

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

“Estudo da correlação de resultados da Destilação de petróleo pelas normas ASTM D2892 e D5236 com a Destilação Simulada pela ASTM D7169”.

“Evaluation of Data correlation from crude oil distillation by ASTM D2892 and D5236 with Simulated Distillation (SIMDIS) by ASTM D7169”

Lucas Oliveira Santos de Queiroz

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2017**

Lucas Oliveira Santos de Queiroz

“Estudo da correlação de resultados da Destilação de petróleo pelas normas ASTM D2892 e D5236 com a Destilação Simulada pela ASTM D7169”.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro

**VITÓRIA
2017**

“Estudo da correlação de resultados da Destilação de petróleo pelas normas ASTM D2892 e D5236 com a Destilação Simulada pela ASTM D7169”.

Lucas Oliveira Santos de Queiroz

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado em 14/06/2017 por:

Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Kinglston Soares
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, 14 de Junho de 2017

A todos aqueles que lutam diariamente por um mundo melhor buscando sinceramente o bem estar de todos à sua volta.

AGRADECIMENTOS

À Antônio, Nora, Barbara, Mariah e Davi, minha família, que de forma incondicional sempre esteve presente e me apoiou em todos os momentos;

À Ahnaiá, que se tornou minha irmã do coração e me ajudou na revisão de texto;

Ao meu namorado Rodrigo, que chegou na metade dessa jornada mas foi um dos meus pilares sustentadores durante o processo;

Aos meus amigos pelo vital apoio nas adversidades e diversão nos momentos de alegria: José Nilton, Bruno, Ilson, Thaíssa, Pedro, Lívia, Guilherme, Álisson, Felipe, Lorraine, Flávia, Walber, Francisco, Jéssica, Wagner, Walmer, Aline, Arthur, Deise e Alexandra;

À Maristela, quem me ensinou tanto sobre Cromatografia, SIMDIS e sobre a vida;

À Universidade Federal do Espírito Santo, ao Programa de Pós-graduação em Química e ao meu Orientador Eustáquio de Castro pela orientação e oportunidade de ingresso no Programa de pós-graduação em química;

À CAPES pela bolsa recebida;

Ao Julio do CENPES pelo treinamento e autorização do uso de seu algoritmo de similaridade;

À Raíza e Paulo pela ajuda na escolha das ferramentas quimiométricas;

Aos professores Marcos e Paulo pela valiosa avaliação da minha qualificação, cujos conselhos tornaram meu trabalho final muito superior;

À equipe do Laboratório de Cromatografia pela companhia durante o período de análises.

“O mundo é uma escola,
A vida é um circo.
Amor: palavra que liberta,
Já dizia o profeta”

Marisa Monte (e o profeta Gentileza)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema de um cromatógrafo a gás.....	19
FIGURA 2 – Detector de Ionização em chama.....	21
FIGURA 3 – Exemplo de cromatograma de SIMDIS: petróleo com API 31.....	23
FIGURA 4 – Fluxograma do procedimento experimental.....	26
FIGURA 5 – Cromatograma amostra 35 – API: 40,5.....	32
FIGURA 6 – Cromatograma amostra 21 – API: 23,4.....	33
FIGURA 7 – Cromatograma amostra 99 – API: 13,1.....	34
FIGURA 8 – Curvas PEV das amostras: 35 (leve), 21(média) e 99 (pesada).....	35
FIGURA 9 – Cromatograma da amostra 42.....	39
FIGURA 10 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 42...39	39
FIGURA 11 – Cromatograma da amostra 53.....	40
FIGURA 12 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 53...40	40
FIGURA 13 – Cromatograma da amostra 74.....	41
FIGURA 14 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 74...41	41
FIGURA 15 – Gráfico de variação de temperatura entre as frações de SIMDIS e PEV da amostra 42.....	43
FIGURA 16 – Gráfico de variação de temperatura entre as frações de SIMDIS e PEV da amostra 53.....	43
FIGURA 17 – Gráfico de variação de temperatura entre as frações de SIMDIS e PEV da amostra 74.....	44
FIGURA 18 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 02...48	48
FIGURA 19 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 12...48	48
FIGURA 20 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 18...49	49
FIGURA 21 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 25...49	49
FIGURA 22 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 48...50	50
FIGURA 23 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 54...50	50
FIGURA 24 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 60...51	51
FIGURA 25 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 64...51	51
FIGURA 26 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 76...52	52
FIGURA 27 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 89...52	52
FIGURA 28 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 94...53	53
FIGURA 29 – Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 99...53	53

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Classificação de petróleos quanto ao grau API.....	16
TABELA 2 – Derivados de petróleo e típicas faixas de corte	16
TABELA 3 – Grau API das amostras analisadas.....	27
TABELA 4 – Média das similaridades das replicatas de cada amostra	30
TABELA 5 – Densidade API das amostras com menor similaridade entre replicatas.....	31
TABELA 6 – Similaridade SIMDIS LabPetro - CENPES	36
TABELA 7 – Densidade API amostras de menor similaridade LabPetro-CENPES...	37
TABELA 8 – Amostras escolhidas para correlação SIMDIS – PEV	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API – *American Petroleum Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CCD – Cromatografia em camada delgada

CENPES – Petrobras - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

CG - cromatografia gasosa

CGAR - cromatografia gasosa de alta resolução

CLAE - cromatografia líquida de alta eficiência

DHA - análise detalhada de hidrocarbonetos, do inglês: *Detailed hydrocarbon analysis*

FID - detector de ionização em chama, do inglês: *Flame ionization detector*

MCN - mistura complexa não-resolvida

NAT – número de acidez total

NCQP – Núcleo de Competências em Química do petróleo

PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro

PTFE - politetrafluoretileno

SIMDIS – Destilação Simulada (do inglês *Simulated Distillation*)

TBP – *True boiling point* (ponto de ebulição verdadeiro)

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

% - porcentagem

% m/m – porcentagem massa/massa

bias - Viés

°C – grau Celsius

g - grama

mg - miligrama

mg.KOH/g – miligrama de hidróxido de potássio por grama

SDV – desvio padrão de validação

t – t de student

V - volt

y_i – Dados de referência para o teste de viés

y_i' - Dados previstos para o teste de viés

RESUMO

A Destilação é um dos processos mais importantes na caracterização do petróleo pois o separa em diferentes frações. O conhecimento da distribuição dos pontos de ebulição dos componentes do petróleo e da proporção de seus cortes é essencial para o controle e logística desse processo durante o refino, além de garantir sua qualidade e possibilitar a valoração do óleo cru. Os métodos laboratoriais mais utilizados atualmente para este fim são as ASTM D2892 (destilação atmosférica: atinge temperatura máxima de 400 °C) e ASTM D5236 (destilação a vácuo: utiliza pressões reduzidas para destilar o resíduo atmosférico para evitar o craqueamento das moléculas). A curva PEV (curva de pontos de ebulição verdadeiros - resultado laboratorial da destilação física) é obtida através da soma dos resultados das destilações atmosférica e a vácuo. Entretanto, esses processos demandam grandes quantidades de amostra (de 5 a 40 L) e tempo (3 a 4 dias). A Destilação Simulada por cromatografia gasosa (SIMDIS, do inglês *Simulated Distillation*) se apresenta como uma interessante solução para contornar esses problemas. A amostra é volatilizada e a separação de seus compostos ocorre no interior de uma coluna cromatográfica sob uma variação de temperatura controlada, produzindo um cromatograma e uma curva PEV. Neste trabalho, 98 amostras de petróleo nacionais e internacionais foram analisadas e seus dados foram correlacionados em diferentes etapas. Inicialmente, cada amostra foi analisada utilizando o método ASTM D7169 (SIMDIS) no laboratório de cromatografia do LabPetro na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Essa etapa gerou 4 replicatas para cada amostra, as quais foram submetidas a uma avaliação de similaridade para determinar qual apresentou o melhor resultado. Os dados da melhor replicata foram correlacionados com os obtidos no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES-Petrobras). A primeira comparação foi uma avaliação de similaridade realizada entre os resultados de SIMDIS dos dois laboratórios, realizada para 44 amostras (amostras cujos resultados de SIMDIS foram disponibilizados pelo CENPES). Em seguida, os dados de SIMDIS obtidos na UFES foram correlacionados com os da destilação convencional do CENPES-Petrobras. A correlação dos resultados se deu através da comparação dos valores de ponto de ebulição a cada 5% de recuperação em massa. A fim de obter esses valores para as duas técnicas, foi feito um ajuste polinomial de quinta ordem. Por fim, foi aplicado um teste de Viés para avaliar a correlação dos dados. A avaliação final dos resultados evidenciou uma boa similaridade entre os resultados da destilação convencional e SIMDIS. A correlação para 13 petróleos (de um total de 15) obteve bons, não exibindo erros sistemáticos significativos.

Palavras-chave: Petróleo, Destilação, PEV, Destilação Simulada, SIMDIS

ABSTRACT

True Boiling Point (TBP) Distillation is one of the most important stages of crude oil Characterization because it yields different fractions. Knowing the boiling point distribution and the proportion of these fractions is really important in the control and logistics of refining processes besides making possible evaluation of petroleum price. The most used laboratorial methods are ASTM D2892 (atmospheric distillation: reaches 400 °C) and ASTM D5236 (vacuum distillation: use low pressure to heat atmospheric residue without cracking its molecules). True boiling point curve (TBP curve – result of Lab physical distillation) is obtained by connecting data from atmospheric and vacuum distillation. However these methods require big amounts of sample (5 to 40 L) and time (from 3 to 4 days). Simulated Distillation (SIMDIS) by Gas Chromatography is an attractive alternative to avoid these problems. Samples are volatilized and its compounds are separated inside chromatographic column under controlled temperature, yielding chromatograms and TBP curves. In this paper, 98 crude oil samples were analyzed and data were correlated in different steps. In the first step, each sample was analyzed using ASTM D7169 (SIMDIS) in the Chromatography Laboratory of LabPetro in the Federal University of Espírito Santo (UFES). It yielded 4 replicates for each sample and a similarity evaluation was made to determine which one had the best result. Data of the selected replicate was compared to results from CENPES-Petrobras. In the first comparison, similarity of SIMDIS' data from the two labs was evaluated for 44 crude oils (samples which CENPES provided data). The following step was comparing data from SIMDIS of UFES with data of TBP Distillation from CENPES-Petrobras. Data correlation was made comparing boiling point at each 5% of mass recuperation point. To obtain values at these points, a fifth-degree polynomial fit was used and Bias test was applied to compare data. The final results showed good correlation between data of SIMDIS and TBP distillation. Samples of 13 petroleum exhibited good results (from 15 samples analyzed) without significant systematic errors.

Keyword: crude oil, Distillation, TBP, Simulated Distillation, SIMDIS

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1. Petróleo	15
2.2. Destilação do Petróleo	16
2.3. Cromatografia	18
2.3.1. Histórico	18
2.3.2. Cromatografia Gasosa	19
2.3.3. Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa	21
2.3.4. Comparação Destilação Simulada – Destilação física	23
3. OBJETIVOS	25
3.1. Objetivo Geral	25
3.2. Objetivos Específicos	25
4. METODOLOGIA	26
4.1. Materiais	26
4.1.1. Reagentes	26
4.1.2. Equipamentos e Softwares	26
4.1.3. Amostras	27
4.2. Análises	28
4.3. Tratamento de Dados	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Similaridade replicatas SIMDIS LabPetro e perfis cromatográficos	30
5.2. Similaridade SIMDIS LabPetro - SIMDIS CENPES	36
5.3. Similaridade SIMDIS - PEV	38
6. CONCLUSÕES	45
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
ANEXO	48

1. INTRODUÇÃO

Produto de grande valor comercial e matéria prima de inúmeras indústrias, o petróleo é uma das principais fontes de energia ao redor do mundo. Sendo ele uma mistura complexa de inúmeros compostos, principalmente hidrocarbonetos, necessita de um tratamento prévio para que seja efetivamente usado. Dessa forma, o petróleo passa pelas refinarias onde ocorrerá o processo de destilação no qual suas frações serão separadas de acordo com suas faixas de ponto de ebulição.¹⁻³

Para que o petróleo seja destinado para refinaria apropriada e seja devidamente valorado (de acordo com as proporções de suas frações), é necessário que seja obtida uma curva de pontos de ebulição verdadeiros, chamada curva PEV. Ela é produzida utilizando métodos de destilação laboratorial e exibe ponto de ebulição em função do percentual de massa recuperada.¹⁻³

Os métodos mais utilizados são as ASTM D2892⁴ e ASTM D5236⁵ de destilação atmosférica e a vácuo, respectivamente. A união desses dois ensaios produz a tão importante curva PEV. Entretanto, esses são processos que demandam grandes quantidades de tempo (3 a 4 dias), amostra (4 a 40 L) e dinheiro (aprox. R\$19.000,00/amostra) para serem feitos. Uma opção interessante que contorna esse problema é a utilização da destilação simulada por cromatografia gasosa, também conhecida como SIMDIS (do inglês: *simulated distillaton*). A utilização da ASTM D7169⁶ nessa técnica alcança resultados análogos aos da destilação física demandando apenas 200 miligramas de amostra e 45 minutos de análise.

Este trabalho buscou correlacionar os dados da destilação física, pelos métodos ASTM D2892 e ASTM D5236, como os obtidos pela ASTM D 7169 de destilação simulada para evidenciar a proximidade entre seus resultados, validando a utilização da técnica de SIMDIS como substituta para a destilação física em escala laboratorial. Para isso foram utilizadas ferramentas estatísticas que comprovaram a viabilidade da substituição das técnicas. Os resultados permaneceram dentro do limite aceitável e não foram detectados erros sistemáticos significativos durante a correlação de dados.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Petróleo

O petróleo é um produto de grande importância e valor econômico para o Brasil e para mercado mundial. Além da geração de diversos produtos importantes no seu refino (gás, combustíveis, lubrificantes, entre outros), ele constitui a matéria prima de uma infinidade de indústria do setor petroquímico. Dentre as inúmeras definições existentes, estão:

- American Society for Testing and Materials - ASTM:

"Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido".

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (segundo a LEI Nº 9.478, DE 6/8/1997):

"Todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e condensado"

Durante sua caracterização primária, é calculado o grau API do óleo a partir da sua densidade à 15,6 °C. Esse parâmetro é utilizado na valoração do petróleo e foi desenvolvido pelo *American Petroleum Institute*. A Equação 1 mostra a fórmula para o cálculo do grau API.

$$\text{API} = (141,5 \div \text{densidade da amostra}) - 131,5 \quad (1)$$

O valor da densidade API é inversamente proporcional à densidade, ou seja: quanto maior o API, menos denso é o petróleo. As faixas de classificação podem ser encontradas na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação de petróleos quanto ao grau API.³

Classificação	grau API
Petróleo Leve	> 31,1
Petróleo Médio	22,3 - 31,1
Petróleo Pesado	10,0 - 22,3
Petróleo Extra-pesado	< 10,0

A utilização inicial do petróleo se restringia a técnicas de impermeabilização, embalsamamentos ou fins bélicos.^{7,8} O aumento do interesse nesse recurso se deu após a invenção dos motores a gasolina e diesel. O desenvolvimento de novas técnicas na investigação por áreas produtoras, exploração e tratamento, fizeram com que ele passasse a figurar como importante fonte de energia.⁸

2.2. Destilação do Petróleo

Etapa primordial durante o refino do petróleo, a destilação é um processo largamente utilizado para o seu fracionamento tanto em laboratórios, quanto em refinarias. Essa técnica vem sendo aprimorada com o passar dos anos.^{1,2,7}

Durante esse processo, o óleo é separado em grupos de hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição se encontram dentro de uma determinada faixa de temperatura. Cada grupo é chamado fração ou corte do petróleo.¹⁻³ A composição de cada fração, assim como o seu uso, pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2. Derivados de petróleo e típicas faixas de corte³

Fração	Temp. Ebulição (°C)	Composição	Usos
Gás Residual	<40	C₁-C₂	Gás combustível
GLP		C₃-C₄	uso doméstico e industrial
Gasolina	40-175	C₅-C₁₀	Combustível, solvente
Querosene	175-235	C₁₁-C₁₂	Iluminação, combustível
Gasóleo leve	235-305	C₁₃-C₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C₁₈-C₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400-510	C₂₆-C₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduos	>510	C₃₈₊	Asfalto, piche, impermeabilizantes

A destilação produz uma curva típica para cada petróleo que fornece a informação de percentual destilado por temperatura, chamada de curva de pontos de ebulição verdadeiros ou, simplesmente, curva PEV.¹⁻³ A eficiência do processo é determinada em termos do número de pratos teóricos – quanto mais pratos, maior a eficiência. Geralmente esse número é proporcional ao comprimento da coluna. Um prato teórico, na destilação, é uma seção hipotética da coluna que produz uma fração do destilado.^{9,10} Para a construção da curva, a destilação se divide em duas etapas: destilação atmosférica e destilação a vácuo.

