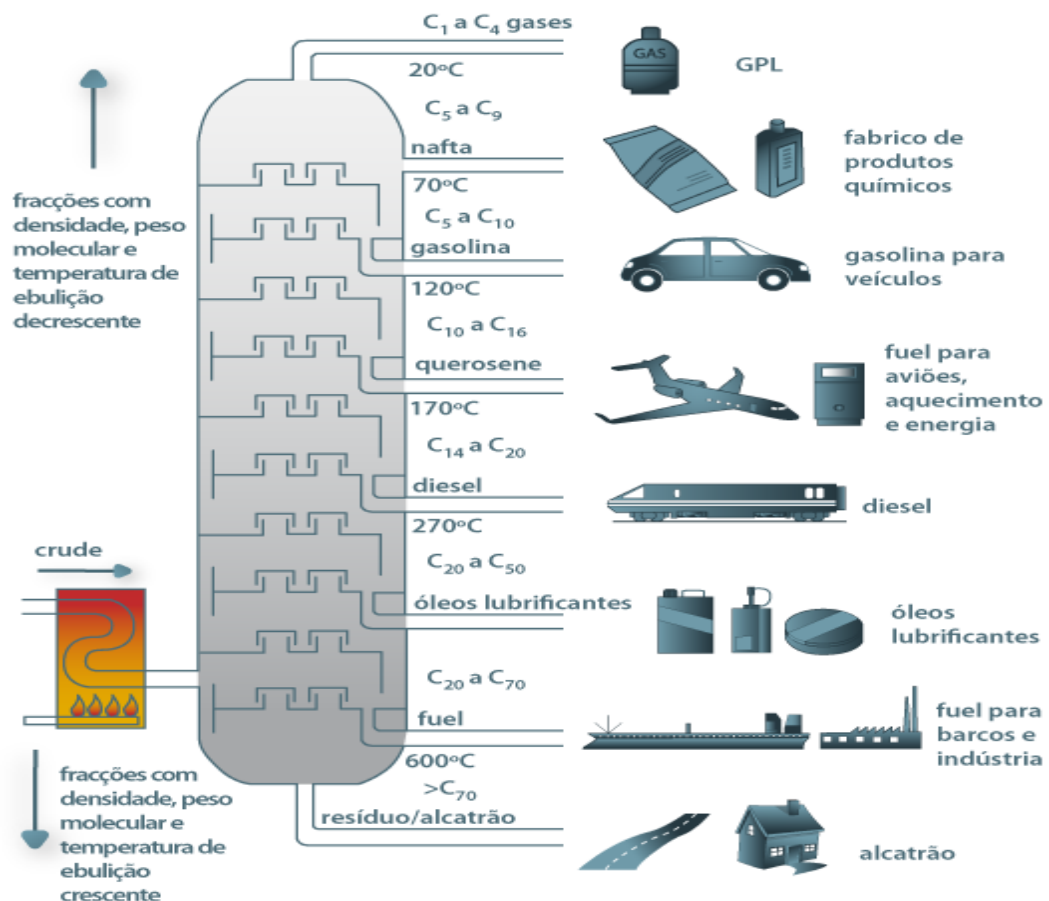


Figura 12 – Torre de destilação (In: infoescola, 2013).

As proporções das frações ou cortes que se obtêm a partir da destilação de petróleo também ajudam a caracterizar o petróleo. Estas frações representam o grupo de

hidrocarbonetos cujo ponto de ebulição se encontra dentro de determinada faixa de temperatura (caracterizada por duas temperaturas ou pontos de corte), como mostra a tabela 03. Quando se comparam os produtos obtidos a partir de um mesmo perfil de destilação de dois petróleos diferentes, o que muda não é a temperatura de corte, mas sim o quanto de cada produto se obtém nas faixas de corte pré-determinadas (TAVARES, 2005).

Assim, a destilação de um petróleo mais leve, que é caracterizado por possuir uma proporção de hidrocarbonetos de menor peso molecular, promove a obtenção de maiores rendimentos em derivados leves e médios do que a destilação simples de um petróleo pesado (FARAH, 2002; SZKLO, 2005).

FRAÇÃO	T_{EBULIÇÃO} (°C)	COMP. APROXIMADA	USOS
Gás residual	<40	C ₁ -C ₂	Gás combustível
Gás Liquefeito de Petróleo	Até 40	C ₃ -C ₄	Gás combustível, uso domestico e industrial
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	Combustível, solvente
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustível
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
Resíduos	>500	C ₃₈₊	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Tabela 3 - Derivados de Petróleo e Faixas Típicas de Corte (In: anp.gov, 2013).

Outro modo de se caracterizar é em função do tipo de hidrocarboneto predominante, resultando as classes parafínica, parafínica-naftênica, naftênica, aromática intermediária, aromática-naftênica e aromática-asfáltica (THOMAS, 2004).

Quanto à densidade, o petróleo pode ser classificado segundo uma graduação que vai de *leve* (menos denso) a *pesado* (mais denso). Essa classificação é uma das mais comuns e foi instituída de acordo com as normas do Instituto Americano de Petróleo, sendo por isso conhecida como grau API, que é um índice adimensional (SKLO, 2005).

Óleos leves são mais valorizados porque são capazes de fornecer grande quantidade de derivados nobres (por exemplo, olefinas leves, GLP, nafta, gasolina e destilados médios) a partir de tecnologias de refino relativamente simples e baratas. Os petróleos pesados, como o brasileiro, necessitam de um complexo esquema de refino para a produção destes mesmos derivados. Portanto, são vendidos com deságio no mercado internacional. Estes tipos de petróleo também tendem a reunir, além do baixo grau API, uma série de outras características indesejáveis pelo fato de que as frações não-hidrocarbônicas costumam se concentrar em petróleos com maior densidade (FARAH, 2002; GUIMARÃES E PINTO, 2007; THOMAS, 2004).

