

OBTENÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO PELO MÉTODO SARA

L. S. FARIAS¹, L. B. MEIRELLES¹ e P. M. NDIAYE¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
E-mail para contato: larissafarias@eq.ufrj.br

RESUMO – O petróleo ainda é uma das principais fontes de energia atualmente e seus derivados possuem alta importância comercial. Caracterizado como uma mistura majoritária de hidrocarbonetos, contendo não-hidrocarbonetos como compostos minoritários, pode ser dividido principalmente em: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Essas frações podem ser separadas a partir de procedimentos normatizados pela ASTM que possuem como fundamentos básicos conceitos de solubilidade em diferentes solventes. Objetiva-se com o presente trabalho obter as frações do petróleo em termos de saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. As frações obtidas serão utilizadas numa etapa posterior para investigar o comportamento do equilíbrio de fases na presença de CO₂. O estudo do equilíbrio de fases para cada fração fornece informações importantes para determinar os equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor.

1. INTRODUÇÃO

O Petróleo é comumente definido como uma mistura de líquidos, sólidos e gases, com a predominância de hidrocarbonetos e derivados orgânicos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, sabe-se que o petróleo bruto ainda pode conter determinadas quantidades de substâncias inorgânicas, como a água e alguns gases, mas essas não fazem parte de sua composição. Certas propriedades como viscosidade, cor e odor são resultantes do predomínio de famílias de hidrocarbonetos em relação a outras – predomínio de destilados leves origina petróleo mais claro e fluído, enquanto destilados pesados conferem cor escura e alta viscosidade (Farah, 2013).

Os hidrocarbonetos são os compostos majoritários do petróleo, constituindo cerca de 70% a 97% de sua composição. Em geral, a composição do petróleo é dividida da seguinte forma: (i) hidrocarbonetos e (ii) não hidrocarbonetos (resinas, asfaltenos, compostos sulfurados, compostos oxigenados, compostos nitrogenados e compostos organometálicos. A classe (i) pode ser subdividida da seguinte maneira: parafinas, olefinas e aromáticos. Dentro os citados, sabe-se que os saturados, os aromáticos, as resinas e os asfaltenos são os principais componentes do petróleo (Farah, 2013).

A seguir, na Tabela 1, explicita-se a composição química típica de petróleos, em geral.

Tabela 1 – Composição química percentual (%) de um petróleo típico. Adaptado de Thomas, 2004.

Componente	Composição
Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas	30%
Aromáticos	30%
Resinas e Asfaltenos	10%

Os hidrocarbonetos, como sugere o nome, são substâncias formadas apenas por uma cadeia hidrocarbônica. Sabe-se que todos os petróleos possuem os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes proporções e é essa variação que originará a diferentes tipos de petróleo. São denominados saturados (ou parafínicos) quando a cadeia hidrocarbônica é formada apenas por ligações simples, sendo ela linear, ramificada ou cíclica. As olefinas são hidrocarbonetos que apresentam ligações duplas ou simples. Os aromáticos são caracterizados pela presença de um ou mais anel aromático em sua estrutura (Thomas, 2004).

Os asfaltenos e as resinas são moléculas grandes, formadas por esqueletos hidrocarbônicos que podem conter enxofre, oxigênio e nitrogênio. A estrutura principal é geralmente formada por anéis aromáticos. Devido às semelhanças estruturais, existe certa dificuldade para separar e isolar resinas de asfaltenos, assim como para defini-los distintamente. A *American Society for Testing and Materials (ASTM)* define que “a fração do petróleo solúvel em tolueno e benzeno a quente, mas insolúvel em *n*-Heptano se trata dos asfaltenos, enquanto a fração solúvel em *n*-pentano e insolúvel em propano são as resinas”. Em adição, os asfaltenos se diferem das resinas nos seguintes tópicos: (i) as asfaltenos estão dispersos no petróleo, formando um sistema coloidal, enquanto as resinas estão dissolvidas; e (ii) resinas purificadas são líquidos pesados ou sólidos pastosos e os asfaltenos puros se apresentam na forma de sólidos escuros (Thomas, 2004; Brasil, 2012; ASTM, 2017).

