

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo do Efeito de Mistura de Petróleos na Determinação
da Acidez, do Teor de Enxofre, do Ponto de Fluidez, da
Viscosidade e da Gravidade API**

Fabício Carlos Tozzi

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2015**

Fabrcio Carlos Tozzi

**Estudo do Efeito de Mistura de Petr3oleos na Determina33o
da Acidez, do Teor de Enxofre, do Ponto de Fluidez, da
Viscosidade e da Gravidade API**

Disserta33o apresentada ao Programa de
P3s-Gradua33o em Qu3mica do Centro de
Ci3ncias Exatas da Universidade Federal
do Esp3rito Santo como requisito parcial
para obten33o do t3tulo de Mestre em
Qu3mica, na 3rea de Qu3mica de Petr3leo.

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Lacerda
Junior

**Vit3ria
2015**

Estudo do Efeito de Mistura de Petróleos na Determinação da Acidez, do Teor de Enxofre, do Ponto de Fluidez, da Viscosidade e da Gravidade API

Fabício Carlos Tozzi

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 (a) em 26/03/2015 por:

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES
Orientador

Prof. Dr. Wanderson Romão
Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Espírito Santo - IFES

Dr. Felipe Mauro Rena Cardoso
CENPES - PETROBRAS

Prof. Dr. Luiz Henrique Keng Queiroz Jr.
Universidade Federal de Goiás - UFG

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2015

Aos meus pais, minha esposa
e meu filho. Minha conquista é
fruto da oração e do amor que
recebo de vocês a cada
instante da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Como não começar agradecendo à DEUS. Ele me fortaleceu a cada instante e me conduziu em cada momento de desânimo. A Sua mão poderosa esteve comigo em todo instante. Louvado seja o nome de DEUS por todos os séculos!

Sílvia, sua presença e seu olhar sobre mim foram confortantes para a realização deste sonho. Que o amor de DEUS nos fortaleça cada vez mais!

Pedro, mesmo tão pequenino, tão paciente comigo! DEUS te abençoe meu filho!

Meus pais... não chegaria até aqui sem a força e a oração de vocês ao longo de toda a minha vida! Esta conquista é mais uma resposta de DEUS às orações feitas desde que nasci. Que DEUS continue os abençoando!

Verônica e Renatta, mesmo distante, tenho certeza que sempre oraram por mim! Agradeço a toda família pelas palavras de conforto e de coragem ao longo deste ano. DEUS abençoe vocês!

Paulo e Zelinda, obrigado pelo carinho, acolhimento e entendimento. Suas orações chegaram a DEUS e eu agradeço imensamente! DEUS abençoe vocês!

Professor Dr. Valdemar Lacerda Júnior, obrigado pelo acolhimento inicial e por como me exigiu durante esta orientação. Este trabalho é fruto de sua competência! DEUS te abençoe!

Cristina, este trabalho também é fruto de sua competência! Durante todo este tempo esteve presente ensinando, motivando e orientando. DEUS abençoe você!

João e Wagner, agradeço a DEUS pela amizade formada! DEUS os abençoe!

Colegas do LabPetro/LabServ: Cláudia, Fernanda, Francine, Mayara, Nathália, Janaína, Natália Portela e Paulo Filgueiras. Obrigado por me ajudarem neste trabalho! DEUS os abençoe!

“A alegria do Senhor é a vossa força.”

Neemias 8:10

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Migração do petróleo (FARAH, 2012)	21
Figura 2. Tipo de porfirina (FARAH, 2012)	21
Figura 3. O Petróleo.	24
Figura 4. Valor e qualidade do petróleo (FARAH, 2012)	27
Figura 5. Critérios utilizados na qualificação do petróleo (Adaptado FARAH, 2012)	29
Figura 6. Qualificação do petróleo (FARAH, 2012)	30
Figura 7. Componentes do petróleo e o seu estado físico.	37
Figura 8. Analisador de enxofre em óleo da marca HORIBA, modelo SLFA-2800...	46
Figura 9. Potenciômetro para determinação do número de acidez total	47
Figura 10. Equipamento para determinação do ponto de fluidez.	47
Figura 11. Viscosímetro para determinação da viscosidade e da densidade.....	48
Figura 12. Materiais utilizados na preparação da amostra para análise de enxofre.	49
Figura 13. Sistema montado utilizado para determinação do ponto de fluidez máximo.....	52
Figura 14. Análise do NAT em função do (a) número de blends produzidos e seus respectivos óleos originais (A-D) e em função da (b) frequência. Note que uma condição ótima é alcançada para as amostras B30, B34 e B40 com valores de 1.06, 1.14 e 1.19 mg KOH g ⁻¹ . Esse resultados garante uma redução em torno de 54 e 56 % do NAT em relação os óleos B e C.	57
Figura 15. Análise do S total em função do (a) número de blends produzidos e óleos originais A-D e em função da (b) frequência. Note que uma condição ótima é alcançada para as amostras B30, B34 e B17 com valores de 0,31797, 0,32199 e 0,33011 % (m/m), Figura 2a. Uma redução do S total de 68,7 % foi observada quando comparamos os valores de mínimo e máximo da Figura 2a: (óleo B com S = 0,51901 % (m/m) e amostra B30 com S = 0,31797 % (m/m))......	58
Figura 16. Análise do ponto de fluidez em função do (a) número de blends produzidos e óleos originais (A-D) e em função da (b) frequência. Nota-se que os menores valores de fluidez ($T \leq -24$ °C) foram observados para as amostras B8, B9, B11 e B40, Figura 16a	60
Figura 17. Análise da função logarítma da viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹) versus o (a) número de blends produzidos e óleos originais (A-D) e em função da (b)	