Quanto ao teor de enxofre, o petróleo pode ser classificado como *doce* (baixo teor) ou *azedo* (alto teor). São classificados como azedos os óleos com percentual de enxofre superior a 0,5%; estes têm seu valor comercial reduzido devido à corrosão e toxicidade do enxofre, fatores estes que contribuem para maiores custos no processo de refino (CARDOSO, 2004; FARAH, 2002; TAVARES, 2005).

4. PRINCIPAIS ANÁLISES DO PETRÓLEO

4.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

As frações do petróleo cru são caracterizadas por uma técnica que utiliza os dados de laboratório disponíveis, e através desses dados calculam-se os parâmetros básicos necessários para determinar as propriedades do fluido e a qualidade.

Há diversos métodos que caracterizam o petróleo e dentro destes a padronização existe para cada análise específica, porém cada método origina diferentes parâmetros de caracterização e fornecem resultados diferentes das propriedades físicas finais estimadas, o que acaba interferindo no desenho e operação das unidades relacionadas (RIAZI, 2005).

Uma das principais características do petróleo é a sua densidade relativa, pois serve de parâmetro para prever o comportamento do petróleo durante o processo de produção. Além da densidade o API, uma análise preliminar do petróleo pode fornecer cerca de 20 propriedades físico-químicas (FARAH, 2002; RIAZI, 2005).

Existem propriedades físico-químicas (visualizadas anteriormente na Tabela 2) específicas que são acompanhadas durante a fase exploratória, fase de produção e/ou fase de refino. Além das propriedades do API, BSW (Basic Sediments and Water) expressa à quantidade de água e sedimentos contidos em 100 mL de amostra, teor de sal, viscosidade, ponto de fluidez, teor de enxofre, teor de nitrogênio, número de acidez total (NAT), quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, a curva de ponto de ebulição verdadeiro, a destilação simulada, entre outras, tem grande importância na caracterização da carga de petróleo a ser processada na unidade de destilação de uma refinaria (BUENO, 2004; FARAH, 2002).

A caracterização físico-química do petróleo é feita por métodos convencionais que demandam tempo e conhecimento em diferentes técnicas analíticas, no entanto as metodologias analíticas já existentes sofrem mudanças ou novas metodologias

precisam ser desenvolvidas para atender a demanda de acompanhamento dos petróleos pesados e extrapesados. Então, acaba sendo um desafio conhecer as principais propriedades do petróleo durante o processo, com uma análise rápida, pouca quantidade de amostra e sem tratamento prévio. Assim, o conhecimento das principais propriedades do petróleo viabiliza a tomada de decisão de forma rápida durante o processamento que visa o aumento da produção. Os derivados de petróleo apresentam, genericamente, propriedades físicas semelhantes. Normalmente, não reagem quimicamente ou apresentam dificuldades de reação com agentes oxidantes ou redutores, não apresentando ação reativa ou corrosiva (FARAH, 2002; BUENO, 2004; GUIMARAES E PINTO, 2007).

As propriedades físicas a serem abordadas são: densidade, viscosidade, número de acidez total, temperatura inicial de aparecimento de cristais, ponto de fluidez, ponto de inflamação, solubilidade e tensão superficial.

4.1.1 Densidade (Grau API)

A densidade do petróleo é expressa através de um índice adimensional, denominado Grau API.

O conhecimento do grau API de um determinado petróleo é de extrema importância, pois ele está relacionado com a obtenção de maior quantidade de derivados nobres, de elevado valor comercial, como a gasolina, o diesel e o GLP, relativamente a outro tipo de óleo. Logo quanto menor a densidade do petróleo (petróleo leve), maior o grau API e quanto maior densidade do petróleo (petróleo pesado), menor o grau API (GUIMARÃES E PINTO, 2007).

De acordo com o valor do grau API é possível classificar um tipo de petróleo. A classificação mais utilizada e a adotada pelo American Petroleum Institute – API, que classifica os óleos de acordo com o seu grau API, como é mostrado na tabela abaixo (SKLO, 2005; TAVARES, 2005).

TIPO DE PETRÓLEO	DENSIDADE (KG/M3)	API
Leve	Inferior a 870	> 31,1
Médio	Entre 920 e 870	Entre 22,3 e 31,1
Pesado	Entre 1000 e 920	Entre 10 e 22,3
Extrapesado	Superior a 1000	< 10,0

Tabela 4 - Classificação do petróleo de acordo com a densidade e o grau API (In: anp.gov, 2012).

4.1.2 Viscosidade

Entende-se por viscosidade a resistência interna de um fluido ao escoamento, devido às forças de atrito entre as moléculas (FELTRE, 2004).

A viscosidade é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, a viscosidade aumenta quando a temperatura diminui e vice-versa; varia com os teores dos componentes (leves, intermediários, pesados) do petróleo ou dos refinados de forma que substâncias contendo maior parte de compostos leves são menos viscosas que aquelas contendo mais compostos intermediários e estas, por sua vez, são menos viscosas que substâncias contendo maior parte de componentes pesados. Um óleo sob processo de intemperização tem sua viscosidade natural aumentada com a perda de diversos componentes (FARAH, 2002).

4.1.3 Número de Acidez Total

O número de acidez total (NAT) é um índice que mede a acidez naftênica do petróleo. Os ácidos naftênicos mostrados nas figuras abaixo podem atacar as unidades da refinaria causando corrosão em equipamentos e tubulações de

unidades de destilação de cru com temperaturas mais elevadas (GUIMARÃES E PINTO, 2007).