Na atmosférica, o óleo é aquecido a temperaturas entre 300-400° C e direcionado à coluna de destilação à pressão atmosférica. Os cortes mais leves são obtidos na parte superior da coluna, e os mais pesados nas partes inferiores. Produtos que podem ser obtidos nessa etapa: gás de refinaria, nafta, gasolina, querosene, gasóleos (leve e pesado) e o resíduo atmosférico. Cada um deles pode passar por tratamentos específicos e o resíduo segue para a segunda etapa.³

Na destilação a vácuo, o resíduo é mantido a pressões reduzidas (40 a 100 mbar) durante o processo. Esse procedimento evita o craqueamento, ou quebra, das moléculas dos compostos do petróleo ou a formação de coque, uma vez que diminui suas temperaturas de ebulição. Entre os produtos estão: gasóleo leve, gasóleo pesado e resíduo de vácuo. Os gasóleos podem passar por tratamentos e o resíduo pode ser direcionado para coqueamento, hidroprocessamento, gaseificação e visco-redução.³

Em escala laboratorial, a destilação atmosférica segue a norma ASTM D2892⁴ e a destilação a vácuo a ASTM D5236⁵. Apesar da larga aplicação da destilação, o processo apresenta alguns aspectos negativos, como a quantidade de amostra requerida e o tempo de análise. Dessa forma, utiliza-se a destilação simulada por cromatografia gasosa (do inglês, SIMDIS – *simulated distillation*)^{11,12}, que produz resultados bastante confiáveis para a indústria petrolífera. O método normatizado mais utilizado atualmente é a ASTM D7169.⁶ Com o advento dessa técnica, os métodos de destilação convencionais passaram a ser denominados métodos de destilação física, como uma forma de diferenciação entre os processos.⁹⁻¹⁴

2.3. Cromatografia

2.3.1. Histórico

O termo cromatografia se originou, em 1906, com os trabalhos do botânico russo Mikhael Semenovich Tswett. Ele utilizou colunas de vidro preenchidas com diferentes sólidos finamente divididos e éter de petróleo para separar componentes de extratos de folhas. Essa nomenclatura deriva dos termos gregos chrom, que significa cor, e graphe, que significa escrever. No entanto, o processo em si não depende da cor dos analitos, só facilita a visualização da separação.^{1-3,7,9}

A cromatografia pode ser classificada baseando-se em vários aspectos da técnica, como:

- Técnica utilizada – planar ou em coluna;
- Fase móvel empregada;
- Fase estacionária empregada;
- Princípio de separação.⁹

Quanto à forma física do sistema, a técnica pode ser dividida em: cromatografia planar e cromatografia em coluna. A planar, pode ser feita em papel, camada delgada (CCD) ou por centrifugação (Chromatotron). Já a que utiliza coluna, pode usar colunas de vidro, aço, sílica ou politetrafluoretileno (PTFE), sendo elas preenchidas com sólidos, como sílica e alumina, ou colunas capilares com fase aderida em seu interior.^{1-3,7,9}

Em relação à fase móvel, existem a cromatografia líquida, a cromatografia gasosa e a cromatografia supercrítica. Na cromatografia líquida, a fase móvel pode ser eluída apenas pela força da gravidade (cromatografia líquida clássica) ou por uma bomba de alta pressão, por causa da menor granulometria da fase estacionária (cromatografia líquida de alta eficiência- CLAE). Na cromatografia gasosa convencional (CG), são usadas colunas de maior diâmetro e empacotadas com fase estacionária. Já na cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), a fase estacionária está aderida no interior de colunas capilares. Por fim, a cromatografia supercrítica utiliza como gás de arraste um vapor pressurizado acima de sua temperatura crítica.^{1-3,7,9}

A fase estacionária pode ser líquida, sólida ou quimicamente ligada. No caso da líquida, ela pode estar aderida em um suporte sólido. Para fases quimicamente ligadas, os suportes são modificados e apresentam mecanismos de separação

distintos dos outros dois tipos de fase fixa.^{1-3,7,9}

A separação cromatográfica pode ocorrer por processos físicos, químicos ou mecânicos. São eles: adsorção, partição, troca iônica, exclusão, bioafinidade ou misturas desses mecanismos.^{1-3,7,9}

2.3.2. Cromatografia Gasosa

Nessa técnica, a amostra é injetada no equipamento, volatilizada e introduzida na coluna. A fase móvel é um gás, que carreará a amostra por toda a coluna, interagindo com sua fase estacionária.⁷ A Figura 1 mostra um esquema básico de um cromatógrafo a gás.

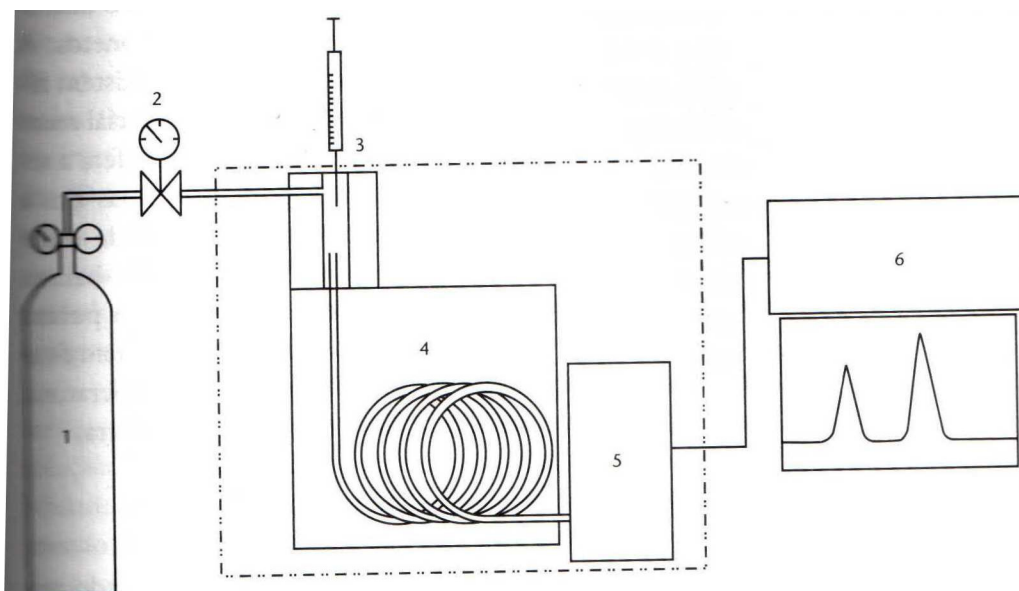


Figura 1. Esquema de um cromatógrafo a gás: 1- fonte de gás de arraste; 2- controlador de vazão e regulador de pressão; 3- sistema de injeção de amostra; 4- coluna cromatográfica; 5- sistema de detecção; 6- sistema de registro e processamento de dados.⁹

A fase móvel vem de um cilindro de gás sob alta pressão. Esse gás pode ser: hélio, nitrogênio, hidrogênio ou argônio. Ele deve ter alta pureza (>99,999%) e não interagir com a fase estacionária. É altamente recomendável o uso de filtros entre o cilindro e o equipamento para eliminar contaminantes, como água e hidrocarbonetos. A presença de impurezas confere instabilidade ao detector e diminui sua capacidade de resposta. Os controladores de vazão e pressão exercem papel muito importante. Com a mudança de temperatura durante a análise, a pressão é mantida constante,

mas a vazão é alterada. Nesse caso a repetibilidade dos tempos de retenção somente é alcançada com o uso desses controladores.⁹

A injeção do analito afeta diretamente na qualidade do sinal obtido.^{1-3,7,9} Se uma quantidade grande de amostra for injetada na coluna, ela perderá eficiência de separação. Isso provoca o aparecimento de assimetria nos picos, prejudicando a determinação dos tempos de retenção. A injeção de gases é comumente feita por válvulas e líquidos são injetados utilizando microsseringas.⁷ Quando a concentração da amostra é alta, utiliza-se a injeção com divisão. Nesse procedimento, somente parte da amostra injetada é introduzida na coluna, sem sobrecarregá-la. Também pode ser empregada uma programação de temperatura no injetor, que auxilia nas análises de compostos lábeis e menos suscetíveis a discriminação.⁹

As colunas cromatográficas podem ser classificadas em: recheadas e capilares. São fabricadas utilizando cobre, aço inoxidável, vidro, sílica, entre outros materiais. Esses materiais não podem interagir, nem com a fase estacionária, nem com os analitos.^{1,7} Elas devem apresentar estabilidade física (evita o deslocamento do filme depositado no seu interior ou a sua perda por volatilização, chamada de “sangramento”) e química (decomposição do filme, que causa instabilidade na linha de base). Nas colunas capilares há um aumento significativo do número de pratos teóricos (recheada analítica: 2400 pratos/m; capilar 3000 pratos/m) devido a menor pressão exercida na coluna, possibilitando um comprimento maior.⁹ Elas ficam inseridas dentro do forno do equipamento, que controla sua temperatura durante a análise.

A escolha do sistema de detecção é crucial e se baseia nos compostos a serem analisados. Deve-se levar em conta a seletividade (podem analisar apenas um elemento, um grupo de substâncias ou podem ser de “resposta universal”), a sensibilidade e a quantidade mínima detectável. São exemplos de detectores: Detector por condutividade térmica, por ionização em chama, por captura de elétrons, entre outros. No detector por ionização em chama (do inglês FID – *flame ionization detector*), o gás de arraste chega ao detector onde uma chama produzida, a base de ar e hidrogênio, queima e ioniza as moléculas que acabaram de sair da coluna cromatográfica. Os íons são coletados por um eletrodo. A corrente gerada é convertida em voltagem, amplificada e captada pelo registrador.^{1-3,7,9}

O detector FID é largamente utilizado devido seus níveis de detectabilidade e resposta quase universal. A magnitude do sinal é proporcional ao número de

carbonos e hidrogênios na molécula, sendo diminuída pelo processo e captura de elétrons, envolvendo grupos eletronegativos formados na combustão.⁹ Atualmente, o registro e tratamento de dados é feito com o auxílio de integradores ou microcomputadores acoplados ao equipamento. A Figura 2 mostra o esquema de um detector de ionização em chama.

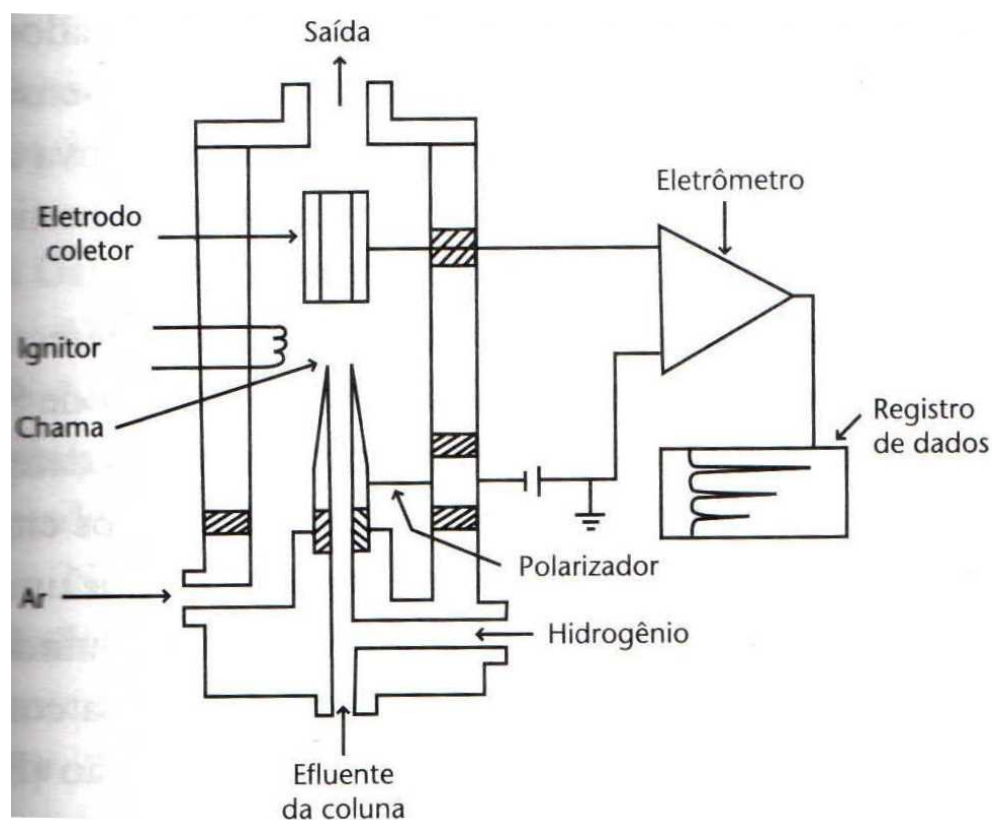


Figura 2. Detector de Ionização em chama.⁹

2.3.3. Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa

A técnica de SIMDIS teve como pioneiros Eggerstsen¹⁵, Green e colaboradores na década de 1960.¹⁴ Green descreveu as condições e aparatos da técnica, além de comparar os resultados obtidos com os da destilação física.¹⁶ O uso de colunas recheadas permitiu uma redução da quantidade de amostra utilizada (miligramas, ao invés de quilogramas) e do tempo gasto (horas, ao invés de dias) requeridos no processo em comparação com a destilação física. A partir de 1973, a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) passou a estabelecer métodos padronizados de análise por destilação simulada: D-3710, D-2887 e D-5307, todos publicados no “ASTM Standards on Chromatography”.¹⁴

Durante os anos de 1980, essa metodologia se estabeleceu para testes com

petróleo e seus derivados. O uso de colunas capilares, em particular das colunas *wide bore* de metal com fino filme depositado, permitiu o desenvolvimento de metodologias para resíduos de vácuo de alto ponto de ebulição. O uso de uma mistura de alcanos com pontos de ebulição conhecidos foi proposto e aprovado como calibração nas metodologias de destilação simulada de alta temperatura.^{14,17}

A eluição de compostos até 720° C e de moléculas com até 116 carbonos foi descrita no final da década de 1980 e início de 1990. A destilação simulada de alta temperatura é, atualmente, parte da rotina em laboratórios de análise de petróleo e vem sendo padronizada sob protocolos ASTM. Uma boa correlação entre esse método e a destilação física (menos de 2% de desvio) tem sido observada para petróleos de diferentes graus API.¹⁷

Atualmente buscam-se avanços tecnológicos para aperfeiçoar a técnica. Dentre eles está o uso de colunas cromatográficas sem fase estacionária³ e o uso de cromatografia bidimensional.¹⁸

Atualmente a ASTM D7169 é a norma mais utilizada em laboratórios que utilizam a destilação simulada por cromatografia gasosa, usando o detector por ionização em chama, para a análise de petróleos. Seus resultados abrangem compostos que variam de C₅ a C₁₀₀ (de cinco a cem carbonos).⁶ A Figura 3 mostra um exemplo de cromatograma resultante da análise de SIMDIS aplicada com esse método. As equações utilizadas para a obtenção da curva PEV durante a análise de SIMDIS pode ser encontrada na ASTM D7169⁶.