frequencia. Entre os blends produzidos, as amostras B34, B30 e B40 apresentam os menores valores do logaritmo da viscosidade.....61

Figura 18. Análise da Gravidade API em função do **(a)** número de blends produzidos e seus respectivos óleos originais e em função da **(b)** frequência.63

Figura 19. Evolução do NAT em função da concentração dos óleos A-D.64

Figura 20. Evolução das S total, Ponto de Fluidez, viscosidade cinemática e Gravidade API em função da concentração do óleo **A**.....65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico	25
Tabela 2. Características de alguns petróleos brasileiros (FARAH, 2012-adaptado)	28
Tabela 3. Classificação proposta por Speight (2001) para o petróleo	31
Tabela 4. Classificação proposta por Tissot e Welte (1978)	32
Tabela 5. Classificação dos hidrocarbonetos predominantes no petróleo (THOMAS, 2004; FARAH 2012)	33
Tabela 6. Classificação de petróleos segundo a densidade	36
Tabela 7. Caracterização dos óleos selecionados para preparo das misturas	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APF - petróleos com ponto de fluidez superior à temperatura ambiente

API - American Petroleum Institute

ASTM - American Society for Testing and Materials

BPF - petróleos com ponto de fluidez inferior à temperatura ambiente

NAT - número de acidez total

PEV - ponto de ebulição verdadeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

% m/m – porcentagem massa por massa

C – composição do sistema

mg KOH g⁻¹ – miligrama de KOH por grama

mg/kg – miligrama por quilo

mg/L – miligramas por litro

mm² s⁻¹ – milímetro ao quadrado por segundo

mol/L – mol por litro

°C – grau celsius

P – pressão

T – temperatura

t – tempo

v/v - volume por volume

γ – taxa de cisalhamento

v – voltagem

RESUMO

O Brasil não é um grande produtor de óleos leves e, além disso, as refinarias brasileiras ainda não processam integralmente os óleos pesados, logo uma alternativa seria a mistura de óleos leves, ou de características mais leves, com óleos pesados, o que levaria à formação de um “novo óleo” com característica relativamente leve. O nome deste processo é *blending* e estas misturas são denominadas de *blends*. Quando se prepara um *blend*, há a formação de um “novo” óleo com características diferenciadas, quando comparado a matriz original (óleo ou *blend*), logo é importante avaliar o impacto dessa mistura nas novas propriedades físico-químicas produzidas. Neste trabalho, foram utilizados quatro petróleos, sendo dois óleos offshore designados de A e B (Gravidade API = 26,4 e 18,3) e dois onshore designados de C e D (Gravidade API = 12,2 e 19,6, respectivamente) sendo a maior parte classificados como pesados, que foram usados para produção de 68 *blends*. Estes foram analisados e os novos valores encontrados para as propriedades físico-químicas dos *blends* como NAT, enxofre total, ponto de fluidez, Gravidade API e viscosidade foram avaliadas e comparadas aos óleos originais. Entre os 68 *blends* produzidos, 13 *blends* apresentaram, simultaneamente, uma melhora nos valores para NAT, S total, ponto de fluidez e Gravidade API. Vale destacar que dois *blends* (nomeados de B30 e B34) apresentaram os melhores resultados para o NAT, S total, viscosidade cinemática e Gravidade API. Como a composição química utilizada na preparação destes *blends* foram diferenciadas, houve também a necessidade de se verificar a influência da concentração dos óleos A, B, C e D nestes resultados dos *blends*. É possível verificar uma importante contribuição do óleo A nestes resultados encontrados. Portanto, é possível concluir que quando não há uma grande produção de óleos leves, a mistura destes com os óleos pesados possibilita a formação de misturas com características de óleo relativamente mais leve, otimizando assim, as etapas de produção, processamento e refino.

Palavras-chave: Petróleo. *Blend*. Óleos pesados. NAT. Enxofre. Ponto de fluidez. Viscosidade. Gravidade API.