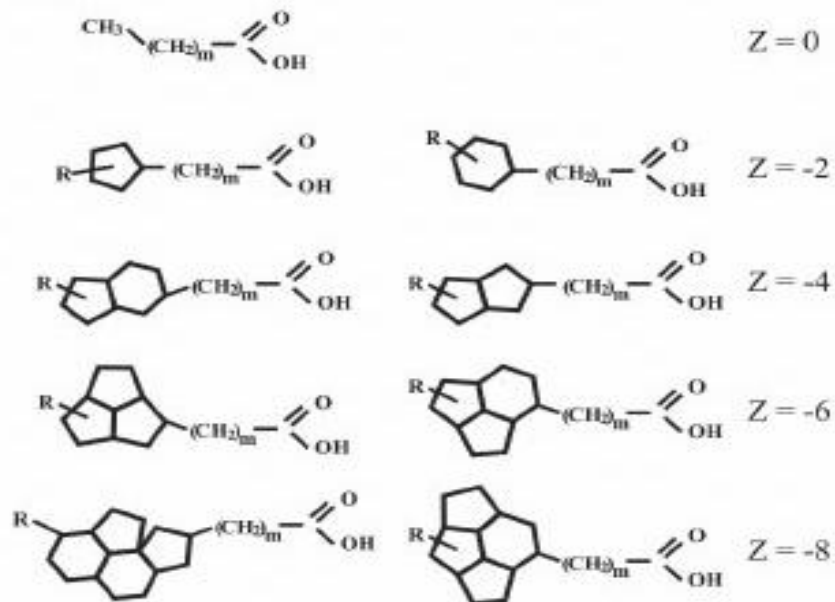


Figura 13 – Fórmulas estruturais de ácidos naftênicos (In: infoescola, 2013).

4.1.4 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

Consiste na descoberta da temperatura na qual os primeiros cristais de parafina saem de solução, e acabam provocando mudanças no comportamento do petróleo. Também pode ser determinada por medidas de densidade ou por calorimetria exploratória diferencial (DSC), sendo extremamente útil na previsão do processo de deposição orgânica. Através da descoberta do TIAC – temperatura inicial de aparecimento de cristais - é possível afirmar com segurança se um petróleo apresenta, ou não, tendência à formação de depósitos orgânicos (FALLA, 2006; FARAH, 2002).

4.1.5 Ponto de Fluidez

To ponto de fluidez é a temperatura abaixo da qual o óleo não fluirá - devido a formação de uma estrutura microcristalina que amplia a viscosidade e tensão superficial do produto (FARAH, 2002).

O ponto de fluidez dos petróleos brutos situa-se entre a temperatura inferior a -30°C para os mais fluidos e $+30^{\circ}\text{C}$ para os mais ricos em parafina. Para os refinados, o ponto de fluidez pode variar entre -60°C para combustíveis de avião e $+46^{\circ}\text{C}$ para óleos combustíveis nº6 (PETROBRÁS, 2013).

4.1.6 Ponto de Inflamação

To ponto de inflamação é a temperatura na qual uma substância libera vapores que se inflamam a partir de um contato com uma fonte de ignição.

Óleos leves e produtos refinados são inflamados com mais facilidade do que os óleos pesados. Com a gradual dispersão ou evaporação dos componentes leves e a consequente elevação do ponto de inflamação, os produtos vão se tornando menos perigosos para as equipes de limpeza (FARAH, 2002).

4.1.7 Solubilidade

A solubilidade é o processo através do qual uma substância (soluto) dissolve-se em outra (solvente). Geralmente, não ultrapassando 5ppm, a solubilidade do petróleo em água é classificada como extremamente baixa e, dissolvem-se no meio aquático apenas uma pequena parte dos hidrocarbonetos solúveis e dos vários sais minerais presentes no óleo (POFFO, 2000).

4.1.8 Tensão Superficial

A tensão superficial constitui-se na força de atração (coesão) entre as moléculas na superfície de um líquido. A tensão superficial diminui com o aumento da temperatura e, juntamente com a viscosidade determinam a taxa de espalhamento da substância na água ou no solo (FARAH, 2002).

5. TÉCNICAS ANALÍTICAS

Existem algumas técnicas analíticas para obtenção de resultados em análises de petróleo que são mais utilizadas e, neste trabalho serão citadas algumas das principais: Espectroscopia de Infra Vermelho, Espectrometria de Massa, Cromatografia líquida de alta eficiência, Cromatografia gasosa, a Potenciometria e Densímetro.

5.1 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO

Os espectros no infravermelho tem a capacidade de armazenar um grande número de informações sobre a amostra, logo podem ser empregados nos mais diversos tipos de análises químicas e/ou físicas.

A espectroscopia no infravermelho restringe-se a aplicações qualitativas ou para reforçar hipóteses propostas sobre a estrutura química das espécies, porque até duas décadas atrás era quase impossível extrair informações quantitativas a partir dos espectros no infravermelho. Uma melhora significativa surgiu com a utilização do algoritmo da transformada de Fourier aplicando-o na espectroscopia no infravermelho, juntamente com o desenvolvimento de equipamentos modernos como espectrofotômetros e computadores e métodos matemáticos que permitem calibrações multivariadas de elevada complexidade, possibilitando a geração de dados efetivos para o fornecimento de metodologias de análises em misturas complexa descartando a necessidade da separação previa de seus componentes (FALLA, 2006; PANTOJA, 2006).

Algumas de suas vantagens são: possibilidade de ensaio sem preparação de amostra (ou com mínima preparação de amostra); utilização de pouca amostra; possibilidade de aplicações para líquidos, sólidos ou pastas; capacidade de detectar alterações ou impurezas no produto, não percebidas por métodos analíticos convencionais; rapidez, exatidão e simplicidade na aquisição do espectro (PANTOJA, 2006).