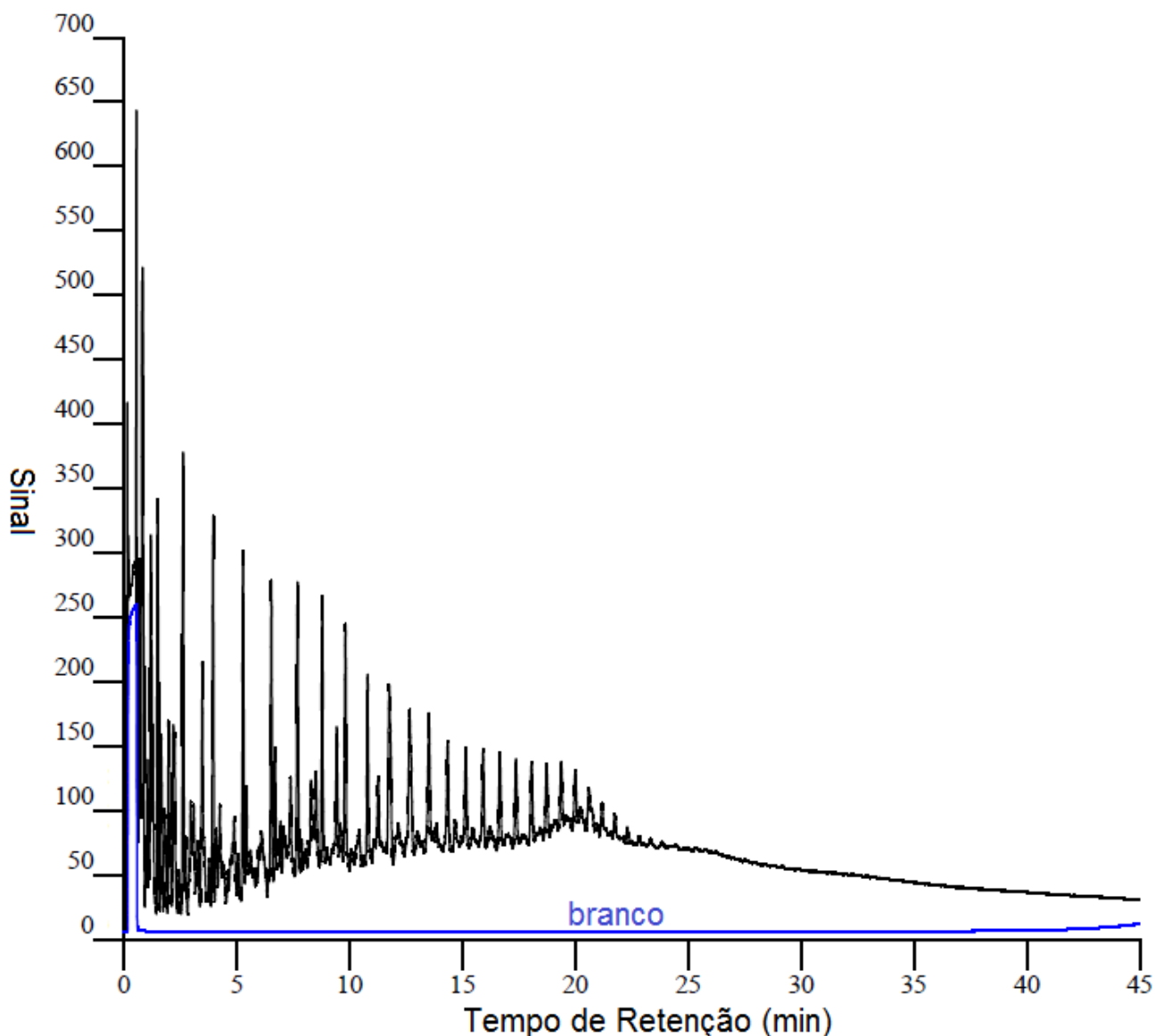


Figura 3. Exemplo de cromatograma de SIMDIS: petróleo com API 31

2.3.4. Comparação Destilação Simulada-Destilação física

Quando operado em condições apropriadas, um cromatógrafo a gás funciona como uma unidade de microdestilação altamente eficiente. Uma das principais vantagens do uso da destilação simulada é, sem dúvida, o alto nível de automação envolvido no processo, o que proporciona não somente uma melhor reprodutibilidade, como também uma menor intervenção por parte do operador no decorrer do processo. Além disso, os tempos de análise das destilações simuladas são bem inferiores (geralmente em torno de 30 a 50 minutos) assim como a quantidade de amostra (geralmente alguns miligramas).¹¹

A comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos (destilação e destilação simulada) apresenta, em alguns casos, diferenças no formato das curvas de destilação e temperaturas no início e final dos processos.¹⁴ Isso pode ser associado a interações dos analitos com a fase estacionária e a presença de compostos mais polares que, diferentemente das n-parafinas, não eluem baseados em seus pontos de ebulição.^{12,19,20} Consequentemente, a técnica de SIMDIS não é usada para analisar misturas contendo compostos de média ou alta polaridade.

Este trabalho propôs uma correlação entre os dados das duas técnicas para uma avaliação do potencial do método SIMDIS como substituto à destilação física em determinados campos da indústria petrolífera. Também foi avaliado se essa substituição seria possível para petróleos de diferentes densidades API.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Avaliar o grau de correlação entre os dados de destilação física (curva PEV obtida pela união de resultados dos métodos ASTM D2892 e D5236) e os da técnica de destilação simulada por cromatografia gasosa pela norma ASTM D7169.

3.2. Objetivos específicos

- Realizar ensaios de destilação simulada (SIMDIS) em diferentes amostras de petróleo;
- Avaliar a similaridade entre dados de SIMDIS obtidos no LabPetro – UFES (Universidade Federal do Espírito Santo) com os do CENPES – Petrobras (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello);
- Correlacionar os dados de SIMDIS obtidos no LabPetro – UFES com dados de destilação física obtidos previamente no CENPES – Petrobras utilizando um ajuste polinomial seguido da avaliação de similaridade entre os resultados das duas técnicas.

4. METODOLOGIA

A metodologia realizada abrangeu etapas de análises laboratoriais, tratamento dos dados obtidos nas análises laboratoriais e análises estatísticas para comparação de dados das técnicas de SIMDIS e PEV.

A metodologia completa aplicada encontra-se representada na Figura 4:

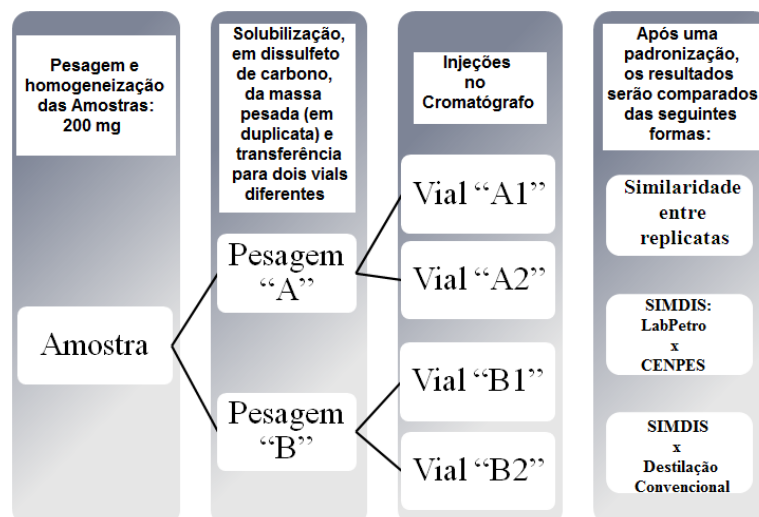


Figura 4. Fluxograma do procedimento experimental

4.1. Materiais

4.1.1. Reagentes

- Solvente: Dissulfeto de Carbono (>99,9%) CHROMASOLV®, for HPLC – Sigma-Aldrich;
- Calibração de parafinas: AC SD HT750 Cal. Light (Part n.: 59.50.101A) e AC SIMDIS 750 Calibration Heavy (Part n.: 59.50.100B)
- Referência – Mistura de parafinas: AC SIMDIS Ref. Sample (Part n.: 56.40.202)

4.1.2 Equipamentos e Softwares

- Cromatógrafo: CG FID AC 6890N (110V) – Agilent Technologies com autoinjeter: G2913A - Agilent Technologies;
- Softwares:
 - GC ChemStation Rev. A.10.02 (1757) - Agilent Technologies (1990-2003) – Software do equipamento;
 - Simulated Distillation versão 7.2.0.0 - Analytical Controls (1990-2002) –

Software de tratamento de dados do equipamento;

- Software: SciLab 5.5.0 – SciLab Enterprises S.A.S 2014 – Cálculo de similaridades entre dados de SIMDIS;

- MatLab 7.9.0.529 (R2009b) – The Mathworks, Inc. 2009 – Correlação SIMDIS – PEV

4.1.3. Amostras

Foram analisados um total de 98 petróleos nacionais e internacionais presentes no acervo de óleos do LabPetro e CENPES-Petrobras. A escolha dessas amostras foi realizada com o intuito de abranger um campo amostral com a maior variedade de tipos de óleos. A Tabela 3 mostra o grau API desses petróleos, evidenciando essa variedade de tipos.

Tabela 3. Grau API das amostras analisadas.

AMOSTRA	API	AMOSTRA	API	AMOSTRA	API
1	54,0	34	29,5	67	17,6
2	41,9	35	40,5	68	29,0
3	17,0	36	21,0	69	30,8
4	32,5	37	23,6	70	28,8
5	25,5	38	52,0	71	29,6
6	23,6	39	36,7	72	28,3
7	29,9	40	32,9	73	28,1
8	53,3	41	30,8	74	26,2
9	11,4	42	34,0	75	17,7
10	26,8	43	29,3	76	26,9
11	26,7	44	22,7	77	47,6
12	39,5	45	28,4	78	22,1
13	29,0	46	29,8	79	30,4
14	28,4	47	27,8	80	28,1
15	29,4	48	44,6	81	21,9
16	24,4	49	33,0	82	28,8
17	29,6	50	30,6	83	29,7
18	22,0	51	52,4	85	30,2
19	30,8	52	28,4	86	32,3
20	30,6	53	29,6	87	22,2
21	23,4	54	25,9	88	31,4
22	28,7	55	25,6	89	30,5
23	29,2	56	30,1	90	30,9
24	29,8	57	29,6	91	28,1
25	32,1	58	29,4	92	22,6
26	25,5	59	29,0	93	30,2
27	37,8	60	28,7	94	17,7
28	30,2	61	31,7	95	32,4
29	41,0	62	29,3	96	29,1
30	25,9	63	26,8	97	30,8
31	35,9	64	23,6	98	22,2
32	28,0	65	28,4	99	13,1
33	27,5	66	41,0		

Apesar de existirem petróleos com densidades API coincidentes, estes apresentam outras características físico-químicas que os diferenciam e influenciam os resultados obtidos, como a distribuição de Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, que influencia na interação da amostra com a coluna cromatográfica.

4.2. Análises

As análises de SIMDIS foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) do LabPetro, na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) sob as condições do método ASTM D7169-11. Previamente à injeção de amostras no equipamento, foram realizadas análises de branco (solvente puro – feita subtrair o sinal do solvente do resultado da amostra), calibração (mistura de compostos com ponto de ebulição conhecido – possibilitou a identificação de compostos de acordo com o ponto de ebulição) e de referência (permitiu obter a proporção entre sinal e massa para que a recuperação percentual seja calculada). Somente após a verificação da qualidade dessas injeções prévias, de acordo com a ASTM D7169, o equipamento foi considerado em condições para que as amostras pudessem ser injetadas. Cada amostra de petróleo foi pesada duas vezes e cada pesagem (aproximadamente 200 mg de amostra solubilizadas em 10 g de dissulfeto de carbono) foi injetada duas vezes. Dessa forma, cada amostra gerou 4 replicatas.

4.3. Tratamento dos Dados

As replicatas obtidas de cada amostra passaram por uma avaliação de similaridade utilizando o algoritmo matemático desenvolvido e utilizado no CENPES-Petrobras baseado em distância euclidiana. A replicata que apresentou maior similaridade com as outras três foi escolhida para ser utilizada nas comparações com os resultados de SIMDIS e Destilação gerados no CENPES.

Para comparar os Dados de SIMDIS e PEV, foi realizado um ajuste polinomial para que as temperaturas apresentadas nas duas técnicas estivessem correlacionadas com uma variação gradual de 5% de recuperação de massa (no intervalo de 0 a 100%). Para que fosse avaliada a presença de erros sistemáticos significativos, foi realizado um teste de Viés.

O teste de Viés numa comparação de dados na qual uma série de dados é admitida como os dados de referência (no caso, a PEV) e a outra série como dados

previstos (SIMDIS) de acordo com a equação 2.

$$bias = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y'_i - y_i) \quad (2)$$

Onde *bias* é o viés, y'_i são os dados revistos (SIMDIS) e y_i são os dados de referência (TBP Distillation). Então são calculados o desvio padrão de validação (SDV) e o valor de *t* de student de acordo com as equações 3 e 4, respectivamente.²¹

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum[(y'_i - y_i) - bias]^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$t = \frac{|bias| - \sqrt{n}}{SDV} \quad (4)$$

Se o *t* de previsão for menor que o *t* de referência, os erros sistemáticos não são significativos. Isso significa, nesse estudo, que os valores das duas técnicas estão próximos. Se o *t* de previsão for maior, os erros sistemáticos são significativos e a similaridade de dados não é satisfatória.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Similaridade replicatas SIMDIS LabPetro e perfis cromatográficos

As quatro replicatas produzidas para cada amostra foram submetidas ao algoritmo para avaliação de similaridade entre si. Os valores médios obtidos para cada óleo estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Média das similaridades das replicatas de cada amostra

AMOSTRA	SIMILARIDADE	AMOSTRA	SIMILARIDADE	AMOSTRA	SIMILARIDADE
1	98,5%	34	99,9%	67	99,8%
2	98,1%	35	98,5%	68	99,8%
3	99,9%	36	99,9%	69	99,5%
4	99,7%	37	99,8%	70	99,8%
5	99,8%	38	95,5%	71	99,8%
6	100,0%	39	99,7%	72	99,7%
7	99,8%	40	99,9%	73	99,1%
8	97,9%	41	99,9%	74	99,8%
9	99,9%	42	99,9%	75	99,9%
10	99,9%	43	99,5%	76	99,8%
11	99,7%	44	99,4%	77	99,0%
12	99,1%	45	99,9%	78	99,7%
13	99,8%	46	99,9%	79	99,6%
14	99,7%	47	99,9%	80	99,8%
15	99,9%	48	98,2%	81	99,7%
16	99,9%	49	99,0%	82	99,7%
17	99,8%	50	99,7%	83	99,4%
18	99,7%	51	98,9%	85	99,8%
19	99,9%	52	99,9%	86	99,7%
20	99,5%	53	99,7%	87	99,7%
21	99,7%	54	99,8%	88	99,8%
22	99,6%	55	99,4%	89	100,0%
23	99,6%	56	99,6%	90	99,7%
24	99,8%	57	99,8%	91	99,8%
25	99,7%	58	99,6%	92	99,8%
26	99,9%	59	99,6%	93	99,9%
27	99,6%	60	99,7%	94	99,9%
28	99,9%	61	99,7%	95	99,9%
29	98,1%	62	99,6%	96	99,7%
30	99,9%	63	99,8%	97	99,9%
31	99,4%	64	99,6%	98	99,7%
32	99,7%	65	99,9%	99	99,9%
33	99,9%	66	98,7%		

Segundo o desenvolvedor do algoritmo, uma boa similaridade é aquela cujo valor é maior ou igual a 98,5%. Como pode ser visto na tabela 4, apenas 5 amostras tiveram valores inferiores e, ainda assim, eles ficaram bem próximos desse limite – o menor valor obtido foi o de 95,5% (para a amostra 38). Ao observar suas densidades API (apresentadas na Tabela 5) é possível explicar os valores de similaridade inferiores ao limite apresentados para esses petróleos.

Tabela 5. Densidade API das amostras com menor similaridade entre replicatas.

AMOSTRA	SIMILARIDADE	API
2	98,1%	41,9
8	97,9%	53,3
29	98,1%	41,0
38	95,5%	52,0
48	98,2%	44,6

A ASTM D7169, utilizada nas análises, apresenta uma restrição técnica que prevê uma baixa resolução do sinal no início dos cromatogramas - na faixa de C₅ a C₁₀. Essa restrição pode ser contornada aliando os resultados de SIMDIS aos de outra técnica: a análise detalhada de hidrocarbonetos (DHA – do inglês *Detailed hydrocarbon analysis*) Entretanto, esta não é realizada no LabPetro-UFES, motivo pelo qual não foi utilizada no trabalho.

Por se tratarem de amostras de baixa densidade API (devido ao fato de apresentarem maior quantidade de compostos com cadeias carbônicas menores), é esperado que estas apresentem um erro maior que petróleos médios e pesados. Porém esse erro obtido é baixo e encontra-se dentro do limite aceitável pelo método.

A seguir serão apresentados exemplos de perfis cromatográficos e curvas PEV de petróleos de densidade API leve, médio e pesado.