Uma substância pode possuir três fases – a fase líquida, sólida e gasosa – e a existência (ou coexistência) delas depende das condições de temperatura e pressão. A relação entre as fases de uma substância, assim como a mudança de uma fase para a outra, e as variáveis temperatura e pressão pode ser representada em um *diagrama de fases*. Assim como substância puras, o comportamento de misturas também pode ser representado por diagramas de fases. Diversos sistemas termodinâmicos importantes consistem em duas – ou mais – fases em equilíbrio. De maneira que o conhecimento acerca das informações sobre como o sistema se comporta em relação à variação da pressão e da temperatura fornece informações importantes sobre o comportamento dessas substâncias (ex.: ponto de fusão e ponto de ebulição (MacQuarrie & Simon, 1997).

Como mencionado, o petróleo é uma mistura substâncias específicas e também pode ter seu comportamento frente a condições variadas de pressão e temperatura descrito por um diagrama de fases. Considerando que os reservatórios se encontram em condições diferentes de



temperatura e pressão, e que essas variáveis influenciam no estado das substâncias, o estudo do comportamento do equilíbrio de fases do petróleo pode ser utilizado para a classificação de reservatórios (se são reservatórios de óleo, de gás ou se possuem as duas fases em equilíbrio), e por consequência, descrever o comportamento de fases da mistura presente no reservatório e classificar o sistema de hidrocarbonetos. Além disso, o estudo pode ser utilizado como uma ferramenta para aprimorar etapas do processo de refino do petróleo.

O presente trabalho tem como objetivo separar as frações – asfaltenos, resinas, aromáticos e saturados – do petróleo, de acordo com normas da ASTM

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente, foi separada a fração dos asfaltenos do petróleo seguindo a norma *ASTM D6560 (Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products)*.

Foi pesado, aproximadamente, 10 g de amostra em um balão de fundo chato, ao qual foram adicionados 300 mL de *n*-Heptano. O conjunto foi mantido em refluxo e aquecimento durante 1 hora. Aguardou-se 15 minutos para o resfriamento, e então, a mistura petróleo/*n*-Heptano foi mantida em repouso, em ambiente com ausência de luz, durante 1h30. Após o repouso, a mistura foi filtrada a vácuo para separar os asfaltenos dos maltenos. Os asfaltenos permaneceram retidos no papel de filtro, enquanto os maltenos permaneceram solubilizados no heptano. A mistura de maltenos com heptano foi reservada para posterior eliminação do solvente.

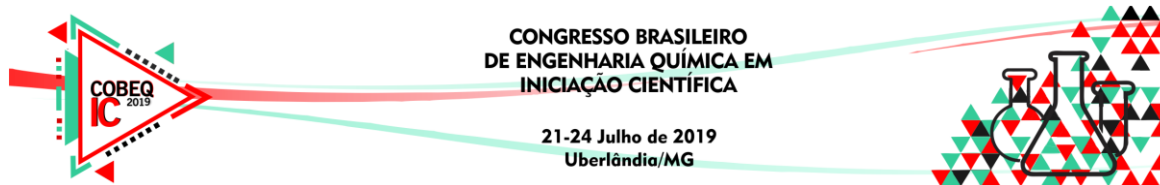
O filtrado obtido foi recolhido no papel de filtro, e esse último foi alocado no extrator utilizado para o refluxo. Ao extrator, encaixou-se um balão de fundo chato com 100 mL de *n*-Heptano, para submeter o filtrado a uma lavagem com o solvente, a fim de remover resquícios de maltenos ainda presentes. O refluxo foi realizado até o gotejamento incolor, isto é, até que se goteje apenas o solvente, indicando total extração. O conteúdo do balão também foi reservado e esse foi substituído por um balão contendo 60 mL de Tolueno, manteve-se o papel de filtro no extrator.

Novamente, submeteu-se o filtrado ao refluxo até o gotejamento incolor. Essa lavagem é utilizada para extrair os asfaltenos do papel de filtro. Após o final do refluxo, a mistura contendo tolueno e asfaltenos foi submetida a rotaevaporação à vácuo do solvente. O balão foi levado a peso constante para garantir a total ausência de tolueno, para então, retirar os asfaltenos do balão e armazená-los.