ABSTRACT

Brazil is not a major producer of light oils, and moreover, Brazilian refineries do not yet processed heavy oils, then an alternative would be the mixture of light oils, or lighter characteristics with heavy oil, which would lead to formation of a "new oil" with relatively light feature. The name of this process is blending and these mixtures are called blends. When preparing a blend, there is the formation of a "new" oil with different characteristics when compared to the original matrix (oil or blend), so it is important to assess the impact of this mixture in the new physicochemical properties produced. In this work, four oils were used, two offshore oil designated A and B (API Gravity = 26.4 to 18.3) and two onshore designated C and D (API Gravity = 12.2 and 19.6, respectively) are classified as the most heavy, which were used to produce 68 blends. These were analyzed and the new values for the physico-chemical properties of the blends as TAN, total sulfur, pour point, viscosity and API gravity were evaluated and compared to the original oils. Among the blends produced 68, 13 blends exhibited both an improvement in values for TAN, all S, pour point and API gravity. It is worth noting that two blends (B30 and B34 named) had the best results for the TAN, the total S, kinematic viscosity and API gravity. Since the chemical composition used in preparing these blends were differentiated, there is also a need to check the influence of the concentration of oils A, B, C and D results from these blends. You can check an important contribution of the oil in these results. Therefore, we conclude that when there is a large production of light oils, the mixing of heavy oils facilitates the formation of mixtures with relatively lighter oil characteristics, optimizing thus the stages of production, processing and refining.

Keyword: Petroleum. Blend. Heavy oils. TAN. Sulfur. Pour point. Viscosity. API gravity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVO GERAL	19
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 ORIGEM E AS PRIMEIRAS UTILIZAÇÕES DO PETRÓLEO	20
3.2 EXPLORAÇÃO DO PETRÓLEO.....	23
3.3 CONSTITUIÇÃO DO PETRÓLEO.....	24
3.4. A QUALIDADE DO PETRÓLEO	26
3.5 QUALIDADE DO PETRÓLEO.....	28
3.6 QUALIFICAÇÃO DO PETRÓLEO PELAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	30
3.6.1 Composição química.....	31
3.6.2 Número de acidez total (NAT).....	33
3.6.3 Teor de enxofre	34
3.6.4 Gravidade API.....	35
3.6.5 Volatilidade.....	36
3.6.6 Propriedades Ligadas ao Transporte e Armazenamento	38
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
4.1 PREPARAÇÃO DOS BLENDS.....	44
4.2 EQUIPAMENTOS.....	46

4.2.1 Enxofre por difração de raios -X.....	46
4.2.2 Número de acidez total	46
4.2.3 Ponto de fluidez.....	47
4.2.3 Viscosidade.....	48
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
4.3.1 Determinação do Enxofre Total por Difração de Raios X.....	48
4.3.2 Determinação do Número de Acidez Total (NAT)	50
4.3.3 Determinação do Ponto de Fluidez	51
4.3.4 Determinação da Viscosidade Cinemática e da Densidade.....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1 TEOR DE ÁGUA	55
5.2 NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL	55
5.3 ENXOFRE TOTAL	57
5.3 PONTO DE FLUIDEZ	58
5.4 VISCOSIDADE CINEMÁTICA E GRAVIDADE API	60
5.5 PROPOSIÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS	65
6. CONCLUSÕES	66
7. REFERÊNCIAS.....	68
ANEXOS	75

1 INTRODUÇÃO

Ao se explorar o petróleo em terra ou em mar, é possível concluir que todos eles apresentam composições químicas e propriedades físico-químicas diferenciadas. E essas diferenças não acontecem apenas em campos, mas também em diferentes profundidades de um mesmo poço e em diferentes reservatórios, mesmo após a formação do *blend* (mistura). (SPEIGHT, 2002; SIMANZHENKOV e IDEM, 2003; LYONS e PLISGA, 2005 *apud* FILGUEIRAS, 2011). Esses reservatórios de petróleo apresentam óleos com coloração, densidade e viscosidade diferenciadas. Alguns deles liberam nenhum, pouco e até mesmo uma quantidade apreciável de gás. Há reservatórios que só produzem gás. Essas características diferenciadas do petróleo se devem à variedade de compostos químicos presentes no óleo. (THOMAS, 2004).

O petróleo e os seus produtos obtidos apresentam em sua composição uma variedade enorme de substâncias químicas. Quase toda a sua totalidade corresponde a hidrocarbonetos, mas há outras substâncias presentes. Os hidrocarbonetos no petróleo são constituídos principalmente por três grupos composicionais, que são as parafinas, os naftenos e os aromáticos. (SPEIGHT, 2002). Também apresentam em sua composição uma parte denominada de não-hidrocarboneto. Fazem parte dessa classe os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, resinas e asfaltenos e compostos metálicos (THOMAS, 2004).