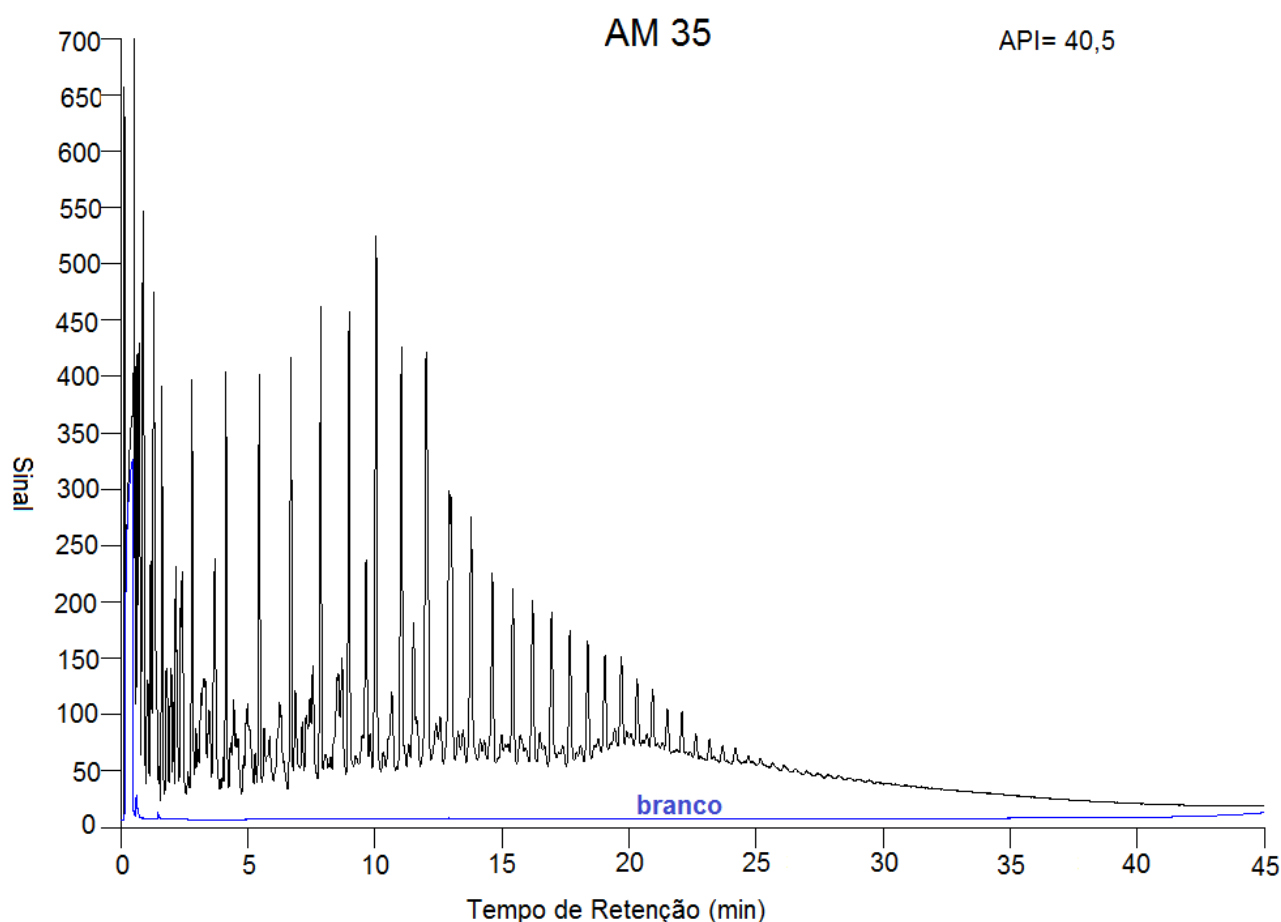


Figura 5. Cromatograma amostra 35 – API: 40,5.

Na Figura 5, é apresentado o cromatograma da amostra 35, com densidade API de 40,5. É possível verificar uma boa separação cromatográfica através da boa definição dos picos cromatográficos. Estes se concentram nas porções inicial e intermediária do cromatograma e revelam uma maior quantidade de compostos com cadeias carbônicas de tamanho reduzido ou médio.

Além disso, o gráfico exibe reduzida mistura complexa não-resolvida (MCN) – área compreendida entre a base dos picos e o sinal do branco. Esse comportamento é esperado uma vez que a separação é facilitada pela menor complexidade e tamanho das cadeias carbônicas dos compostos presentes na amostra.

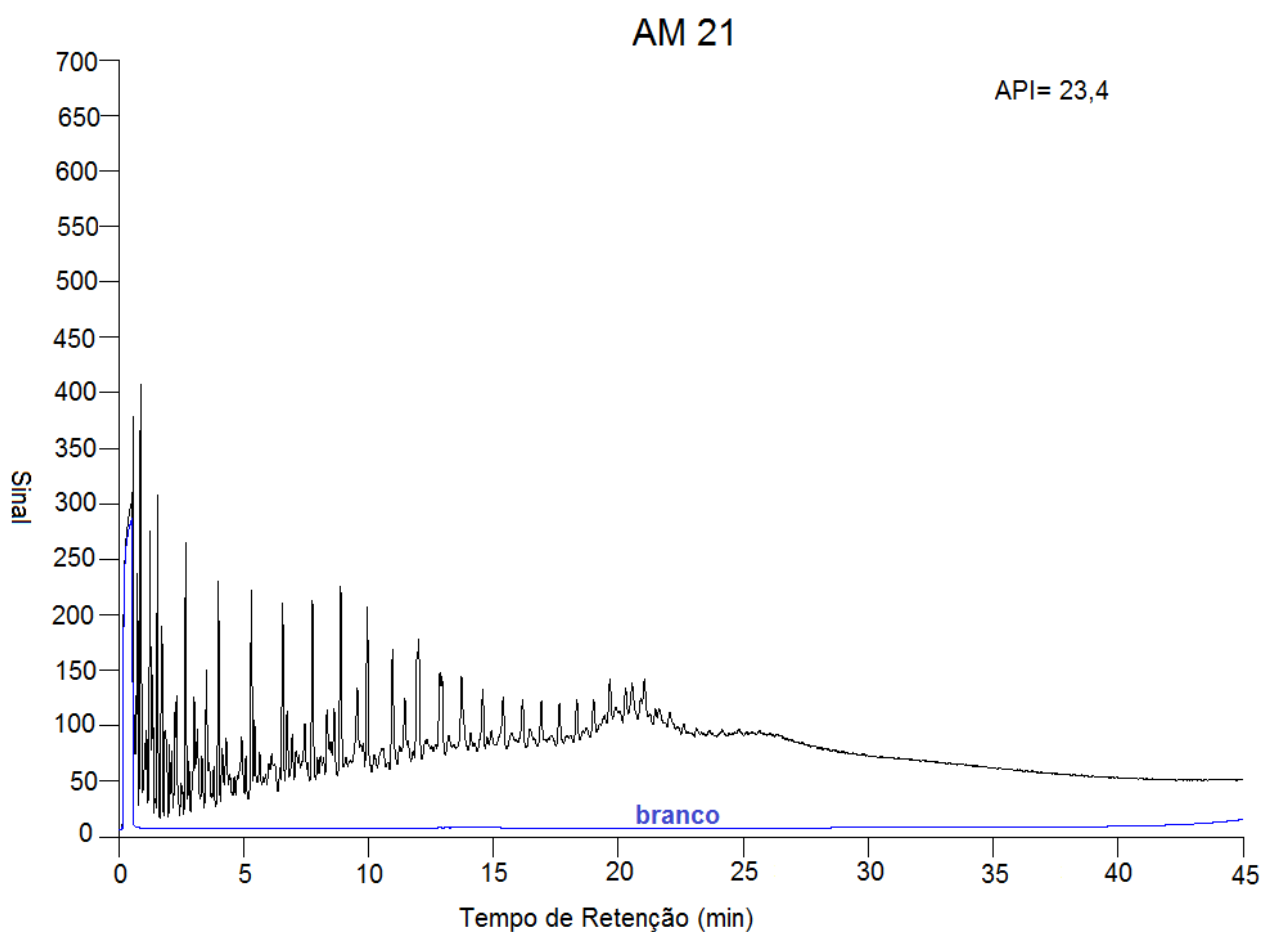


Figura 6. Cromatograma amostra 21 – API: 23,4.

Na Figura 6, é apresentado o cromatograma da amostra 21, com densidade API de 23,4. Este gráfico exibe uma redução no tamanho dos picos nas porções iniciais, assim como um aumento na linha de base do sinal em suas porções média e final. A redução no tamanho dos picos reflete uma diminuição na quantidade de compostos com menor número de carbono. Já o aumento da linha de base revela o aumento da MCN, devido à maior presença de compostos de maior complexidade.

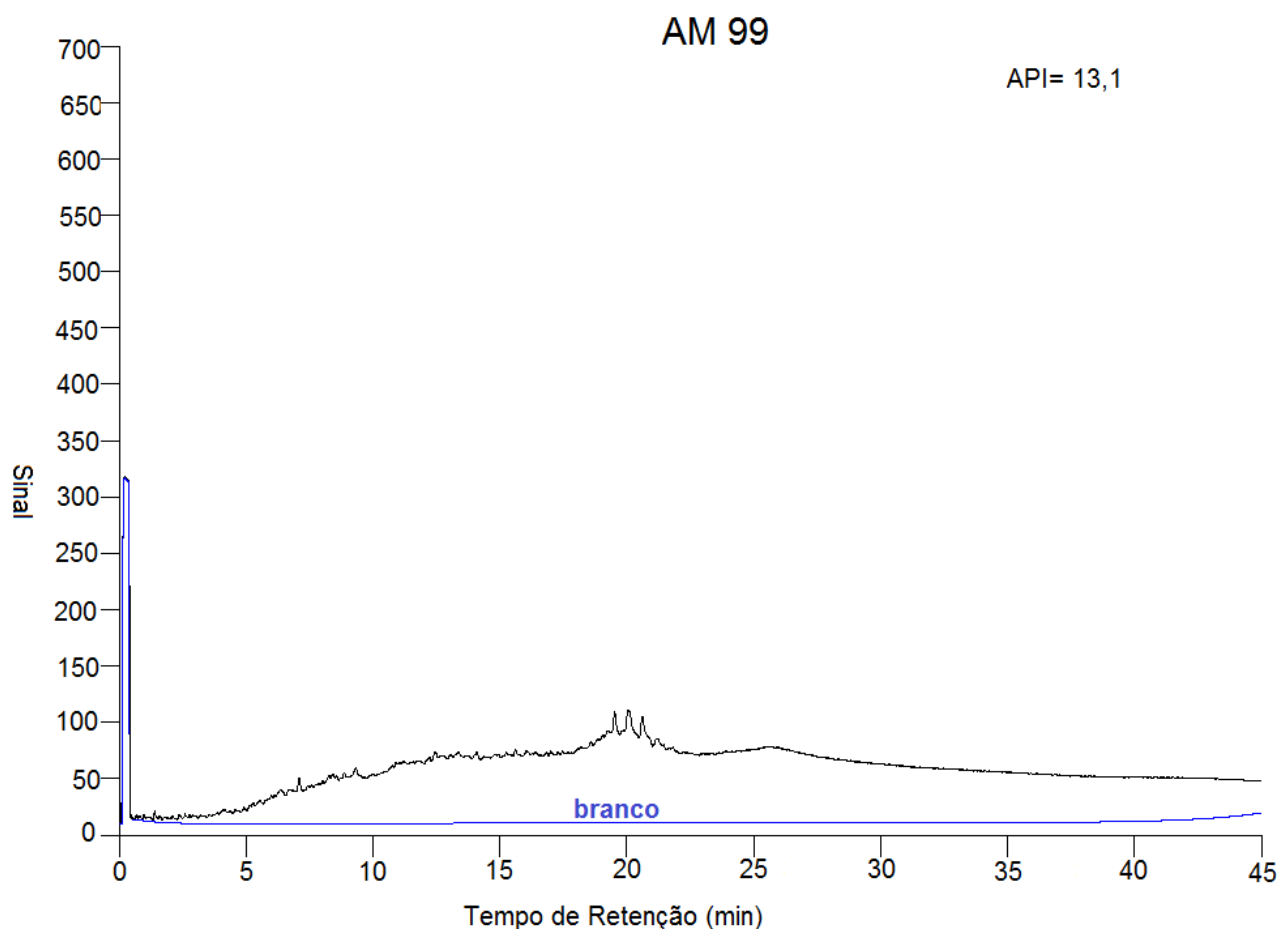


Figura 7. Cromatograma amostra 99 – API: 13,1.

Por fim, a Figura 7 exibe o cromatograma da amostra 99, com densidade API de 13,1. Por se tratar de um óleo pesado, seu gráfico exibe uma baixa resolução na separação dos compostos, apresentando basicamente uma mistura complexa não resolvida. Entretanto a calibração (mistura de compostos com ponto de ebulição conhecidos) contorna essa baixa resolução de separação. Além disso, no início do processo, é verificada basicamente a eluição do solvente devido à ausência de compostos leves.

Para a análise das curvas PEV dessas amostras foi elaborado um gráfico único a fim de obter uma melhor comparação visual. Tal gráfico é apresentado na Figura 8.

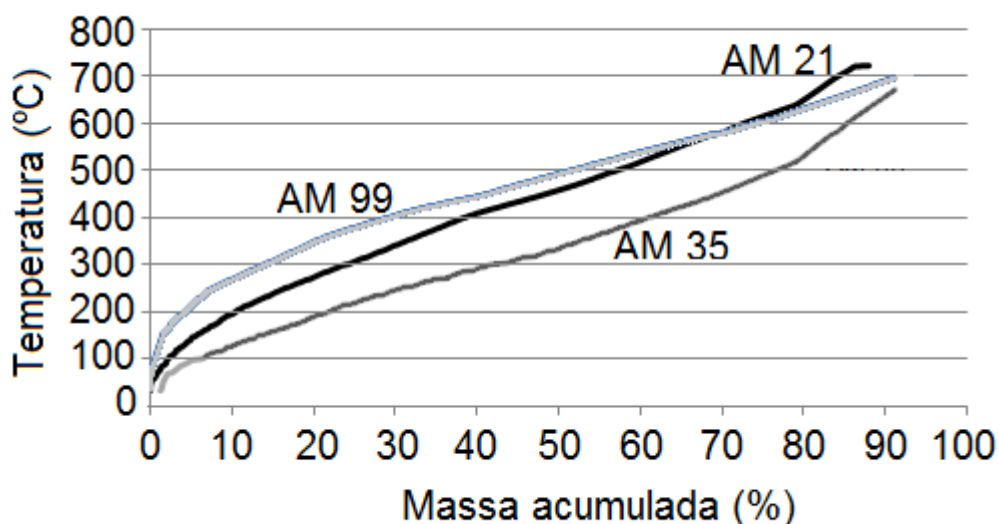


Figura 8. Curvas PEV das amostras: 35 (leve), 21(média) e 99 (pesada).

A curva PEV exibe um perfil de função sigmóide. Assim, as variações no início e final da curva acontecem de forma parecida. Além disso, quanto mais acentuadas essas variações forem, menor será a inclinação da curva em sua porção intermediária. A ebulição da amostra 35, exemplo de petróleo leve, ocorre de forma lenta e gradual, uma vez que se inicia em uma temperatura inferior às demais. Sua curva sempre se mantém abaixo das demais amostras e sua temperatura final de ebulição também é a menor. Em contraste, a amostra 99 (petróleo pesado) tem início da destilação em temperaturas superiores. Esse fato faz que sua curva se acentue mais no início, passe por uma suavização maior no meio do processo e torne a ter uma variação maior no seu fim (pode ser conferido pelo cruzamento com a curva do petróleo médio). Finalmente, o comportamento do petróleo médio, amostra 21, mescla características de petróleo leve e pesado. Seu aumento é gradual, como a amostra 35, mas não tão suave – além de sempre se manter acima desta. Sua variação inicial é acentuada, mas não tanto quanto a amostra 99. Entretanto, sua temperatura final de ebulição é a maior.

O comportamento apresentado pelas curvas de cada amostra foi condizente com suas densidades API e as pequenas distorções observadas são esperadas por se tratarem de dados experimentais.

5.2. Similaridade SIMDIS LabPetro - SIMDIS CENPES

Após a escolha da melhor replicata de cada amostra injetada no Laboratório de Cromatografia do LabPetro, esta foi comparada com o seu resultado obtido no Laboratório do CENPES. Essa correlação foi realizada para 44 amostras. Os resultados podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6. Similaridade SIMDIS LabPetro - CENPES.

AMOSTRA	SIMILARIDADE	AMOSTRA	SIMILARIDADE
40	99,3%	70	98,7%
41	99,4%	71	99,0%
43	99,2%	72	99,0%
44	99,3%	73	98,8%
45	98,9%	74	98,8%
46	98,6%	76	99,0%
48	97,4%	79	98,5%
49	68,6%	80	98,5%
50	98,9%	82	98,7%
51	34,6%	83	99,4%
52	74,0%	85	98,8%
53	98,6%	86	98,2%
54	99,1%	88	98,4%
55	98,9%	89	98,7%
56	71,6%	90	98,6%
57	98,3%	91	99,1%
58	99,0%	92	98,5%
59	97,6%	93	99,2%
60	98,7%	95	99,0%
64	99,1%	96	98,8%
66	97,9%	97	98,5%
69	98,6%	98	98,5%

Observa-se na tabela, que 10 amostras tiveram o valor inferior a 98,5%, que é considerado o limite do algoritmo. Esse resultado foi considerado como muito bom, por se tratar de um ensaio interlaboratorial. Além disso, os resultados obtidos no CENPES- Petrobrás tem sua frete de leves corrigida pela análise de DHA, o que justifica a existência de uma diferença de similaridade entre os dados. Outro fator preponderante é a Densidade API dessas amostras, que pode ser observado na Tabela 7:

Tabela 7. Densidade API amostras de menor similaridade LabPetro-CENPES.