A faixa de comprimento de radiação do infravermelho próximo situa-se entre 780 e 2500 nm (14000 – 4000 cm^{-1}), as interações provem principalmente de sobretons e combinações de transições fundamentais associadas a níveis energéticos vibracionais de grupos de átomos.

A interpretação das características dos espectros, no petróleo e derivados, são baseada nas vibrações das ligações C-H devido aos diferentes grupos funcionais e ambientes moleculares originando diferentes transições de absorção e resultando em contribuições únicas de picos de absorção no infravermelho próximo dos hidrocarbonetos (GUIMARÃES E PINTO, 2007).

A espectroscopia é utilizada para quantificação do teor e determinação da composição de hidrocarbonetos saturados e aromáticos como resinas e asfaltenos. A espectroscopia NIR tem sido utilizada para a análise de diversos produtos acabados e correntes intermediárias no refino de petróleo. Por exemplo, para a análise de destilados médios, foram desenvolvidas calibrações para o índice de refração, massa específica, percentagem de carbono aromático, percentagem em massa de hidrogênio, percentagem em massa de aromáticos (BUENO, 2004; FARAH, 2002).

Muitas aplicações foram desenvolvidas através da espectroscopia de infravermelho têm sido utilizadas para a otimização de algumas operações de refino. Através da previsão das propriedades do produto após mistura, por meio de um analisador NIR, utilizando um sistema de controle adequado, é possível ajustar a vazão de cada corrente de forma otimizada, aumentando significativamente a rentabilidade do processo. Por exemplo, por meio da previsão de propriedades como octanagem, teor de aromáticos e teor de olefinas, é possível produzir gasolina dentro das especificações requeridas, otimizando a rentabilidade, utilizando as proporções adequadas de nafta de destilação, nafta craqueada, nafta de reforma ou outras correntes (FALLA, 2006).

A técnica também é utilizada para a otimização das condições operacionais de cada unidade em tempo real. Um exemplo de aplicação é o controle da severidade do hidrotreatamento de óleo diesel, através da previsão em linha de parâmetros como, teor de enxofre e teor de aromáticos. A severidade da unidade de reforma catalítica

também pode ser controlada em tempo real, através da previsão da octanagem da gasolina produzida. Por meio da previsão dos teores de aromáticos e olefinas, é possível avaliar as condições do catalisador e as taxas de conversão da unidade de reforma (FARAH, 2002; GUIMARÃES E PINTO, 2007).

Abaixo, um exemplo de um espectro de Infravermelho.

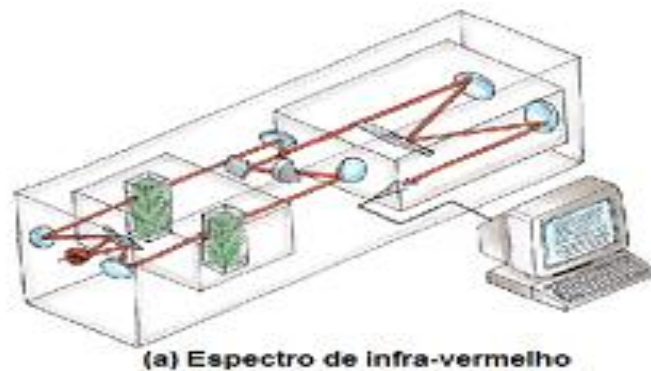


Figura 14 – Espectro de Infravermelho (In: lindegases.com, 2013).

5.2 ESPECTOMETRIA DE MASSAS

A espectrometria de massas é aplicada na identificação de compostos desconhecidos, determinação da composição isotópica, determinação estrutural, quantificação de compostos. É uma técnica analítica que faz a medição de massas moleculares de átomos e compostos individualmente, convertendo-as em íons carregados. Essa técnica permite um estudo de reações dinâmicas e químicas dos íons para fornecer dados de propriedades físicas como afinidades de prótons e íons, energia de ionização e entalpia da reação. Fornece também informações sobre a quantitativa de um analito (parte da amostra) fazendo a dedução da estrutura de uma molécula (GUIMARÃES E PINTO, 2007; DASS, 2007).

As medições realizam-se através dos íons, pois ao contrário das espécies neutras, a detecção experimental e a manipulação do movimento e da direção dos íons são

mais fáceis. A análise por espectrometria consiste em três passos básicos e importantes:

1. Ionização: é responsável pela conversão das moléculas ou átomos do analito em espécies iônicas em fase gasosa, onde requer a remoção ou adição de elétron (s) ou próton (s). O excesso de energia transferida durante a ionização deve quebrar a molécula em fragmentos característicos;
2. Analisador de massa: é responsável pela separação e análise dos íons das moléculas e seus fragmentos carregados de acordo com seu sinal m/z (massa/carga);
3. Detecção: a corrente iônica gerada pelos íons separados por massa e medida, amplificada e mostrada em forma de um espectro de massas.

Os passos de ionização e do analisador de massa acontecem sob alto vácuo, permitindo que os íons se movimentem livremente no espaço sem colidirem ou interagirem com outras espécies. Já que certas colisões poderiam fragmentar os íons moleculares e produzir diferentes espécies através de reações íon-molécula. Esses processos reduzem a sensibilidade e aumentam a ambiguidade da análise, reduzindo a resolução (DASS, 2007; RIAZI, 2005; RIBEIRO, 2009).