No território brasileiro não há uma grande produção de óleos. Uma alternativa viável seria a mistura de óleos leves com pesados, levando à formação de um “novo óleo” com característica relativamente leve. (RAJAGOPAL, 2007). Este processo recebe o nome de *blending*. E estas misturas são chamadas de *blends*. Uma outra situação é que as refinarias brasileiras ainda não processam integralmente o petróleo pesado, logo é preciso misturar (*blends*) o petróleo leve ao pesado (MOREIRA, 2006).

Porém esta mistura de petróleos deve ser feita com cuidado para se evitar que óleos incompatíveis sejam misturados, o que levaria a uma quebra da estabilidade dos óleos e conseqüentemente haveria uma precipitação de asfaltenos que estão presentes no petróleo. Os asfaltenos tendem a se precipitar durante a obtenção dos óleos crus, levando a problemas no fluxo e até mesmo bloqueando as linhas de

processamento durante a produção, o transporte e o refino de óleos, levando a um envenenamento dos catalisadores utilizados no processo de refino (SIDDIQUI *et al*, 2003). Os asfaltenos são compostos orgânicos policíclicos de alta massa molar, onde estão presentes nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de carbono e hidrogênio (MANSOORI, 2009).

Como estes *blends* se comportam como “óleos novos”, espera-se com isso verificar como se dá alteração das propriedades físico-químicas estudadas, de modo a minimizar as dificuldades encontradas nas etapas de produção, processamento e refino.

Ao se analisar o ponto de fluidez espera-se verificar a influência de óleos com características distintas nos *blends* de modo que ocorram alterações na temperatura desta propriedade. Sabe-se que uma temperatura acima da temperatura ambiente é indício da presença elevada de hidrocarbonetos parafínicos de cadeias longas. Já pontos de fluidez muito baixos estão relacionados à presença elevada de hidrocarbonetos aromáticos (GUIMARÃES e PINTO, 2006; SPEIGHT, 2002).

A viscosidade uma das mais importantes propriedades a ser determinada no petróleo. A previsão do comportamento de escoamento do óleo durante todas as etapas da sua extração do reservatório, assim como o dimensionamento dos equipamentos e o planejamento das condições relacionadas às atividades de transferência e processamento é dependente da medição desta propriedade reológica. Os óleos pesados apresentam uma alta viscosidade, levando a grandes dificuldades em sua recuperação, seu processamento e seu transporte (RAJAGOPAL, 2007).

A acidez de um petróleo é devida aos ácidos orgânicos que estão presentes em muitos óleos crus. Possuem temperatura de ebulição variando entre 177 e 343 °C (SCATTERGOOD, 1987) e, quase sempre, são responsáveis pela acidez total do petróleo. Essa acidez pode ser provocada pela presença de compostos oxigenados, onde costuma ocorrer em petróleos biodegradados, podendo levar à corrosão de equipamentos de processamento do petróleo. Esta corrosão é causada, particularmente, pelos ácidos naftênicos. A mistura de petróleos para obter valores abaixo de 0,5 mg KOH/g costuma ser utilizada para minimizar estes problemas.

É possível associar o teor de enxofre com a quantidade de compostos pesados e aromáticos, porém este teor pode apresentar variações nos óleos produzidos. Ao analisar o enxofre em uma amostra de óleo, obtêm-se informações úteis para caracterização do petróleo e seus derivados. (MORAIS *et al*, 2010). Os compostos de enxofre podem estar presentes na forma de mercaptanas, sulfetos, tiofenóis, benzotiofenos, enxofre elementar entre outros (FARAH, 2012).

Um estudo sobre o valor da densidade de um óleo é muito importante porque a partir que da determinação da densidade de um óleo, é possível obter um excelente indicador que forneça informações sobre o teor de frações leves no petróleo, permitindo classificar os óleos estudados de forma simples e direta.

Sabendo que as refinarias processam óleos de modo a obter o maior ganho possível com os derivados, julgamos pertinente avaliar o efeito das propriedades nas novas misturas de *blends*. Assim, é importante monitorar estas propriedades nas novas misturas de petróleos ainda na etapa de produção para prever as ações mitigadoras para evitar a precipitação de depósitos (parafinas, ceras, asfaltenos, borra etc ...), melhorar o escoamento e ações para minimizar a corrosão naftênica dos equipamentos no refino. As propriedades físico-químicas ponto de fluidez, viscosidade, gravidade API, acidez naftênica e o teor de enxofre foram escolhidas para o estudo da proposta deste trabalho, onde foram determinados os valores para as propriedades citadas anteriormente, de modo a se verificar uma melhoria nas propriedades quando comparados aos óleos mais pesados.

2 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito da mistura de petróleos, com proporções já definidas na determinação do ponto de fluidez, acidez, teor de enxofre, gravidade API e viscosidade cinemática.