O procedimento de separação dos asfaltenos foi realizado diversas vezes, até obter-se a quantidade desejada do produto.

As misturas contendo heptano e maltenos também foram submetidas a rotaevaporação do solvente e a fração de maltenos foi reservada para a posterior separação dos saturados, aromáticos e resinas pelo método SARA – norma D2007 da ASTM.

A metodologia SARA (saturados, aromáticos e resinas) possui como técnica basal a cromatografia em coluna. Como fase estacionária, utilizou-se sílica gel e argila. Como fase



móvel, três solventes foram utilizados: *n*-Pentano e uma mistura 50% v/v de tolueno e acetona. Para o procedimento, foi necessário manter a sílica durante quatro horas na estufa, para sua ativação

Inicialmente, foi pesado, aproximadamente, 10 g da amostra contendo apenas os maltenos. A quantidade pesada da amostra foi solubilizada em 25 mL de *n*-Pentano. Preencheram-se duas colunas com a fase estacionária. A coluna inferior com argila e a inferior com sílica. Após a montagem do aparato, a corrida foi iniciada ao transferir a solução de maltenos para o topo da coluna. Após as lavagens necessárias do recipiente contendo a amostra, o eluente inicial – *n*-Pentano – foi adicionado continuamente a coluna. A eluição foi descontinuada ao obter-se, aproximadamente, 300 mL da primeira fração, contendo saturados.

Em seguida, utilizou-se como segundo eluente 400 mL da mistura 50% v/v tolueno/acetona. Primeiro, recolheu-se a segunda fração – de aromáticos – até a primeira gota com coloração diferente, isto é, até não estar mais incolor. Por último, obteve-se a terceira fração contendo as resinas. Para cada fração obtida, os solventes foram removidos da maneira adequada.

O procedimento SARA foi realizado repetidamente até a obtenção da quantidade necessária dos produtos desejados.

As frações isoladas obtidas estão em observação na célula de equilíbrio, aparato no qual é possível observar o comportamento do sistema fechado com CO₂ e à altas pressões. Espera-se construir um diagrama de fases com os futuros resultados.

De maneira geral, o procedimento experimental foi realizado conforme os fluxogramas a seguir (figuras 1 e 2).

Figura 1 – Fluxograma geral do processo de separação de asfaltenos do petróleo, seguindo a norma D6560 da ASTM.