Os principais componentes de um espectrômetro de massa são:

1. Analisador de massa: é responsável pela separação e análise das massas das espécies iônicas. São utilizados campos elétricos e/ou magnéticos em analisadores de massa, eles controlam o movimento dos íons. Existem vários tipos de analisadores. Os mais conhecidos e utilizados são: Magnetic sector, Quadrupole, Quadrupole ion trap (QIT), Quadrupole linear ion trap (LIT), Orbitrap, Time-of-flight (TOF) e Ion cyclotron resonance (ICR);
2. Detector: é responsável pela medição e amplificação da corrente dos íons analisados, o tipo de detector mais utilizado é o tipo Faraday;
3. Fonte iônica: é responsável pela conversão das moléculas neutras da amostra em íons na fase gasosa;

4. Sistema de dados: é responsável por receber, processar, armazenar e mostrar dados;
5. Sistema eletrônico: é responsável pelo controle da operação;
6. Sistema de entrada: é responsável pela transferência da amostra para a fonte iônica. Devendo ser mantida a integridade das moléculas das amostras durante sua transferência da pressão atmosférica para o vácuo na fonte iônica;
7. Sistema de vácuo: é responsável por manter uma pressão muito baixa no espectrômetro. A região da fonte iônica é normalmente mantida em pressões de 10^{-4} a 10^{-8} torr (GUIMARÃES E PINTO, 2007).

O esquema de espectrometria de massa mostrado a figura abaixo, assim como outras técnicas analíticas, tem sido utilizada para fazer caracterização e determinação de propriedades físico-químicas do petróleo e de seus compostos. Os métodos de análise utilizados na espectrometria de massas (MS) são o scan Analog, Scan Bargraph e o Multiple Ion Detection (MID) (RIBEIRO, 2009).



Figura 15 – Espectro de Massa (In: lindegases.com, 2013).

5.3 CROMATOGRAFIA

Consiste em um método físico de separação, os componentes que serão separados, distribuem-se entre duas fases, chamada de fase estacionária e fase móvel. É

fundamentada pelo deslocamento diferencial dos analitos entre as fases estacionária e móvel. Ocorrem diferentes interações (distribuição, exclusão, partição ou adsorção seletiva) entre as duas fases dos componentes. É um processo de equilíbrio dinâmico, no qual os analitos normalmente ficam retidos em uma das fases, de forma a proporcionar a separação (AQUINO NETO, 2003).

5.3.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Essa técnica, como mostra a figura abaixo, possibilita a separação de misturas com compostos similares e tem uma excelente capacidade analítica, pois permite separação de até 100 componentes similares em uma amostra. A HPLC utiliza uma coluna recheada com material especialmente preparado e uma fase móvel eluída sob altas pressões, mas necessita que a amostra seja solúvel na fase móvel (PANTOJA, 2006).

Alguns métodos de separação têm utilização e aplicação frequente, destacando os métodos para saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos e o método de Cromatografia por Eluição Sequencial de Solventes. Suas vantagens são a alta velocidade, pressão, desempenho, resolução, eficiência e detectabilidade (LUZ, 1998).

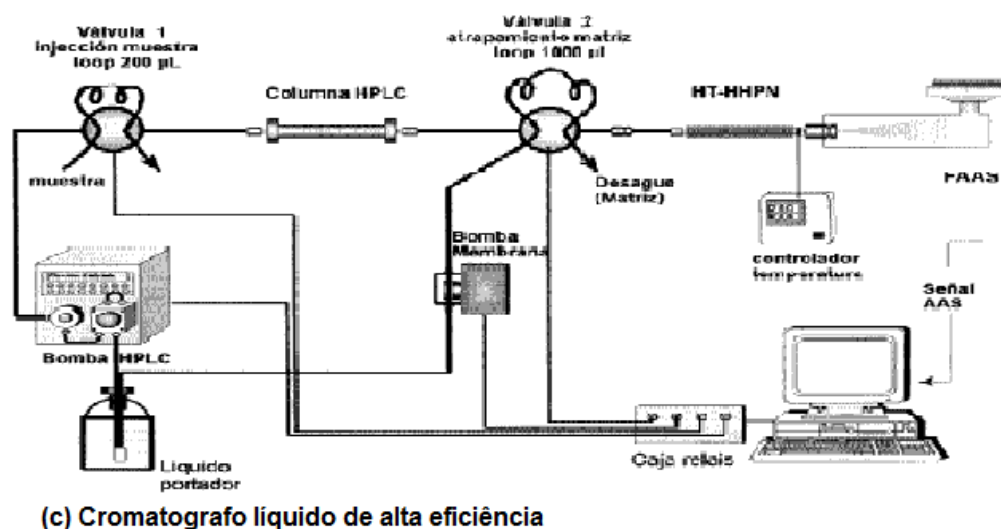


Figura 16 – HPLC (In: lindegases.com, 2013).

5.3.2 Cromatografia Gasosa (GC)

Como mostra a figura abaixo, essa técnica consiste em um método físico-químico de separação dos componentes da mistura através de uma fase gasosa móvel por uma fase estacionária, que pode ser líquida ou sólida. É utilizada na separação de compostos que se volatizam, ou seja, os componentes da mistura devem ter pontos de ebulição de aproximadamente até 300°C e precisam ser termicamente estáveis nesta condição (AQUINO NETO, 2006).

Existem dois tipos de cromatografia gasosa: a cromatografia gás-sólido, cuja separação ocorre devido ao mecanismo de adsorção dos componentes e a cromatografia gás-líquido cuja separação ocorre devido aos mecanismos de partição dos componentes entre a fase líquida e a estacionária, esta corresponde aproximadamente a 95% do total das aplicações (PANTOJA, 2006).

É uma das técnicas analíticas mais importantes onde ela pode ser aplicada a pesquisa e análises de rotina, e sua disponibilidade no mercado é mais antiga se comparada ao do HPLC.