AMOSTRA	API
48	44,6
49	33,0
51	52,4
52	28,4
56	30,1
57	29,6
59	29,0
66	41,0
86	32,3
88	31,4

É possível verificar um alto API em todos os óleos abaixo do limite de similaridade aceitável. O petróleo é uma matriz bastante complexa de lidar e apresenta degradação natural com o tempo. Amostras mais leves tem um potencial maior a essa descaracterização, seja pela perda de compostos mais leves (por volatilização) ou pela degradação de seus compostos (ocorrência de oxidação, por exemplo). Assim, admite-se que tenha ocorrido degradação nos quatro óleos cujos valores ficaram muito distantes do limite - 49 (68,62%), 51 (34,56%), 52 (73,96%) e 56 (71,57%) – uma vez que houve um tempo de intervalo de meses entre as análises do Labpetro e do CENPES.

Essa análise acerca da degradação de amostra com o tempo evidencia o grande potencial que a técnica de SIMDIS exhibe no controle de qualidade de amostras.

5.3. Similaridade SIMDIS – PEV

Das 98 amostras analisadas no LabPetro, foram selecionadas 15 para realizar os testes de similaridade da técnica SIMDIS com PV. Essas amostras foram selecionadas conforme os seguintes requisitos: abranger uma faixa grande de grau API, para assim não favorecer nenhum tipo específico de petróleo e ter apresentado bons resultados nas etapas anteriores, evitando assim a associação de erros prévios na correlação. As amostras escolhidas podem ser verificadas na Tabela 8:

Tabela 8. Amostras escolhidas para correlação SIMDIS – PEV

AMOSTRA	API	NAT (mg KOH/g)	ENXOFRE (% m/m)
48	44,6	0,03	-
2	41,9	0,17	0,171
12	39,5	0,06	0,109
42	34,3	0,31	-
25	32,1	0,45	0,266
89	30,5	0,26	0,351
53	29,2	0,27	0,352
60	28,7	0,16	0,300
76	26,9	0,11	-
74	26,8	0,17	0,465
54	25,7	0,19	0,815
64	23,6	0,42	0,556
18	21,5	1,73	0,555
94	17,7	1,16	0,609
99	13,1	0,05	0,683

Para que fosse realizada a comparação entre as técnicas, primeiramente foi realizado o ajuste polinomial (polinômio de 5º grau) a fim de que as duas técnicas apresentassem suas temperaturas de ebulição em intervalos de 5% de recuperação de massa (de 0 a 100%) possibilitando, dessa forma, a correlação. Em seguida foram construídos os gráficos para a análise visual dos resultados e foi aplicado o teste de Viés para comparar as duas técnicas e determinar se houve erros sistemáticos significativos. Na figuras 9 a 14 são apresentados os Cromatogramas e gráficos de curva de destilação SIMDIS e PEV das amostras 42, 53 e 74.

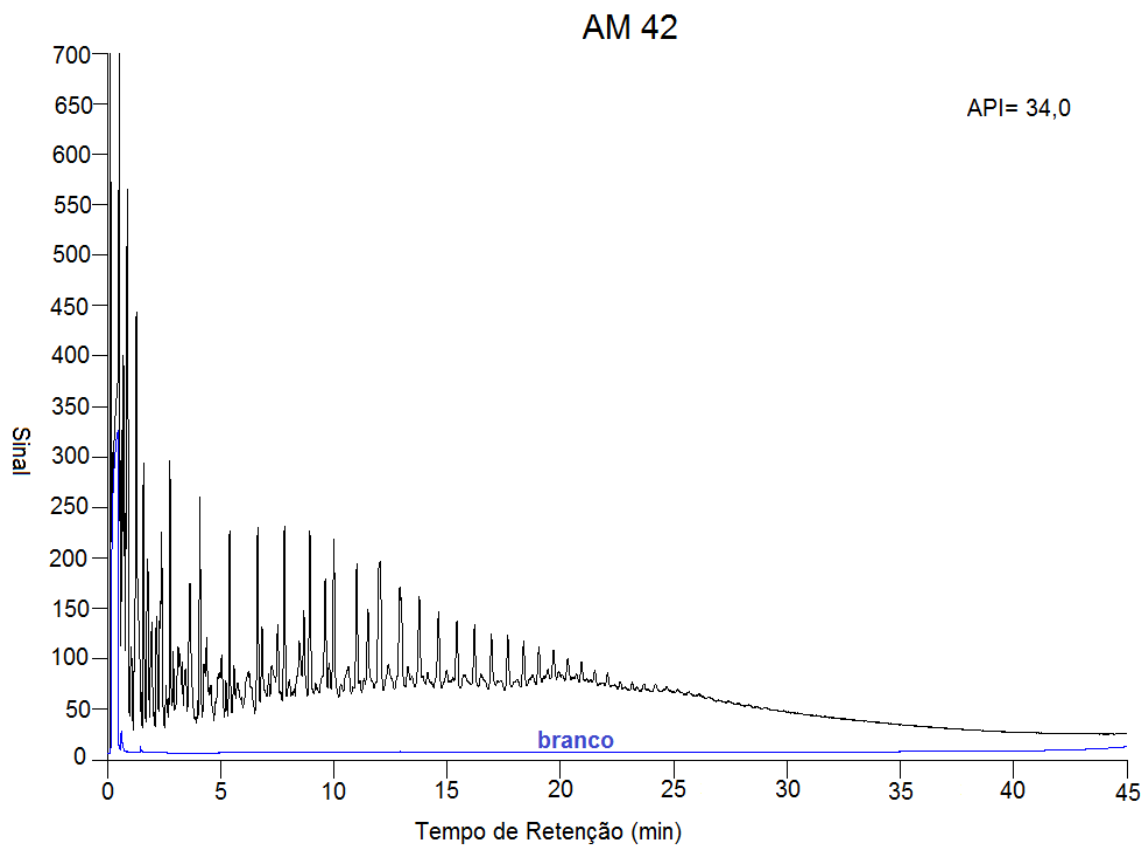


Figura 9. Cromatograma da amostra 42.

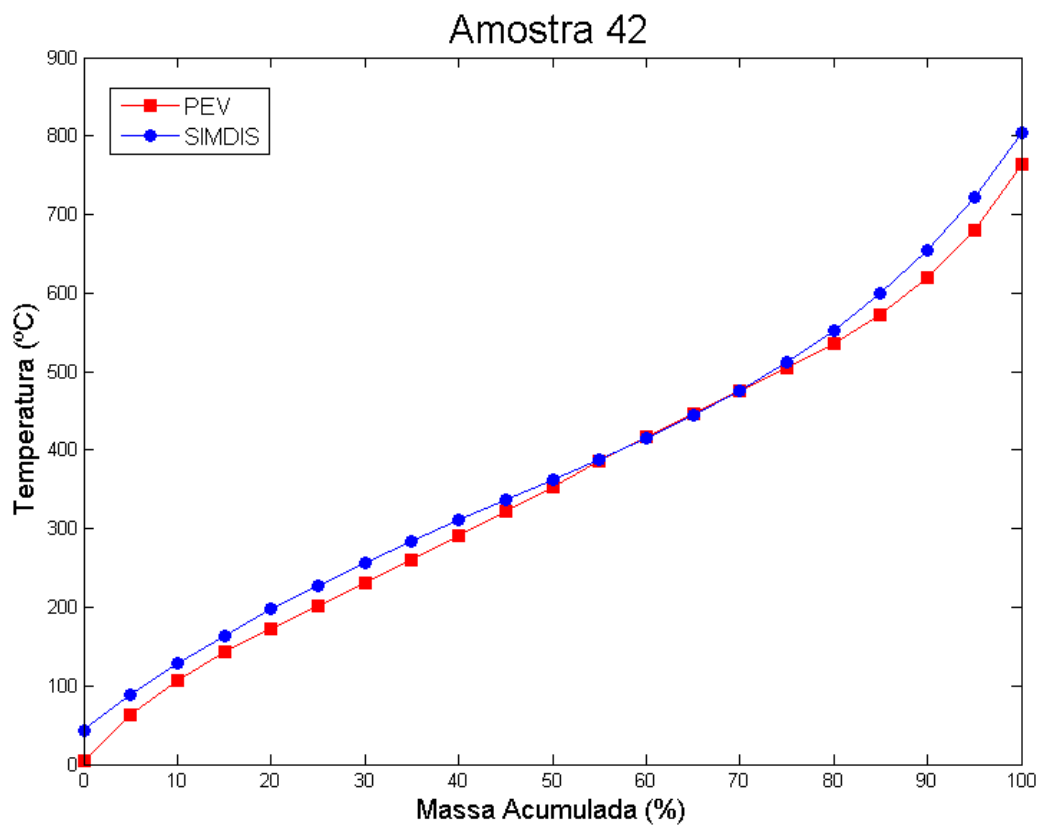


Figura 10. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 42.

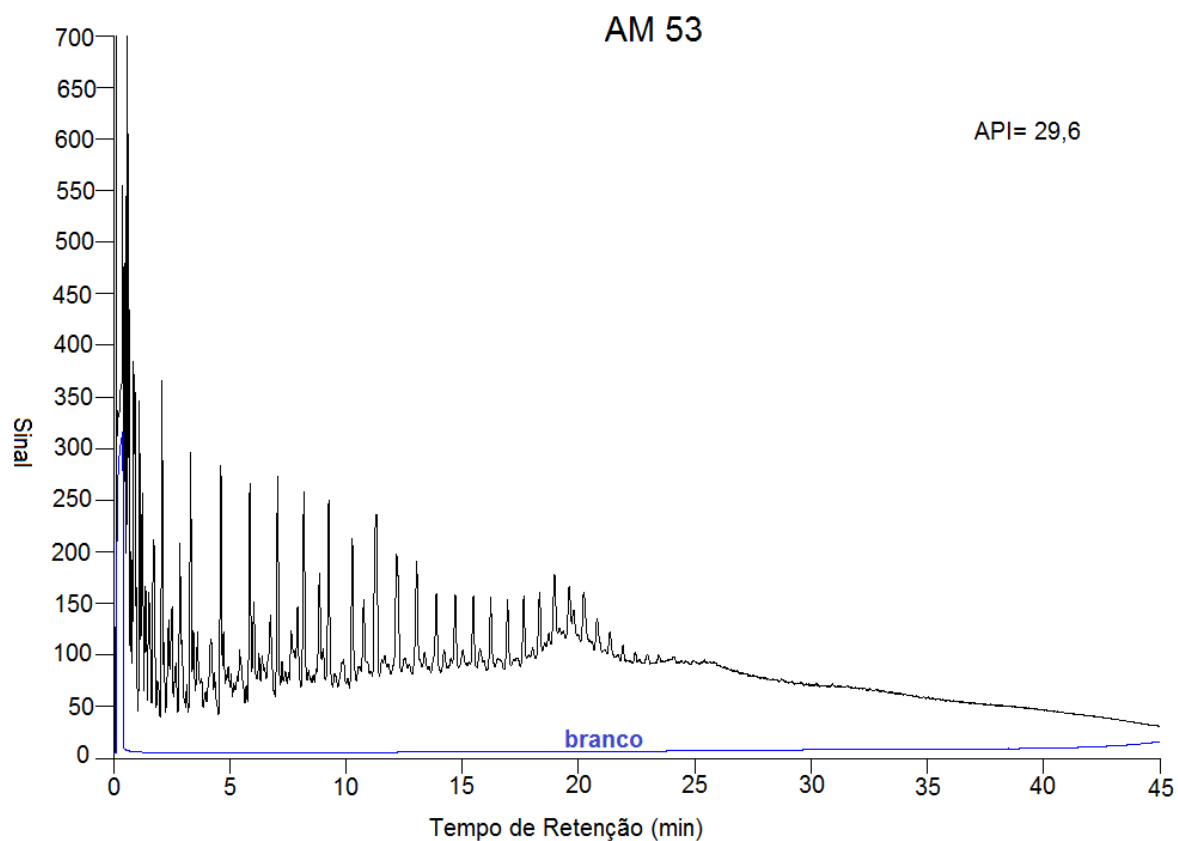


Figura 11. Cromatograma da amostra 53.

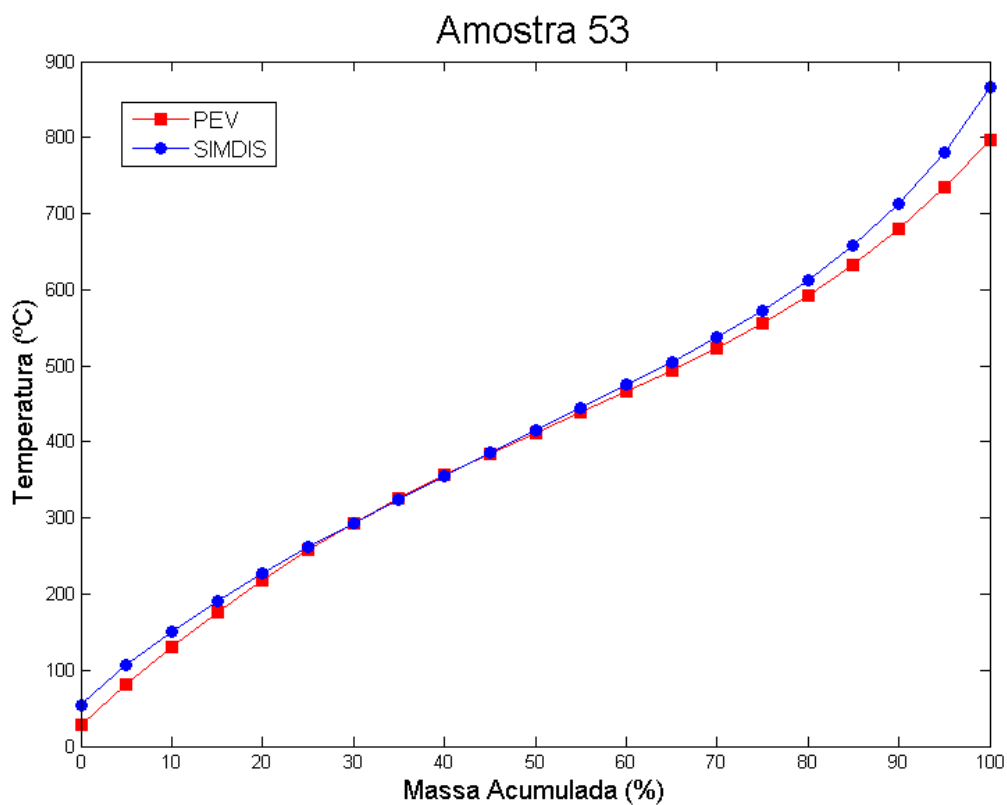


Figura 12. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 53. .

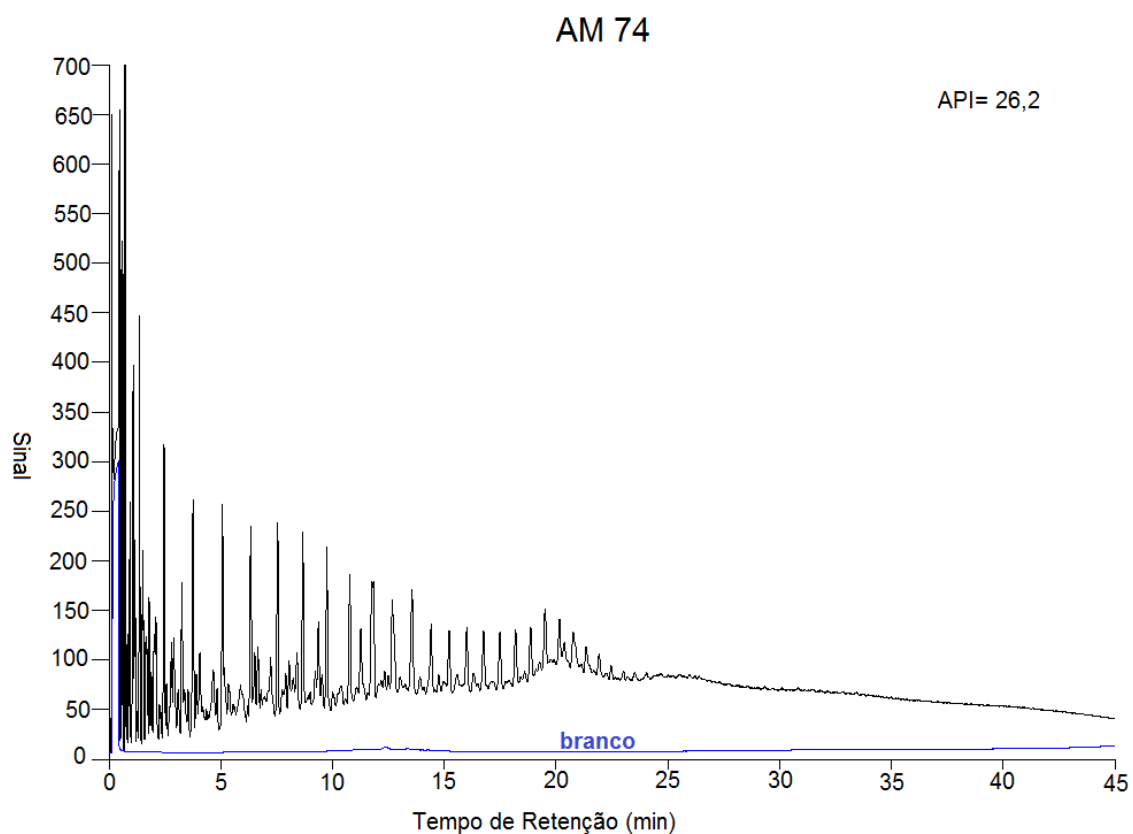


Figura 13. Cromatograma da amostra 74.