2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades ponto de fluidez, acidez, teor de enxofre, gravidade API e viscosidade em *blends* de petróleos oriundos da etapa de processamento de produção (*onshore* e *offshore*) de petróleos antes do preparo das misturas em escala laboratorial;
- Estudar o comportamento do ponto de fluidez, da acidez, do teor de enxofre, da gravidade API e da viscosidade nos *blends* de petróleos e novas misturas;
- Verificar o comportamento das misturas (quanto a valoração dos *blends*) quando comparados aos *blends* oriundos da etapa de produção.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Origem e as primeiras utilizações do Petróleo

Segundo Farah (2012), a palavra petróleo tem o significado de óleo de pedra ou óleo mineral e a sua origem apresenta mais de uma teoria. A importância de se saber a explicação da origem do petróleo ajuda no descobrimento de novas jazidas, além de fornecer mais informações sobre a composição química e as suas propriedades. Abaixo estão elencados alguns fatos baseados em observações ao longo da exploração e produção deste óleo.

- Como o petróleo é encontrado em várias localidades da crosta terrestre e em quantidades elevadas, a sua formação deve ser espontânea;
- Há três tipos de rochas: as ígneas, as metamórficas e as sedimentares. Como as sedimentares se caracterizam pela alta permeabilidade, condição esta que permite o armazenamento de petróleo, este é encontrado em regiões em que há no subsolo um grande número de rochas sedimentares, que são chamadas bacias sedimentares, conforme figura 1;
- A constituição do petróleo se dá basicamente por hidrocarbonetos. Estas substâncias são pouco comuns em outros produtos minerais. Sua composição química é bastante variável e apresenta algum acúmulo de gás nos poços de petróleo;
- Como quase todos os petróleos que são conhecidos apresentam atividade ótica, sendo a maioria dextrogira, é possível afirmar que eles têm origem a partir de organismos vivos, já que estes são opticamente ativos;
- Como no petróleo bruto há compostos que se decompõem a temperaturas elevadas, como por exemplo as porfirinas (Figura 2), é possível admitir que durante o processo de origem do petróleo, não ocorre uma temperatura elevada;

- Há uma variação da composição química do petróleo de poço para poço de um mesmo campo produtor

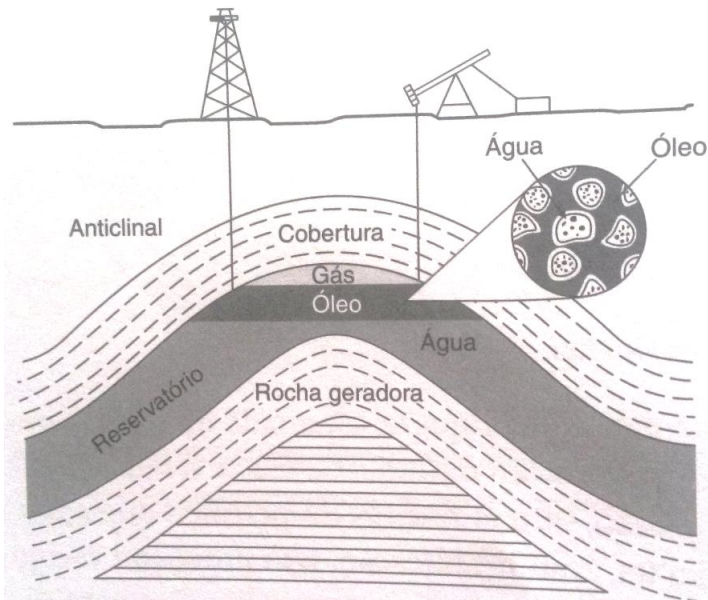


Figura 1. Migração do petróleo (FARAH, 2012)

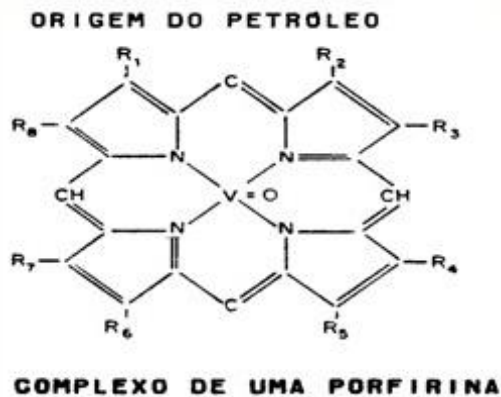


Figura 2. Tipo de porfirina (FARAH, 2012)