Normalmente, é utilizada para caracterização de petróleo para um conhecimento detalhado da sua composição, já que cada tipo de petróleo e derivado apresenta uma diferente distribuição de componentes. (BRAITHWAITE, 1999; SANTESTEVAN, 2008).

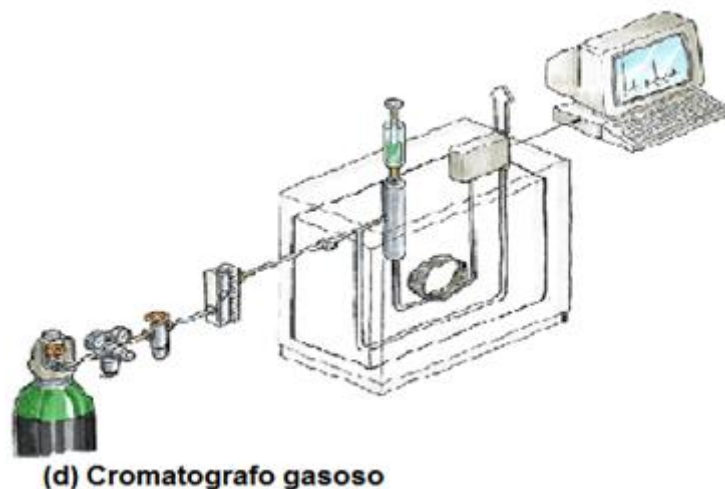


Figura 17 – Cromatógrafo Gasoso (In: lindegases.com, 2013)

5.4 POTENCIOMETRIA

Consiste em métodos baseados na medida da diferença de potencial (ddp) de uma célula eletroquímica na ausência de corrente, e conhecidos também como método de titulação Potenciometria mostrado na figura abaixo. É utilizada para a determinação direta de um determinado constituinte em uma amostra ou para detecção do ponto final de titulações específicas, por meio da medida do potencial de um eletrodo íon-seletivo, sendo este sensível ao íon em análise (FARAH, 2002).

É constituído por um eletrodo de referência e um potenciômetro, que é o dispositivo que fará a leitura do potencial, dispensando a utilização de indicadores já que há a possibilidade de não ocorrer a alteração de cor detectável. Permite a determinação direta de determinadas e específicas substâncias, dispensando as vidrarias e reagentes usados normalmente nas volumetrias clássicas. Logo, é um método confiável e difundido devido ao aumento do desenvolvimento e baixo custo da eletrônica, além do equipamento ser simples e barato (GUIMARÃES E PINTO, 2007).

Na indústria do petróleo, esse método é utilizado para determinação do índice de acidez no petróleo cru e também nos seus derivados como a gasolina e o diesel, seguindo a ABNT NBR 14448.

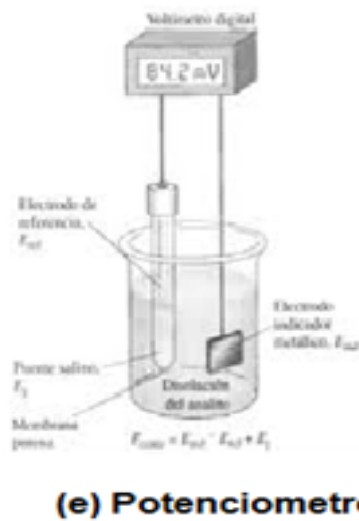


Figura 18 – Potenciômetro (In: lindegases.com, 2013).

5.5 METODO DO DENSÍMETRO

O método do densímetro segue a norma ABNT NBR 7148, sendo utilizada na indústria do petróleo para determinar a massa específica, densidade relativa, o API de líquidos transparentes, não viscosos e óleos viscosos, e inferir propriedades dos líquidos através da inspeção de sua massa específica, principalmente quando os líquidos são misturas de substâncias (THOMAS, 2004).

O densímetro como mostra a figura abaixo, que é um tubo de vidro longo, mais largo em sua parte inferior, apresenta uma graduação na parte estreita e fechada em ambas às extremidades, e mergulhado na amostra o tempo suficiente para atingir o equilíbrio, e no caso dos óleos opacos, é necessário utilizarem a correção adequada do menisco. Devendo ser imerso em um recipiente cheio do líquido do qual se deseja conhecer a massa específica até que ele possa flutuar livremente. A leitura se dá pela observação do local onde a marca da graduação ficou posicionada na superfície do líquido.

No caso de medidas de óleo a granel, a leitura do densímetro deve ser realizada com temperatura próxima a temperatura do óleo, sendo esta uma maneira de diminuir os erros decorrentes da correção de volume (PANTOJA, 2006; TAVARES, 2005).

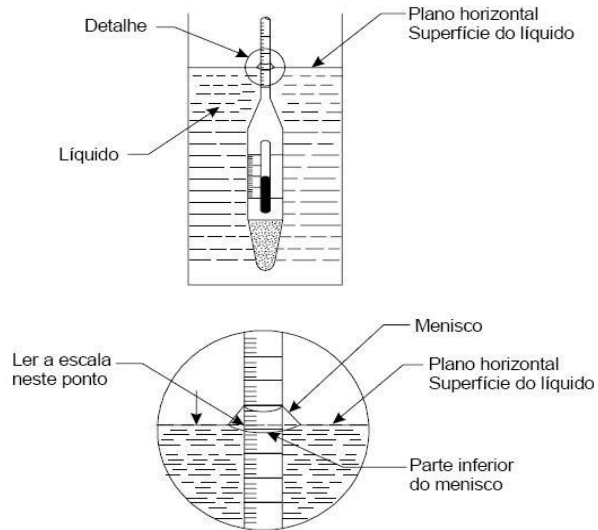


Figura 19 – Exemplo da leitura da escala do densímetro (In: anp.gov, 2013).