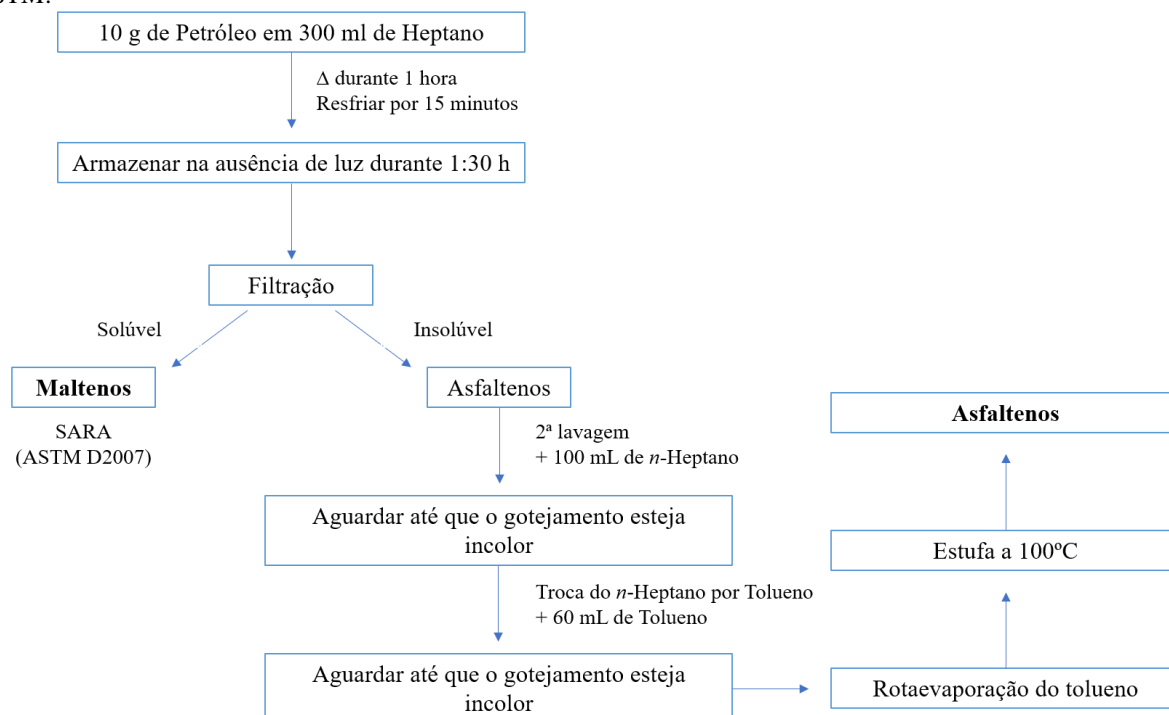
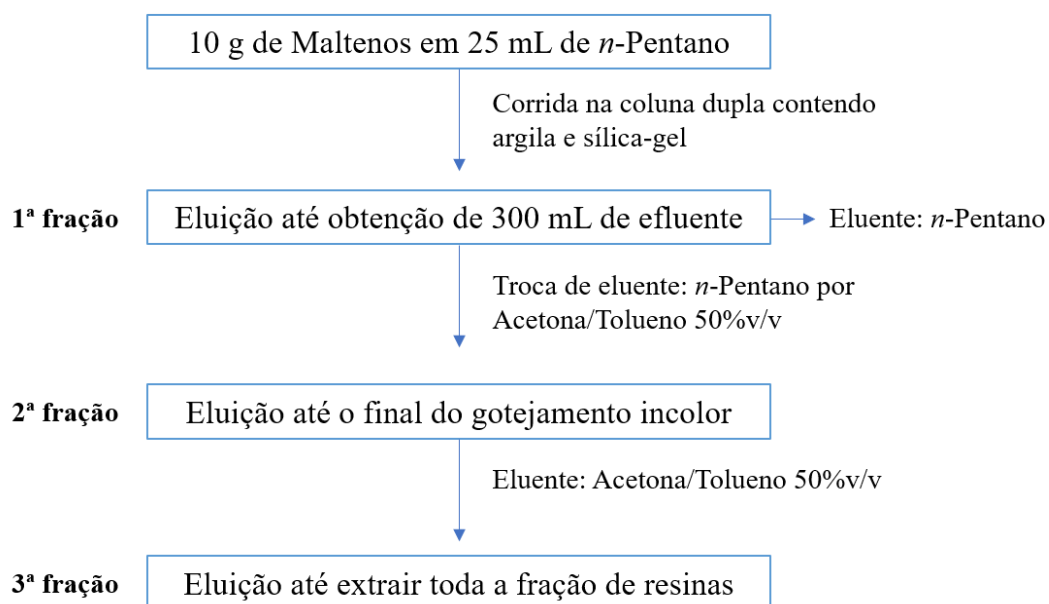


Figura 2 – Fluxograma geral do SARA, seguindo a norma D2007 da ASTM, no qual 1ª fração refere-se aos saturados, 2ª fração aos aromáticos e 3ª, resinas.





3. NOMENCLATURA

Δ - aquecimento

ASTM – American Society for Testing and Materials

CO₂ – dióxido de carbono

g – gramas

mL – mililitros

v/v – volume por volume

4. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Petróleo e derivados. Disponível em <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em março de 2019.

ASTM D2007-11(2016), Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org

ASTM D6560-17, Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. Rio de Janeiro: LTC. 2012. 266 p.

FARAH, M. A. Petróleo e Seus Derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. Rio de Janeiro: LTC. 2013. 261 p.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. Physical Chemistry: A molecular approach. Sausalito, California: University Science Books. 1997. 1360 p.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2ª edição. Rio de Janeiro: Editora Interciência, Petrobrás. 2004. 272 p.