Partindo do estudo de inúmeros cientistas, apareceram teorias para a origem do petróleo, como a mineral, propostas por Henry Moissan e Paul Sabatier, e a orgânica, propostas por Karl Engler e Hans Hofer, sendo que esta última é a mais aceita por ser embasada pelos fatos elencados anteriormente, além de apresentar uma maior comprovação científica. A teoria pela origem orgânica se baseou na produção de hidrocarbonetos a partir de peixes e vegetais. Assim, a origem do

petróleo seria a partir de substâncias orgânicas, como resto de animais e vegetais, que teriam se depositado, em grandes quantidades, no fundo de mares e lagos. Pela ação de calor e da pressão das novas camadas que depositavam e pela ação de bactérias ao longo do tempo, essa massa de detritos orgânicos se transformaria em compostos químicos. Estes compostos seriam gasosos, alguns compostos hidrossolúveis em também havia um material sólido que continuaria sob a ação e bactérias até se transformar em uma substância semissólida, pastosa. A transformação para uma fase líquida só ocorreria por um craqueamento e com temperatura inferior a 200 °C, ainda assim catalisadas por minerais contidos na rocha matriz. Esta nova substância química formada já apresentaria certas características do petróleo, onde estaria sendo submetida a ação do peso dos sedimentos, às forças geológicas e também pela diferença das densidades em relação à água salgada. Esta situação levaria esta nova substância formada a uma migração através das rochas com maior permeabilidade a sua passagem ou até mesmo da presença de fissuras nessas rochas. Devido ao petróleo apresentar uma densidade menor que a água, essa migração aconteceria para cima até encontrar uma armadilha. As armadilhas correspondem às rochas reservatório que são porosas e que armazenam o petróleo. (FARAH, 2012)

Historicamente é possível identificar o uso de petróleo desde os tempos bíblicos. Na Antiga Babilônia também há registros sobre o uso de asfalto para assentar tijolos e os fenícios usavam betume na calafetação de embarcações. Os egípcios também o utilizavam na pavimentação de estradas, no embalsamento de mortos e na construção de pirâmides. Já os gregos e romanos viram a utilidade do petróleo em finalidades bélicas. Somente em 1858 a história do petróleo começa no Brasil, onde o Marquês de Olinda concede a José Barros Pimentel o direito de explorar o óleo. Já em 1891, em Alagoas, surgem as primeiras notícias sobre pesquisa do petróleo. Porém, o que foi decisivo para a pesquisa sobre petróleo no Brasil, foi quando no governo Vargas, com a criação da Petrobras, houve a instituição do monopólio estatal do petróleo. Com o passar do tempo, houve descoberta de petróleo em vários estados do Brasil e inclusive no mar. (THOMAS, 2004).

3.2 Exploração do petróleo

Os resultados da exploração de petróleo são demorados e até mesmo muito caros. Esta exploração tem várias etapas, como o levantamento de dados, os estudos sísmicos e as análises dos dados para se verificar a possibilidade de uma determinada região apresentar algum acúmulo de petróleo em uma bacia sedimentar. Há dois métodos utilizados para se fazer esta prospecção do petróleo: geológico e o geofísico. Os métodos geológicos partem do princípio que o acúmulo de petróleo acontece em rochas sedimentares. Devido a esta suposição, não é possível a utilização de métodos diretos para a pesquisa de petróleo neste tipo de terreno. Assim, por meio de métodos geofísicos, é possível fazer uma previsão dos locais mais favoráveis da ocorrência do petróleo com a realização de métodos indiretos, evidenciando-se a presença de possíveis armadilhas que podem estar presentes neste local explorado. (THOMAS, 2004; CONSOLI, 2012).

Já ao se decidir com a exploração de petróleo no mar, assume-se riscos econômicos muito maiores que os riscos assumidos ao se explorar em terra. Isto se deve ao fato de que ao explorar no mar, é preciso um grande investimento em plataformas, embarcações, além de levantamentos geofísicos e também na preparação de pessoal. Mesmo com a evolução tecnológica de exploração de petróleo, só será possível realmente confirmar se as jazidas apresentam volumes economicamente favoráveis quando se perfura um ou mais poços. (MORAIS, 2013; NOVAES, 2010).

Algumas pessoas pensam que a exploração de petróleo é muito semelhante à perfuração de um poço de água. Estas pessoas imaginam que ao encontrar petróleo após perfurar uma certa profundidade no solo, o óleo irá jorrar com uma forte pressão. Esta saída de petróleo sob pressão ocorre apenas de uma forma inicial, devido às altas pressões encontradas. Porém, com o passar do tempo, é preciso utilizar uma unidade de bombeamento para recuperar todo o petróleo da reserva e também algumas técnicas para aumentar a pressão, como por exemplo a injeção de água no reservatório (FARIAS, 2008).

3.3 Constituição do petróleo

De acordo com a *American Society for Testing and Materials*, ASTM, e utilizando a norma D4175-09a (2010), o petróleo pode ser definido como *“Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente em hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e outros elementos.”*



Figura 3. O Petróleo.

(Fonte com adaptações: <http://www.petrobras.com/pt/magazine/post/profundo-futuro.htm>). Acesso em: 16 de Fev. 2015.