6. APLICAÇÃO DO TEMA NA LICENCIATURA

A Química é uma ciência experimental por excelência, e nota-se que atualmente no Ensino Médio principalmente, existe uma carência de atividades experimentais o que torna o ensino da disciplina bastante teórico e abstrato. Uma das mais frequentes justificativas para a não utilização de práticas experimentais nas aulas do Ensino Médio é o valor dos reagentes e materiais utilizados além da complexidade de alguns experimentos (FELTRE, 2004).

No sentido de superar tais dificuldades iniciaram-se, há algum tempo, o estudo e o desenvolvimento de práticas caseiras e alternativas para o ensino de química e atualmente encontram-se muitas delas, em revistas especializadas. Um exemplo é a revista Química Nova na Escola, que tem seu foco justamente na apresentação dos mais diversos conteúdos da Química sempre amparados por uma atividade prática.

Ao inserir uma atividade prática entre as aulas teóricas os alunos tendem a ficarem mais interessados. Segundo Terzi & Rossi (2002):

[...] atividades didáticas representam uma importante ferramenta para fortalecer a articulação da teoria com a prática. Isto é bastante desejável por favorecer o sucesso do processo de ensino/aprendizagem, o que nem sempre é tarefa trivial, principalmente quando o tema é a Química.

6.1 ESCOLHA DO TEMA PARA APLICAÇÃO EM AULAS

Para a introdução de conceitos de Química Analítica durante o Ensino Médio, propõem-se a identificação e a determinação do teor de álcool na gasolina. Propriedades físicas e conceitos químicos serão utilizados para que os alunos expliquem os fenômenos envolvidos, a partir da estrutura molecular (FELTRE, 2004).

A gasolina como mostra a figura abaixo, é um hidrocarboneto alifático, ou seja é composta por moléculas de hidrogênio e carbono dispostos em cadeias. Normalmente, suas moléculas apresenta 4 a 12 átomos de carbonos em cada

cadeia, cuja faixa de destilação varia de 30 a 220°C sob pressão atmosférica. É constituída quimicamente por uma mistura complexa de mais de 400 hidrocarbonetos, contaminantes naturais em baixas concentrações como enxofre, oxigênio, metais e nitrogênio, sendo inflamável, líquida e volátil. As características e especificações dos seus componentes são regulamentadas pelos órgãos governamentais (TAKESHITA, 2006).

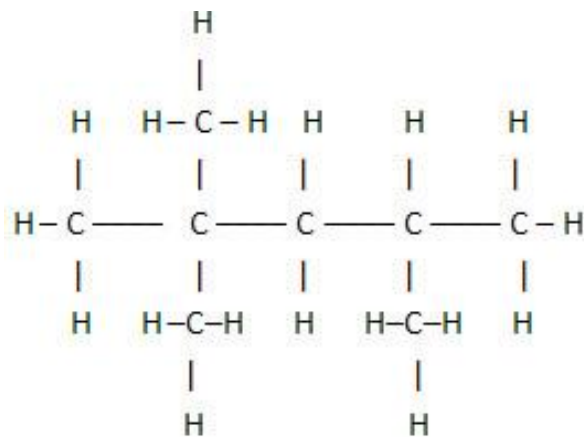


Figura 20 – Formula estrutural da gasolina (In: infoescola, 2013).

Neste experimento, determina-se o teor de álcool na gasolina pela variação de volume da fase aquosa pelo Teste de Proveta que foi realizado por Dazzani, et. AL, 2003.

6.2 MATERIAIS E REAGENTES

Para a realização desse experimento, serão necessários os seguintes materiais e reagentes:

- 9 Tubos de ensaio;
- 1 Proveta de 50 mL;
- 1 Bastão de vidro;
- 50 mL de Etanol;

- 50 mL de Gasolina;
- 50 mL de Água;

6.3 PROCEDIMENTOS

Adicionar 20 mL de gasolina na proveta e registrar o volume final obtido. Em seguida, adicione cerca de 20 mL de água e também registrar o volume final obtido. Feito isso, agitar a mistura heterogênea formada com bastão de vidro durante 1 minuto e após a nítida separação entre as fases, registrar novamente o volume da fase aquosa.

Esse volume da fase aquosa que era inicialmente cerca de 20 mL, sofre um aumento após a mistura com a fase orgânica. A porcentagem de etanol presente na gasolina pode ser calculada a partir desse aumento do volume da fase aquosa (DAZZANI et al., 2003).



Figura 21 – Teste da proveta (In: infoescola, 2013).

6.4 FINALIDADE DO EXPERIMENTO EM SALA DE AULA

Segundo DAZZANI et al., 2003, a identificação do etanol na gasolina e o estudo da interação entre as moléculas de água, etanol e os hidrocarbonetos presentes na gasolina permitem abordar os conceitos de solubilidade e densidade, explorando as características das moléculas envolvidas para explicar os fenômenos observados, onde também a geometria molecular, a polaridade da ligação covalente e das moléculas e as forças intermoleculares podem ser apresentadas aos alunos de maneira mais significativa.

7. CONCLUSÃO

A importância do petróleo em nossa sociedade, tal como está atualmente organizada, é extensa e fundamental. O petróleo é uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade. Além de sua importância como fornecedor de energia, o petróleo é a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, e, deste modo, têm um papel cada dia mais presente e relevante na vida das pessoas.

Nesse contexto, a etapa de refino é o coração da indústria de petróleo, pois sem a separação em seus diversos componentes, o petróleo em si, possui pouco ou nenhum valor prático e comercial.

As análises realizadas no petróleo e em seus derivados, consistem basicamente na determinação e caracterização de suas principais propriedades físico-químicas como: densidade, ponto de fluidez, viscosidade, ponto de ebulição verdadeiro, fração de corte, entre outros, que são fundamentais, pois contribuem para a previsão do comportamento do petróleo durante o processo de produção, determinação das propriedades do fluido e para atender aos requisitos de qualidade.