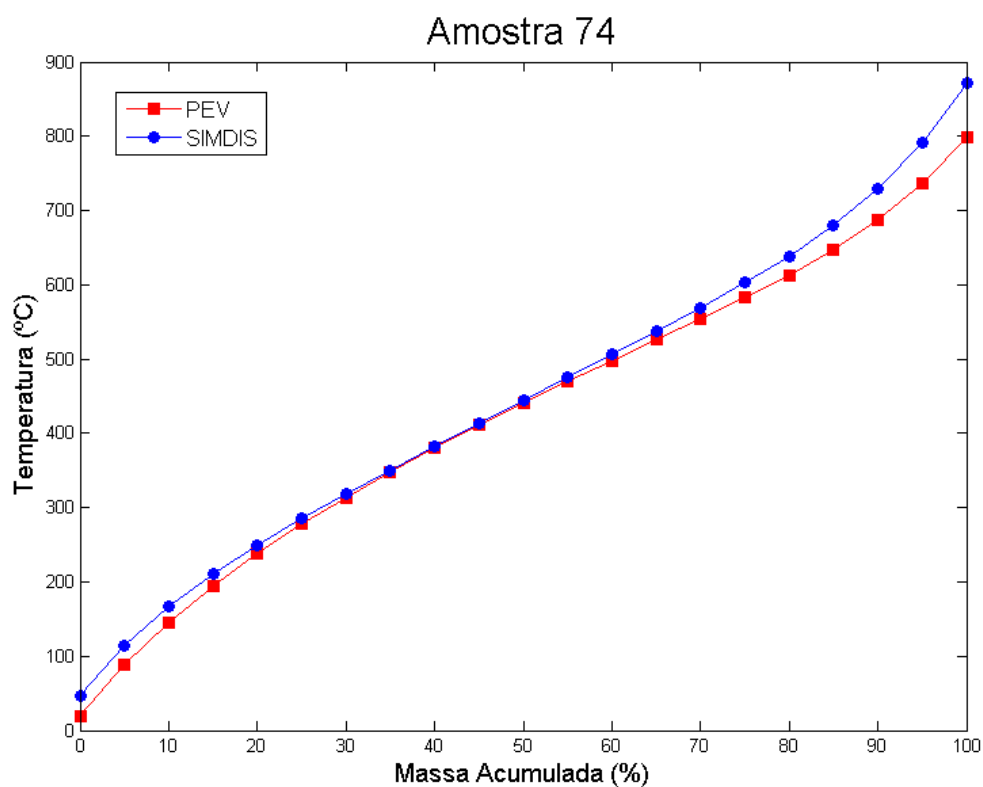


Figura 14. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 74.

A análise das 15 amostras revelou que 13 apresentaram erros sistemáticos significativos. A partir dos gráficos obtidos, foi possível observar que as maiores variações ocorrem ou no início e no fim do gráfico. Para recuperações intermediárias os valores das duas técnicas se aproximam. As variações observadas podem ter as seguintes justificativas:

- A técnica a destilação simulada apresenta uma limitação de resolução e cálculo dos picos para compostos até dez carbonos. Normalmente seus resultados são aliados aos de DHA (análise detalhada de hidrocarbonetos, do inglês: *Detailed hydrocarbon analysis*) para suprir essa deficiência.

- As diferenças também podem ser justificadas pelo fato de que na técnica de SIMDIS o controle de temperatura e pressão é mais rigoroso e simultâneo, uma vez que o sistema é mais automatizado que na destilação convencional. Esse fato se reflete mais significativamente nas porções finais das curvas, que é onde a utilização de pressões reduzidas atua para que se obtenham as frações a temperaturas mais altas.

Uma vez que o percentual de massa recuperada utilizado é o acumulado (ou seja, a soma das frações já destiladas), os pequenos erros de cada fração vão se acumulando por todo processo o que acaba gerando um erro maior que o real. Uma forma de contornar esse problema foi utilizar a variação de temperatura entre as frações ao invés da temperatura de destilação daquele corte. Dessa forma, os gráficos e o teste de viés foram refeitos. Os gráficos de variação de temperatura por rendimento em massa das 3 amostras previamente comparadas ser visualizados nas figuras 15 a 17.

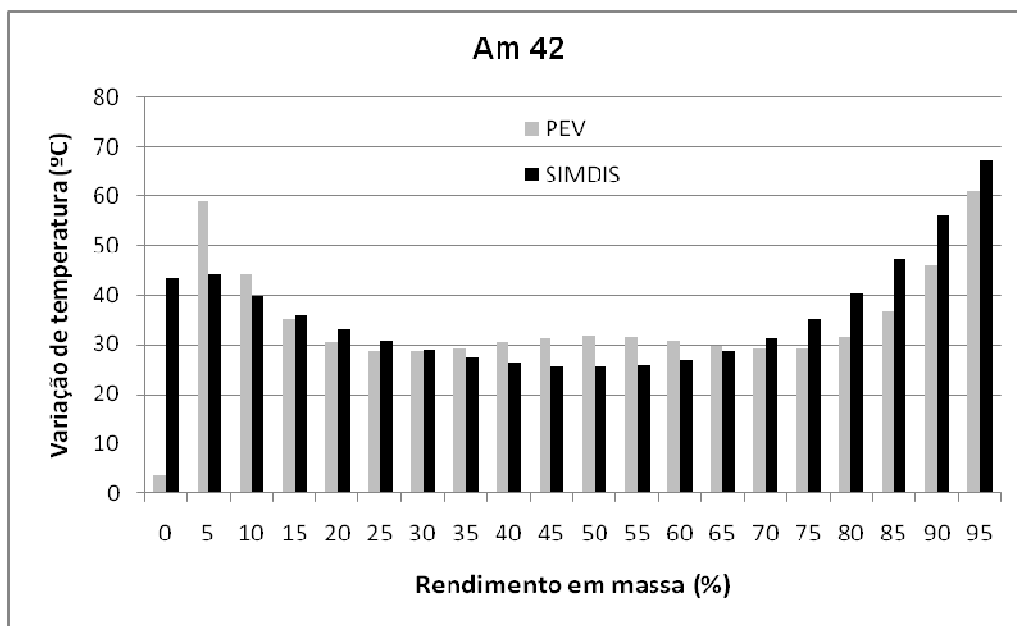


Figura 15. Gráfico de variação de temperatura entre as frações de SIMDIS e PEV da amostra 42

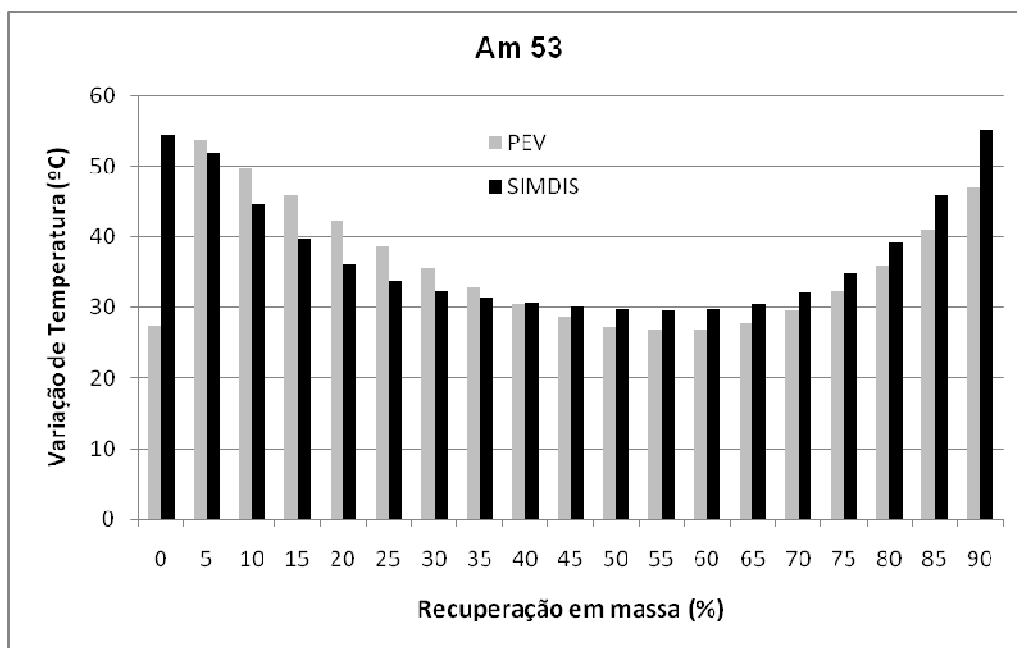


Figura 16. Gráfico de variação de temperatura entre as frações de SIMDIS e PEV da amostra 53

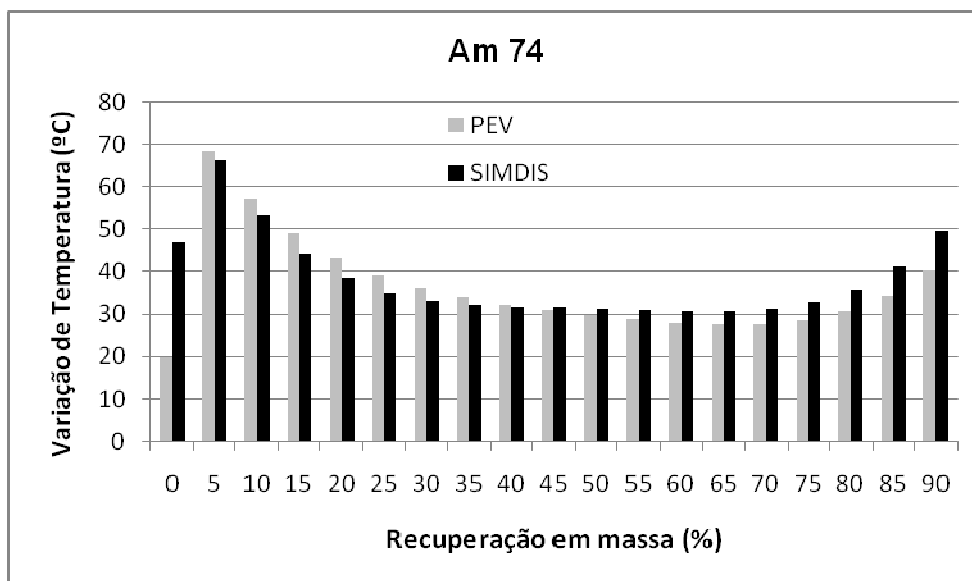


Figura 17. Gráfico de variação de temperatura entre as frações de SIMDIS e PEV da amostra 74

O reprocessamento das 15 amostras dessa nova forma mostrou que houve erros sistemáticos significativos apenas em 2 amostras. Dessa forma, ficou claro que a melhor forma de aplicar o teste de viés é usando as variações de temperatura e conclui-se que a proposição foi válida para 86,7% das amostras.

A análise dos gráficos demonstra que as maiores variações de temperaturas realmente estão no início e no fim da curva. Assim, a utilização da técnica SIMDIS como alternativa à destilação convencional se mostra mais efetiva para petróleos de grau API médio, uma vez que tendo percentuais de recuperação menores nos extremos de temperatura, o erro será minimizado.

6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos permitiu afirmar que as etapas desenvolvidas no trabalho tiveram resultados muito bons.

Na etapa de similaridade entre replicatas das amostras de SIMDIS feitas na UFES, apenas 5 petróleos, de um total de 98, exibiram percentual de similaridade inferior ao limite do algoritmo. Dessa forma, foi obtida nessa etapa 94,9% de sucesso nas comparações.

Já na correlação interlaboratorial de dados de SIMDIS Labpetro-UFES e CENPES-Petrobrás, a taxa de sucesso foi de 77,3% (apenas 10 das 44 amostras ficaram fora do limite). Esse resultado menor é esperado uma vez que o CENPES adiciona o resultado de DHA, para corrigir a limitação da frente de levas da técnica de SIMDIS.

Para a comparação das destilações física e simulada, as curvas PEV de SIMDIS ficaram próximas das curvas da destilação física, principalmente na porção central. Pequenas diferenças foram observadas no início e final dos processos. Entretanto, não afetaram a comparação de forma efetiva. O teste de Viés realizado mostrou que houve erros sistemáticos significativos somente para duas amostras (de um total de 15 analisadas), apresentando uma taxa de sucesso de 86,7%. Diante desses resultados observados, a proposição da utilização da destilação simulada como alternativa à destilação física se torna mais efetiva para óleos com maior proporção de frações médias, ou seja, que apresentem grau API entre 22,3 e 31,1.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BEHRENBRUCH P.; DEDIGAMA T. Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 57, p166–180, 2007
- 2 CARBOGNANI L.; ARAMBARRI J.C.; MOLERO H.; PEREIRA-ALMAO P. High Temperature Simulated Distillation of Bitumen Fractions with Open Tubular Capillary Columns Depleted in Silicone/Siloxane Stationary Phases. *Energy Fuels*, 27, 2033–2041, 2013.
- 3 SZKLO, A.; ULLER, V.C. **Fundamentos do refino de petróleo – Tecnologia e Economia**. 2ª edição. 285 p. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.
- 4 ASTM D2892-15, Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org.
- 5 ASTM D5236-13, Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
- 6 ASTM D7169-11, Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org.
- 7 SPEIGHT, J.G. **Handbook of Petroleum Analysis**. Volume 158. 473p Nova Iorque: Wiley-Interscience, 2001.
- 8 THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª edição, 271p. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.
- 9 COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de Cromatografia**. 3ª reimpressão. 452p. Campinas: Editora Unicamp, 2010.
- 10 BLOMBERGA J.; SCHOENMAKERSB P.J.; BRINKMANC U.A.T. Gas chromatographic methods for oil analysis. *J. Chromatogr. A* 972, 137–173, 2002
- 11 FERREIRA, A. A.; NETO, F. R. A. A Destilação Simulada Na Indústria Do Petróleo. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 478-482, 2005.
- 12 BOCZKAJ, G.; PRZYJAZNY, A.; KAMIŃSKI, M. A new procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum

products and fractions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, n. 399, p. 3253–3260, 2011.

13 ESPINOSA-PEÑA M.; FIGUEROA-GÓMEZ Y.; JIMÉNEZ-CRUZ F. Simulated Distillation Yield Curves in Heavy Crude Oils: A Comparison of Precision between ASTM D-5307 and ASTM D-2892 Physical Distillation. *Energy & Fuels*, Vol. 18, No. 6, 1832-1840, 2004

14 VILLALANTI, D.C.; RAIA, J.C.; MAYNARD, J.M. High-temperature Simulated Distillation Applications in Petroleum Characterization. Em: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons Ltd

15 EGGERTSEN F. T.; GROENNINGS S.; HOLST J. J. Analytical Distillation by Gas Chromatography. Programmed Temperature Operation. *Anal. Chem.* 32 (8), p904–909. 1960.

16 GREEN L. E.; SCHMAUCH L. J.; WORMAN J. C. Simulated Distillation by Gas Chromatography. *Anal. Chem.*, 36 (8), p1512–1516. 1964

17 CARBOGNANI, L.; LUBKOWITZ, J.; GONZALEZ, M. F.; PEREIRA-ALMAO, P. High Temperature Simulated Distillation of Athabasca Vacuum Residue Fractions. Bimodal Distributions and Evidence for Secondary “On-Column” Cracking of Heavy Hydrocarbons. *Energy & Fuels*, n. 21, p. 2831-2839, 2007

18 BOCZKAJ, G.; KAMIŃSKI, M. Research on the separation properties of empty-column gas chromatography (EC-GC) and conditions for simulated distillation (SIMDIS). *Anal Bioanal Chem*, 405:8377–8382, 2013.

19 FAKAYODE, S. O.; MITCHELL, B. S.; POLLARD, D. A. Determination of boiling point of petrochemicals by gas chromatography–mass spectrometry and multivariate regression analysis of structural activity relationship. *Talanta* 126, 151–156, 2014.