Ao se explorar o petróleo em terra ou em mar, é possível concluir que todos eles são formados por uma grande variedade de hidrocarbonetos e apresentam composições químicas e propriedades físico-químicas diferenciadas. Estas diferenças acontecem ao se comparar diferentes países e até mesmo regiões diferentes de um mesmo país. Isto também ocorre em diferentes profundidades em poços de um mesmo campo produtor e em diferentes reservatórios (SPEIGHT, 2002; FARIAS, 2008).

Ao se analisar um petróleo bruto, é possível confirmar a presença de uma determinada quantidade variável de água, matéria orgânica e gases, sendo estas consideradas substâncias “estranhas”. Muitas pessoas ainda definem o petróleo como sendo líquido, mas os hidrocarbonetos e os outros compostos presentes no petróleo, que podem estar em proporções variáveis, não necessariamente são líquidos, eles podem ocorrer nas fases de agregação gasosa, líquida e sólida. Estas

fases de agregação também estão relacionadas com o tamanho da cadeia de átomos de carbono. Logo, quando se pensa no estado natural do petróleo e à temperatura ambiente, é possível afirmar que ele se trata de uma dispersão de gases e sólidos em uma fase líquida, podendo estar nos estados líquido, newtoniano ou não newtoniano, em função da temperatura (FARAH, 2012).

Como os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem se apresentar estruturalmente de formas diferenciadas, conseqüentemente acabam apresentando propriedades bem distintas entre eles. Isso faz com que os óleos apresentem características diferenciadas por causa do tipo de hidrocarboneto predominante em sua composição, que podem ser parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Dependendo do tipo de hidrocarboneto presente no óleo, este pode ser caracterizado como óleo muito fluido e até mesmo claro que podem produzir grandes proporções de destilados leves. Também é possível encontrar óleos viscosos e escuros, onde pode ocorrer uma grande produção de destilados pesados.

Mesmo com todas estas diferenças em suas propriedades, a composição elementar não varia muito, conforme pode ser observado na tabela a seguir (THOMAS, 2004; FARAH, 2012).

Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico

Átomos	Composição (% m/m)
Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%
Metais	Até 0,3%

Ao analisar a tabela, pode-se concluir que devido à alta porcentagem de carbono e hidrogênio presentes no petróleo, o petróleo tem como principal constituinte os hidrocarbonetos, alcançando mais de 90% de sua composição. Mesmo sendo

hidrocarbonetos, como citado anteriormente, eles apresentam significativas diferenças entre as suas propriedades físicas e químicas, o que ocasiona uma grande diversidade de petróleos.

Também devido a sua composição química, é praticamente impossível fazer a separação dos constituintes do petróleo em componentes químicos ou em misturas de composição conhecida.

Também apresentam em sua composição hidrocarbonetos heteroatômicos, fazem parte dessa classe os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, resinas e asfaltenos e compostos metálicos (ROCHA, GONZÁLEZ e VAITSMAN, 1990). Por conta dessa variedade de grupos composicionais, algumas substâncias presentes no óleo podem se depositar nas tubulações, provocando significativas e crescentes perdas, onerando os custos de produção e refino (SPEIGHT, 2002; THOMAS, 2004; ROCHA, GONZÁLEZ e VAITSMAN, 1990).

Por conta do que foi apresentado até o momento sobre composição química do petróleo é possível perceber que há vários tipos de petróleo no mundo. Não importa se os países são diferentes, se corresponde a regiões diferentes de um mesmo país ou até mesmo se estão em um mesmo reservatório. Se analisarmos do ponto de vista econômico, cada tipo de petróleo terá a sua própria característica e conseqüentemente isso levará a derivados com composições bastante diferenciadas.

3.4. A qualidade do petróleo

Quando se tem uma refinaria com processos adequados, é possível obter derivados a partir de qualquer petróleo. Logo, é possível afirmar que para cada tipo de petróleo há um diferente tipo de refino com o objetivo de produzir quantidades e tipos de derivados desejados. A qualidade de um petróleo indicará o valor comercial deste. Para uma boa avaliação com o objetivo de uma alocação, são utilizados com critérios as suas próprias características, além do rendimento, os tipos e a qualidade dos derivados obtidos no refino, conforme verificado na figura 3.