O processo de refino transforma o petróleo cru em diversos produtos, denominados derivados, por exemplo, gasolina automotiva, óleo diesel, óleo combustível, GLP, querosene de aviação e demais produtos, onde nos mesmos são realizadas análises específicas além das análises de caracterização e determinação de suas propriedades físico-químicas.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) é responsável pela especificação do petróleo e de seus derivados, e a própria indica as normas que deverão ser usadas para realização das técnicas analíticas, dadas pela ANBT NBR e ASTM.

A diversidade de propriedades físico-químicas e as diferentes especificações exigidas como requisito de qualidade confere uma vasta possibilidade de técnicas analíticas, como cromatografia, espectrometria de massas, espectroscopia de infravermelho entre outras citadas neste trabalho.

Portanto, o estudo e a metodologia experimental vão depender da procedência das amostras de petróleo. Os equipamentos utilizados nas análises de laboratório e a técnica analítica, pode esta ser única ou em conjunto.

REFERÊNCIAS

- AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A.; ELKILANI, A. S. **Retardation of Asphaltene Precipitation by Addition of Toluene, Resins, e Asphalted Oil and Surfactants - Fluid Phase Equilibra**. Kuwait, 2002.
- ANP, **Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 01 de Jul. 2012.
- AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
- BARBOSA JR., W. **Obtenção de Dados de Solubilidade de Parafinas em n-Alcanos leves por meio de Métodos Sintético e Analítico**. Tese de Mestrado. UFRN, 2003.
- BEHRENBRUCH, P. and DEDIGAMA, T. **Classification and characterization of crude oils based on distillation properties**. Journal of petroleum science and engineering, 2007.
- BUENO, A. F. **Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no infravermelho Próximo**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: Instituto de Química - UNICAMP, 2004.
- BRAITHWAITE, A.; SMITH F. J. **Chromatographic Methods**. 5a ed. Dordrecht: Kluwer Academic ed., 1999.
- CARDOSO, Luiz Cláudio dos Santos. **Logística do petróleo: transporte e armazenamento**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.
- DASS, C. **Fundamentals of contemporary mass spectrometry**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- DAZZANI, M., CORREIA, P.R.M., OLIVEIRA, P. V., MARCONDES, M. E. R. Determinação do Teor de Álcool na Gasolina. **Química Nova na Escola**, n. 17, 2003, p 42 – 45.
- FALLA, F. S. **Aplicação da Espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização do petróleo - Simulação de uma unidade de destilação atmosférica**. Tese Doutorado. São Paulo: Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, 2006.
- FARAH, M. A. **Caracterização do Petróleo e seus Produtos. Programa de Trainess – Engenheiro de Processamento Júnior**. Salvador: RH/UC/DTA – Universidade Petrobras, 2002.

FELTRE, Ricardo. **Fundamentos da Química**. 659 p. São Paulo: ed. Moderna, volume único, 2004.

FROTA NACIONAL DE PETROLEIROS. **Plano de Emergência para Derrames de Hidrocarbonetos**. PETROBRAS-FRONAPE, Inspetoria Geral, Rio de Janeiro, 2002, 112 p.

GUIMARAES, R. C.; PINTO, U.B. **Curso de Caracterização e Análise de Petróleo**. Rio de Janeiro: CENPES/PDP/TPAP – PETROBRAS, 2007.

INFOESCOLA. Disponível em: <www.infoescola.com.br>. Acesso em: 09 de Nov. 2013

LINDE GASES. Disponível em: <www.lindegases.com.br>. Acesso em: 01 de Set. 2013.

LUZ, L. P. Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos. **Dissertação de Mestrado**. Porto Alegre: Instituto de Química – UFRGS, 1998.

PANTOJA, P. A. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho Próximo na caracterização da Carga de Petróleo para o processo de Destilação Atmosférica**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, 2006.

PETROBRÁS. Disponível em: <www.petrobras.com.br>. Acesso em: 01 de Jul. 2013.

POFFO, I.R.F. 2000. **Vazamentos de óleo no litoral norte do estado de São Paulo**: Análise histórica (1974 a 1999). Dissertação M.Sc. PROCAM/ USP. São Paulo, SP.

Revista TN Petróleo – **Revista Brasileira de Tecnologia e Negócios de Petróleo, Gás, Petroquímica, Química Fina e indústria de Plástico**, ano V, no 27, 2002.

RIAZI, **Characterization and properties of Petroleum Fractions**. 1ª edição. 2005.

RIBEIRO, Marcilio Pelicano. **Aplicação de termogravimetria aplicada à espectrometria de massas para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico**. Dissertação de Mestrado. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

SANTESTEVAN, Vanessa Aguiar. **Caracterização de frações de petróleo brasileiro por cromatografia gasosa**. Porto Alegre: Instituto de Química – UFRGS, 2008.

STOCKER, H.S.S. & SEAGER, S.L.S. 1981. **Química ambiental** – Contaminación del aire y del agua. 1 ed. Barcelona, Editorial Blume.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

TAKESHITA, Elaine Vosniak. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: Análise dos parâmetros físico-químicos**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2006.

TAVARES, M. E. E. **Análise do Refino no Brasil: Estado e Perspectivas - Uma Análise "Cross-Section"**. Tese de Doutorado. Programa de Planejamento Energético/COPPE/UFRJ. Março, 2005.

TERCI, D. B. L. & ROSSI, A. V. **Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução?**. Química Nova. 2002, volume 5, n. 4, PP. 684-688.

THOMAS, J. E. **Organizador. Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2004.