20 CHAKRAVARTHY, R; SAVALIA, A.; KULKARNI, S.; NAIK, G. N.; SRIDHARAN, U.; SARAVANAN, C.; DAS, A. K.; GUDASI, K. B. Simultaneous Determination of Hydrocarbon, Nitrogen, Sulfur, and Their Boiling Range Distribution in Vacuum Gas Oil Using a High Temperature CNS-SimDis Analyzer. *Energy Fuels*, 30, 4274–4282, 2016.

21 GUIMARÃES, E.; SANTANA, F. B.; GONTIJO, L. C.; MITSUTAKE, H.; SANTOS, D. Q.; BORGES NETO, W. Aplicação das Figuras de Mérito Multivariadas na Validação de Metodologias em Análises de Biocombustíveis empregando Espectroscopia no Infravermelho Médio e PLS. *Virtual Quim* V7, N6, 2242-2254, 2015.

ANEXO

Gráficos PEV- SIMDIS

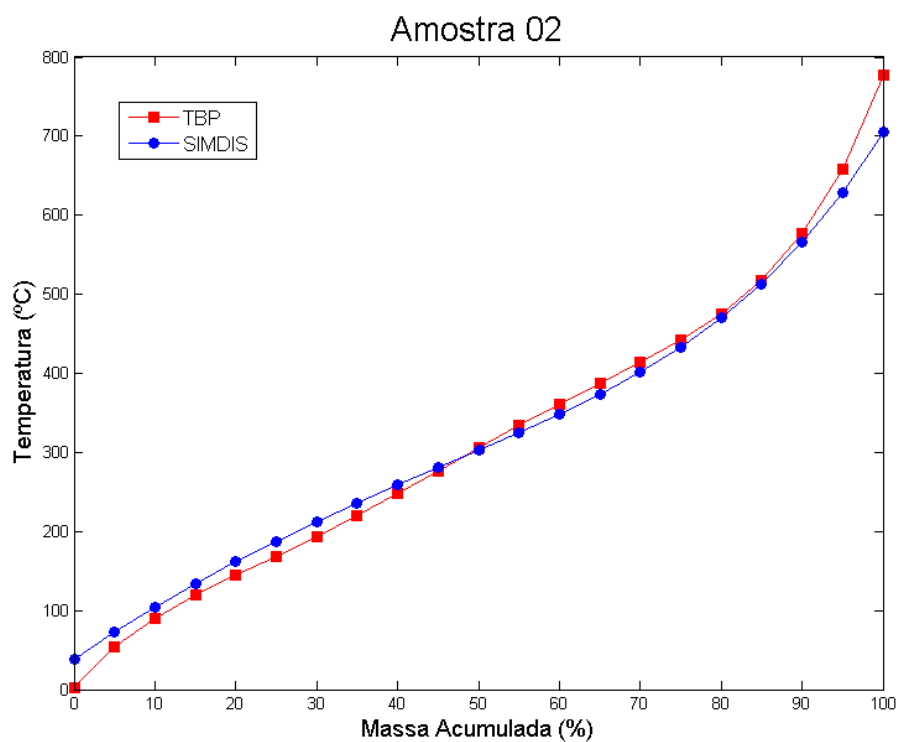


Figura 18. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 02.

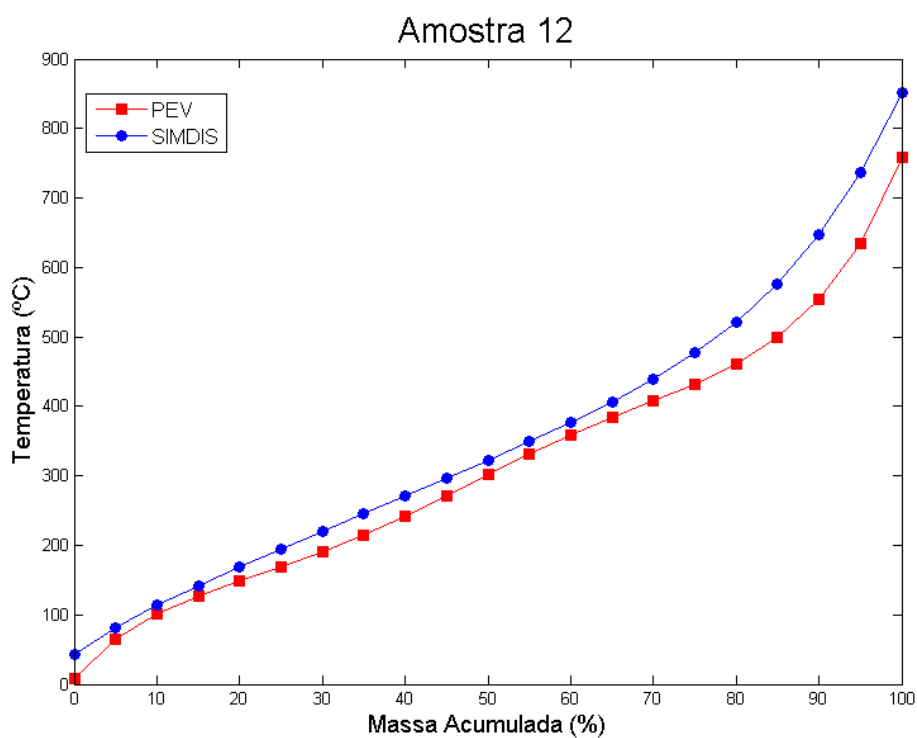


Figura 19. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 12.

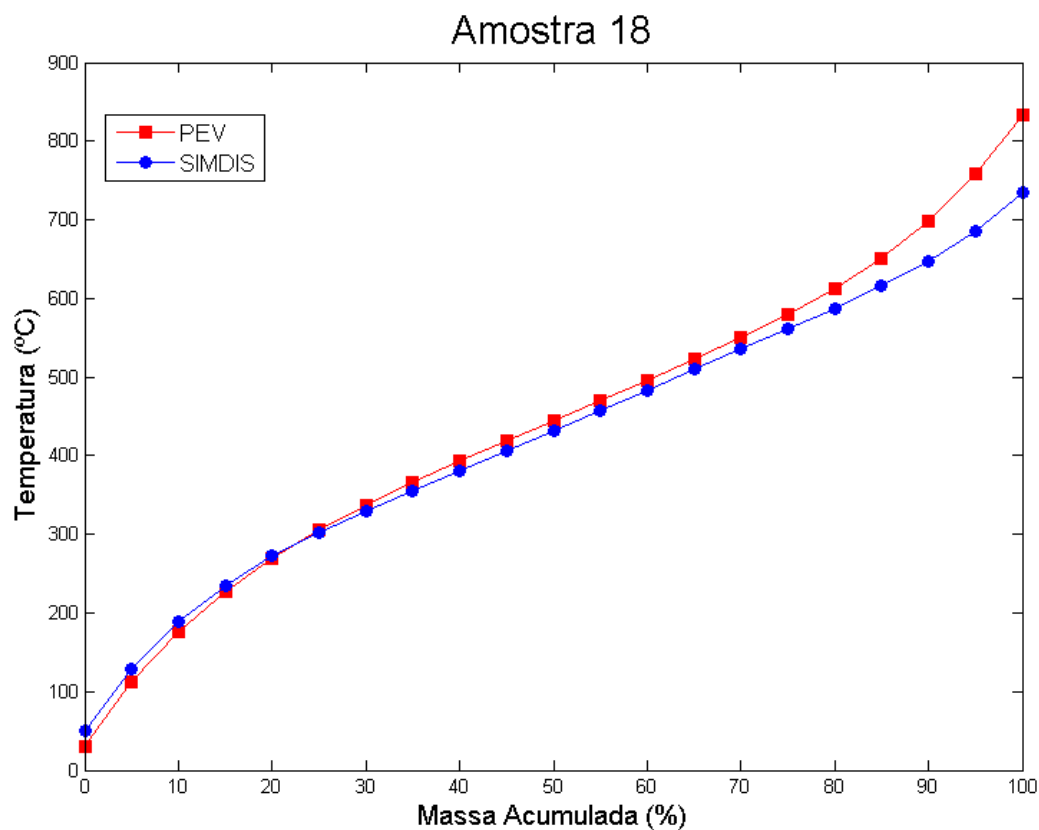


Figura 20. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 18.

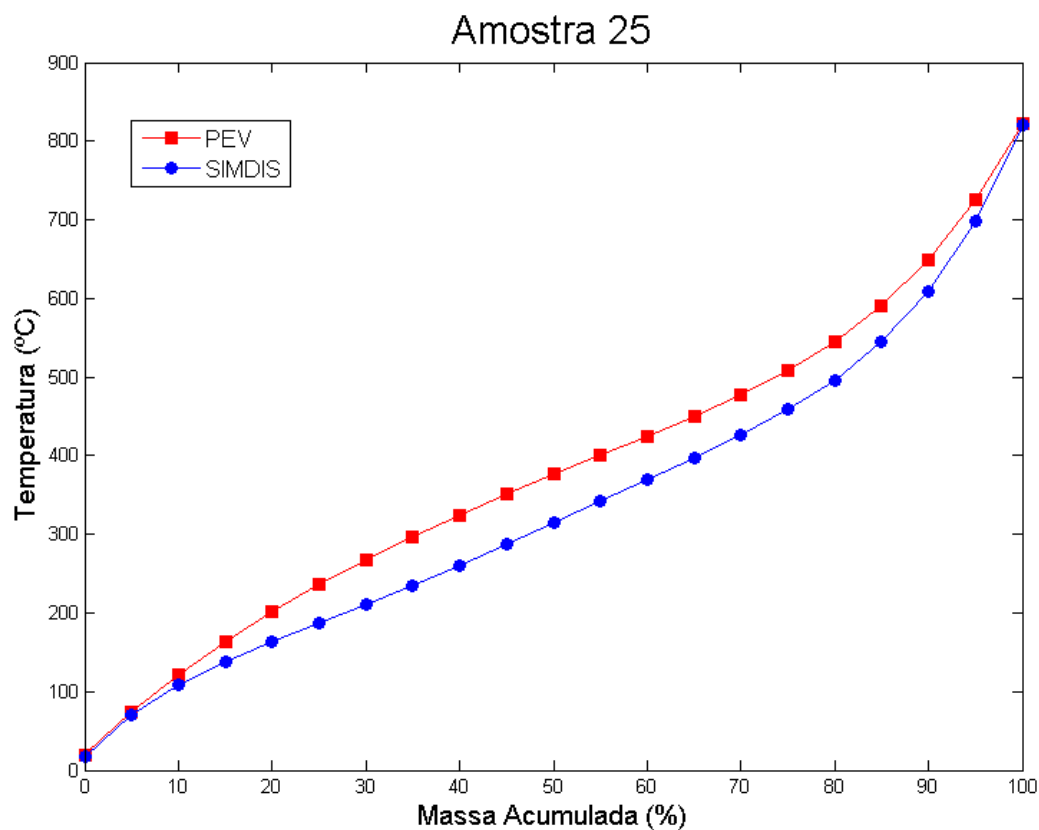


Figura 21. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 25.

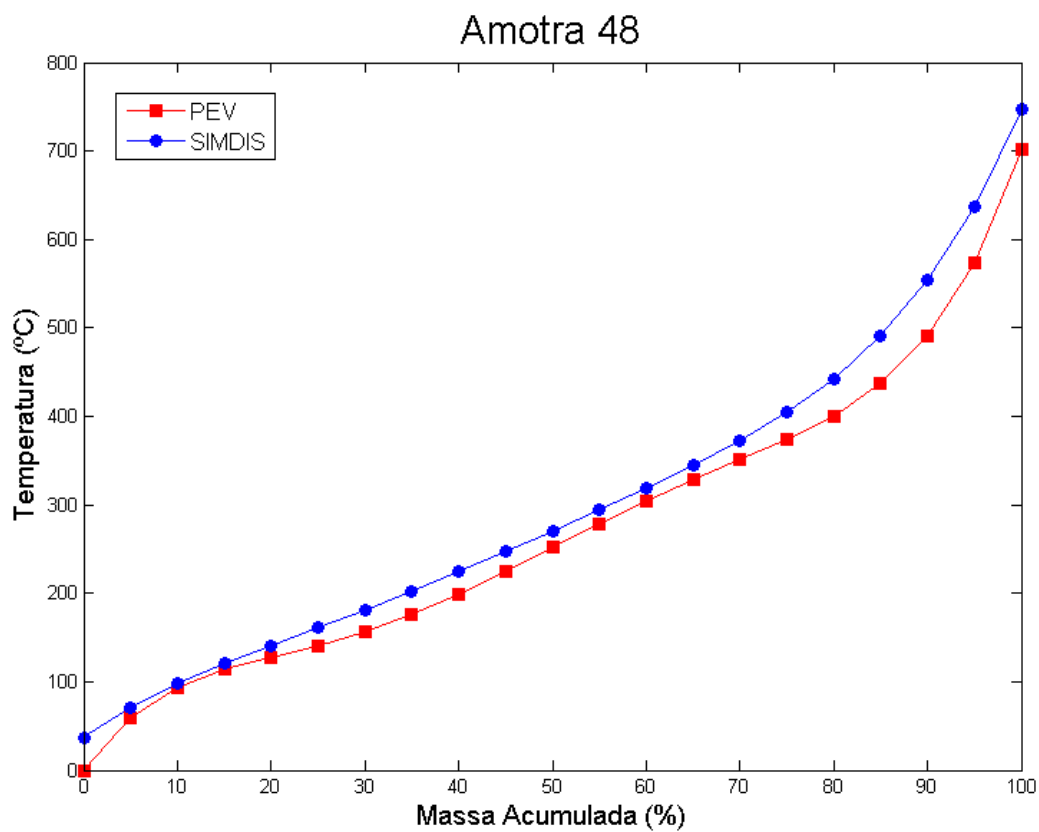


Figura 22. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 48.

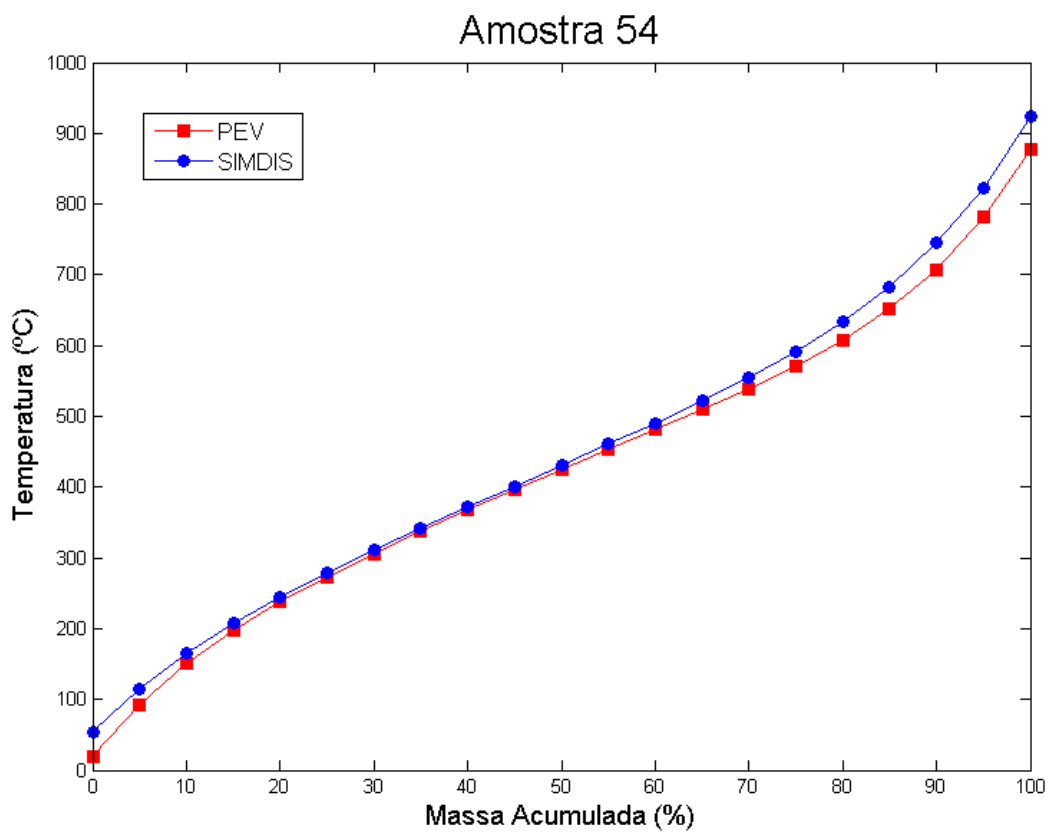


Figura 23. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 54.

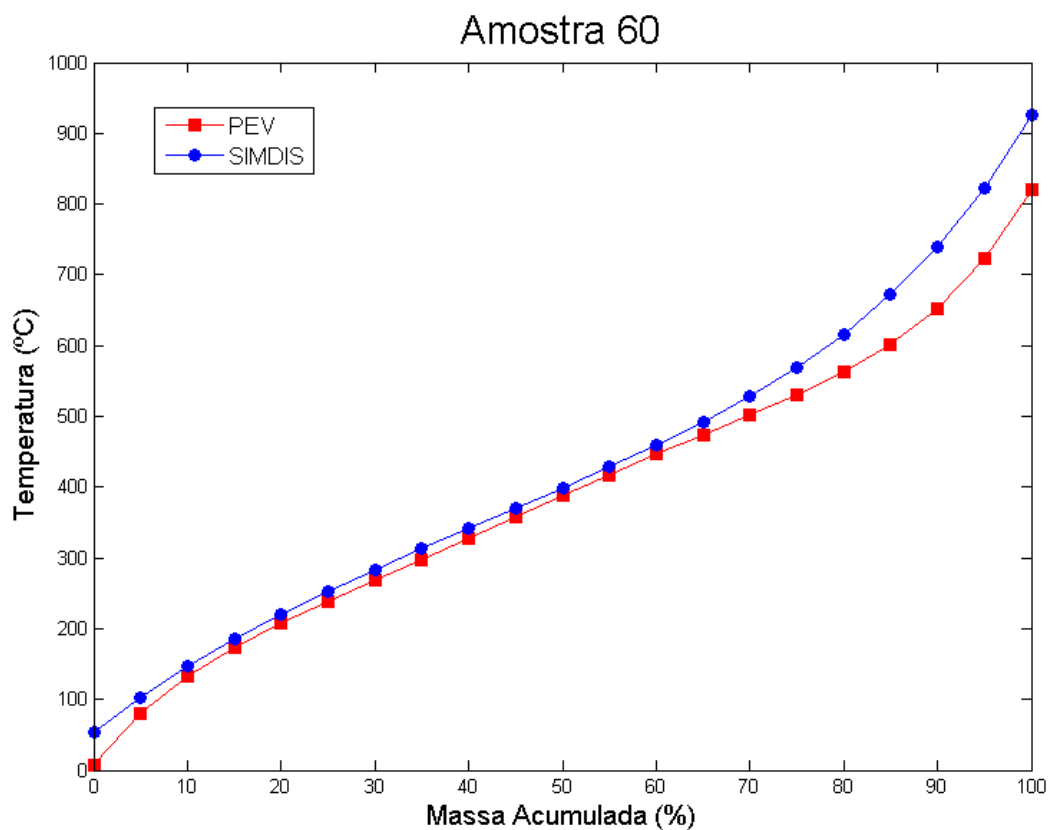


Figura 24. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 60.

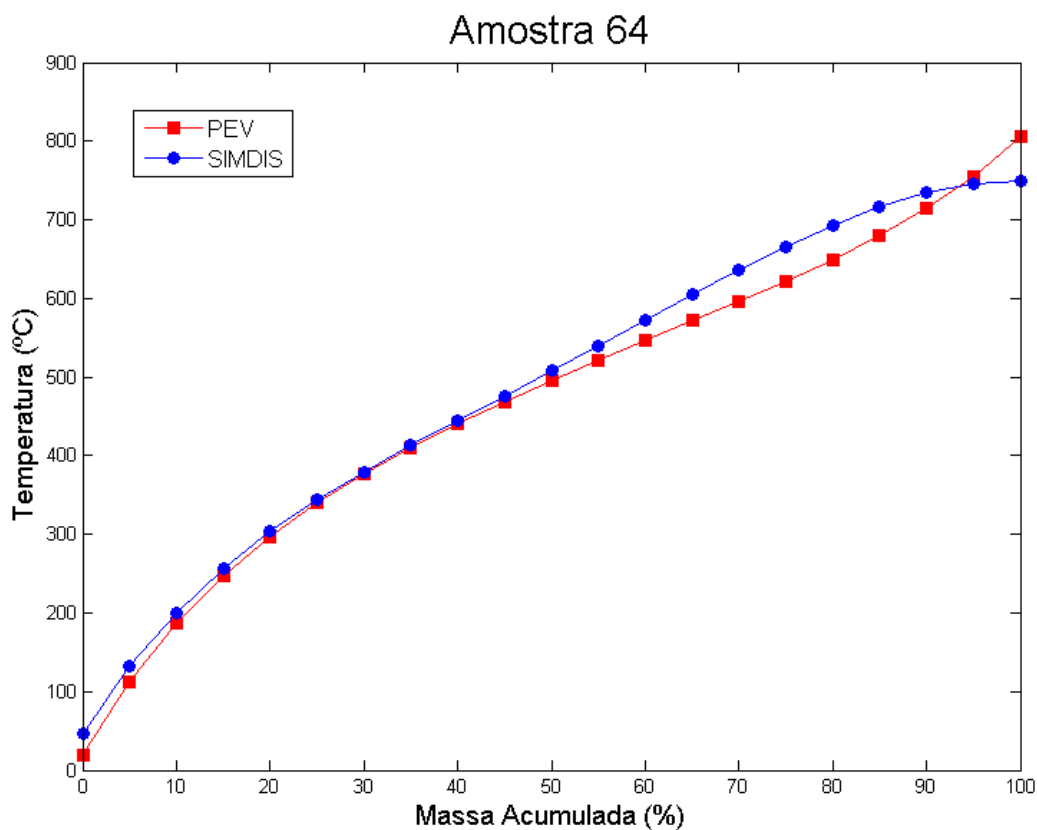


Figura 25. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 64.

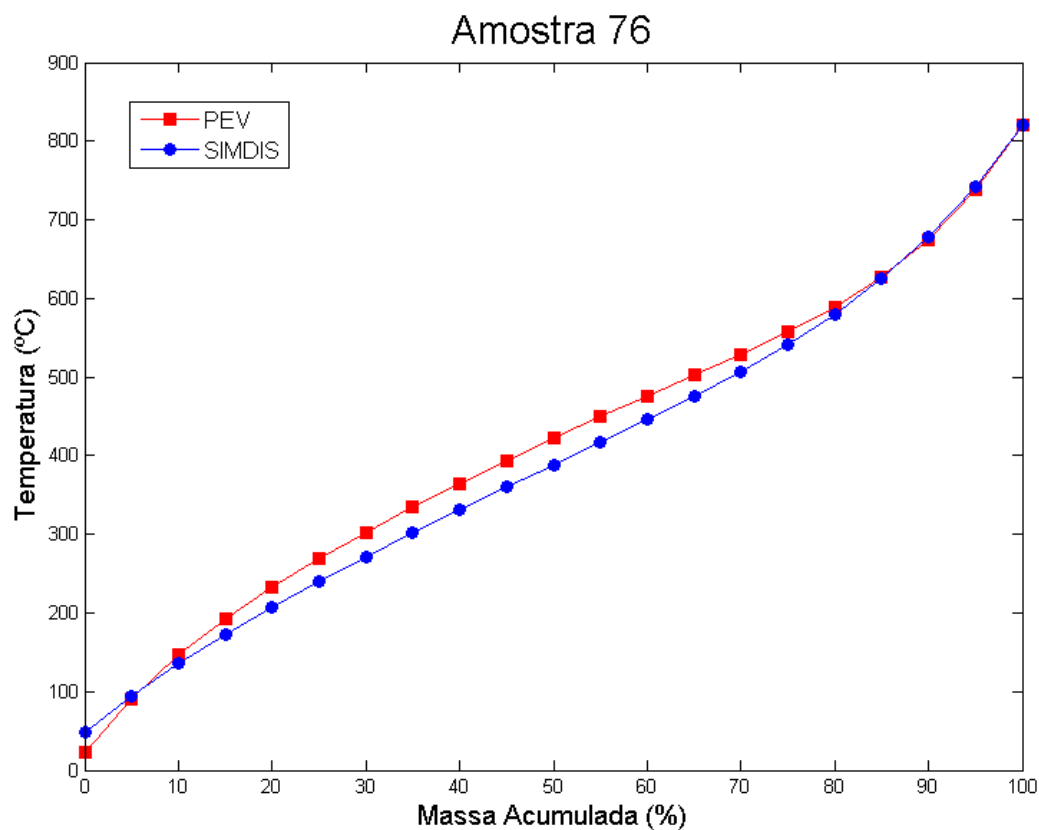


Figura 26. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 76.

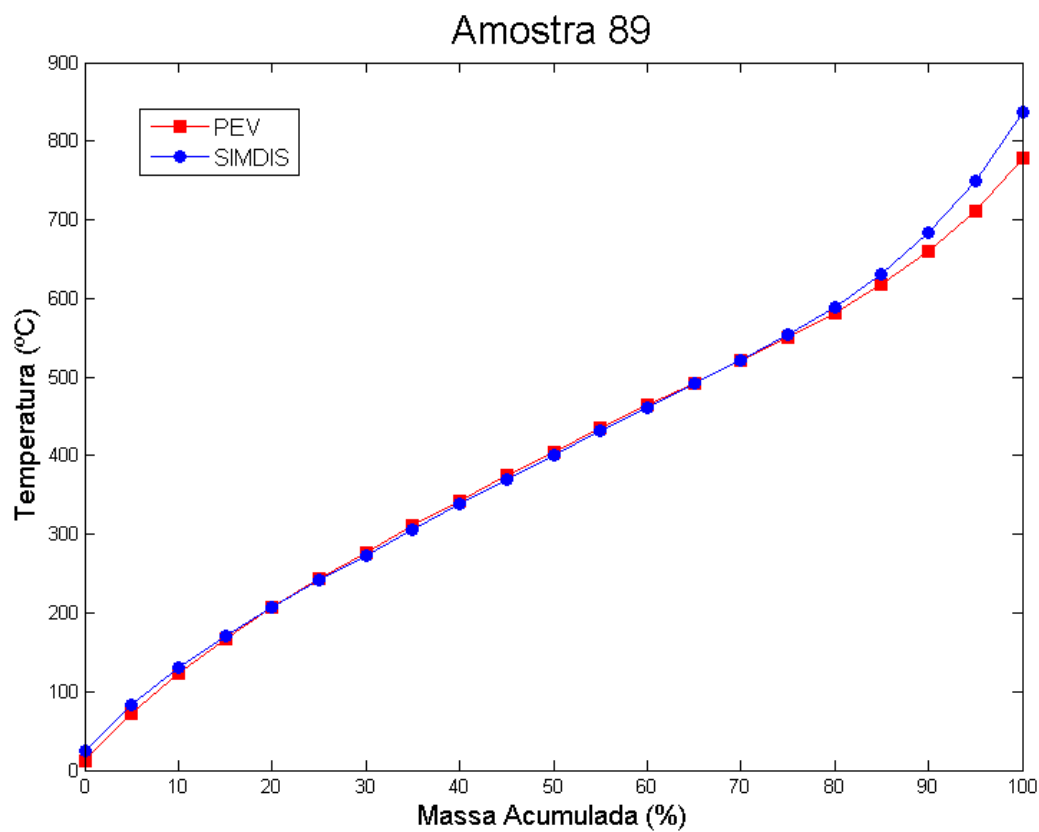


Figura 27. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 89.

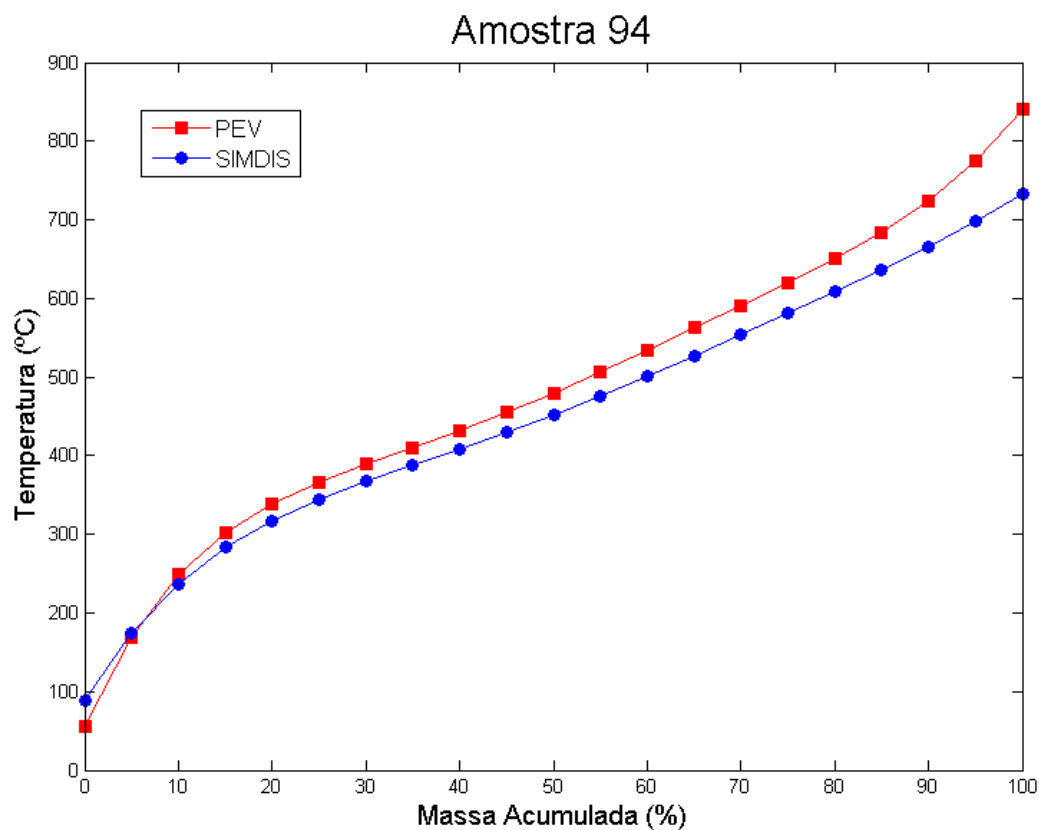


Figura 28. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 94.

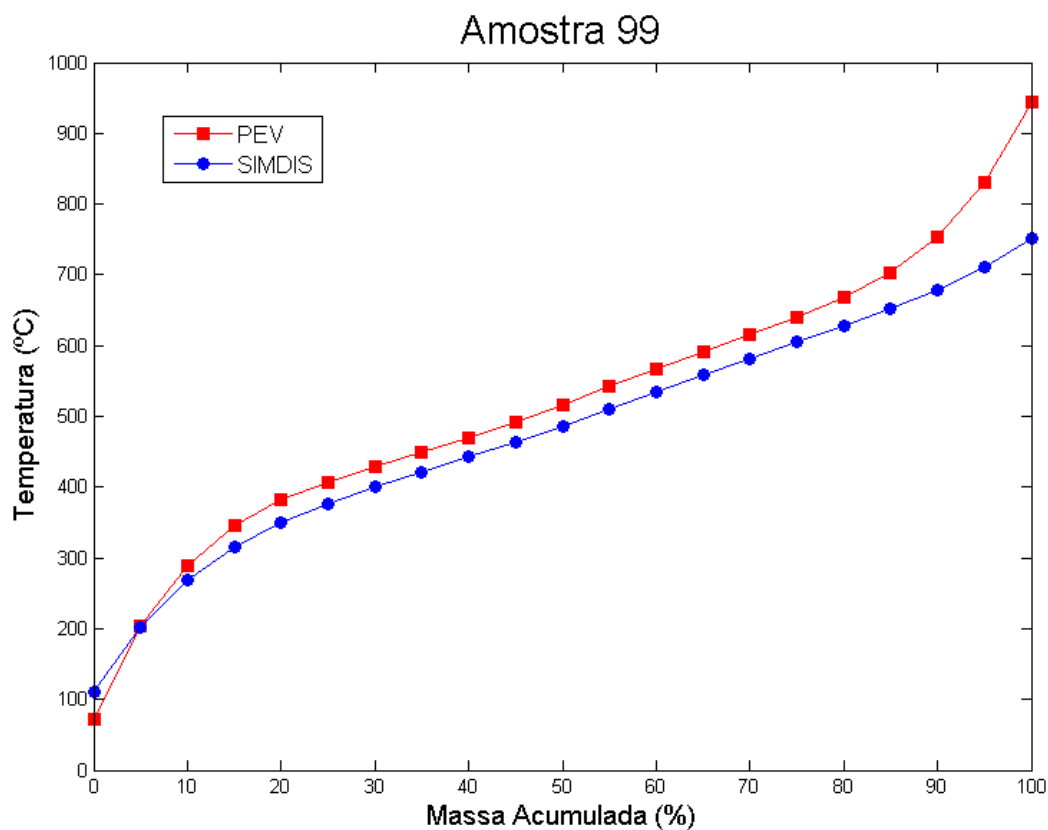


Figura 29. Gráfico das curvas de destilação de SIMDIS e PEV da amostra 99.