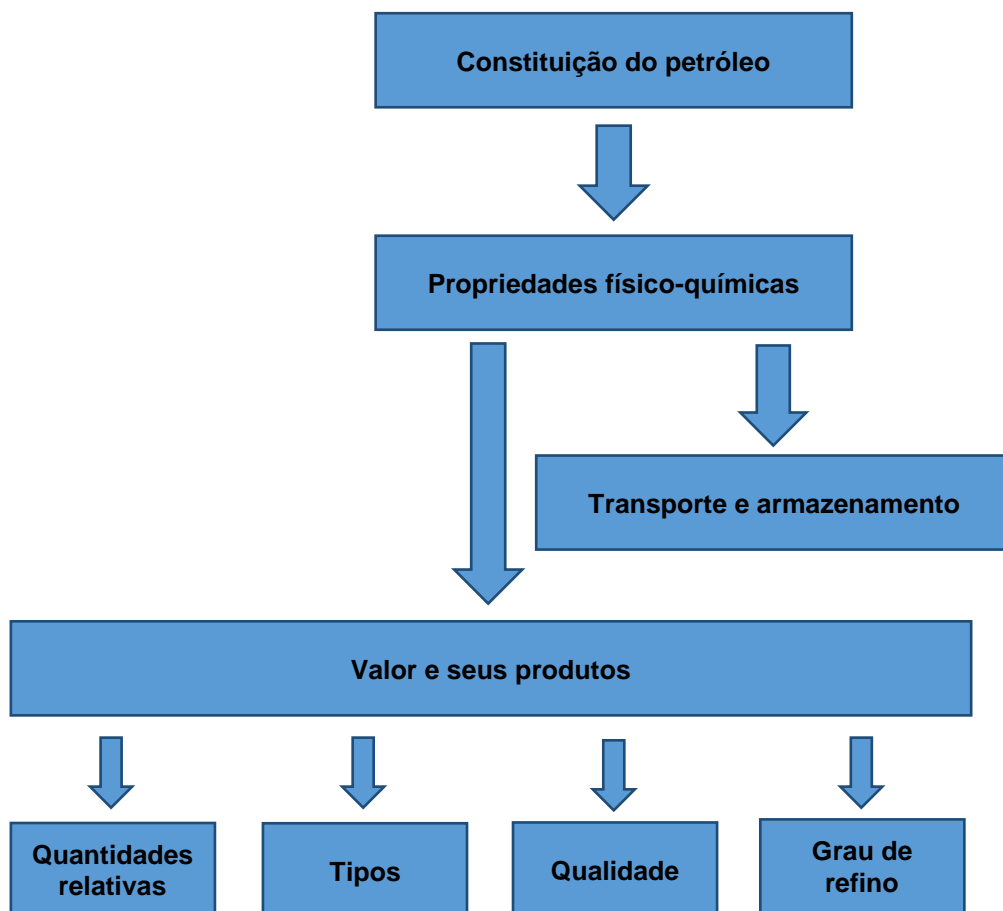


Figura 4. Valor e qualidade do petróleo (FARAH, 2012)

Para se determinar a qualidade intrínseca do petróleo, deve-se analisar a constituição físico-química, pois ela determina os rendimentos e as propriedades dos seus derivados. A tabela 2 apresenta os valores de densidade e teor de enxofre para vários petróleos brasileiros. Ao analisar a tabela, é possível perceber como os petróleos apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas e também a quantidade de Vanádio e Níquel.

Tabela 2. Características de alguns petróleos brasileiros (FARAH, 2012-adaptado)

Petróleo	°API	Enxofre total (% m/m)	Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	Ponto de fluidez (°C)	Acidez (mg KOH/g)	Vânadio (mg/kg)	Níquel (mg/kg)
Albacora	28,3	0,44	17,75	-21	0,15	6,2	9,0
Baiano	36,5	0,06	17,75	33	0,11	14,0	<0,5
Cabiúnas	25,3	0,47	32,18	-45	0,71	11,0	14,0
Marlim	19,4	0,77	133,3	-33	1,25	19,0	28
Urucu	48,5	0,05	2,360	-6	0,01	<0,5	<0,5

3.5 Qualidade do petróleo

Quando se pensa em petróleo, é de fundamental importância pensar em como proceder com o refino deste óleo. Não basta apenas produzi-lo, deve-se pensar em formas de como obter as substâncias químicas que dele podem ser retirados e até mesmo em como transformá-los em novos produtos.

Para isso, é estratégico pensar que é preciso de uma boa ideia em como processar o refino deste óleo. Logo, pode-se afirmar que como o óleo bruto tem condições de oferecer vários produtos em quantidades bem variáveis para atender as necessidades da oferta e da demanda, a refinação é uma condição excepcional para isso (MARTIN, 1992). Assim, é de se esperar que com uma boa refinaria, há uma grande possibilidade de um fortalecimento das empresas que precisam dos derivados do petróleo para produzir os materiais que serão ofertados para a sociedade.

Mas nem todo petróleo produzido tem o mesmo valor econômico. Cada localidade pode produzir petróleos com características físico-químicas bem diferenciadas. Logo, para se comercializar no mercado internacional, é preciso avaliar de forma técnico e econômica o refino destes petróleos. Assim, deve-se estudar sobre o potencial produtivo de cada um deles. Também é preciso analisar todas as informações sobre o refino, além do mercado consumidor. Dessa forma, a qualificação dos petróleos é feita pelos critérios intrínsecos, qualitativos e quantitativos ao petróleo (FARAH, 2012). A figura 5 mostra um esquema com os critérios para a qualificação do petróleo.

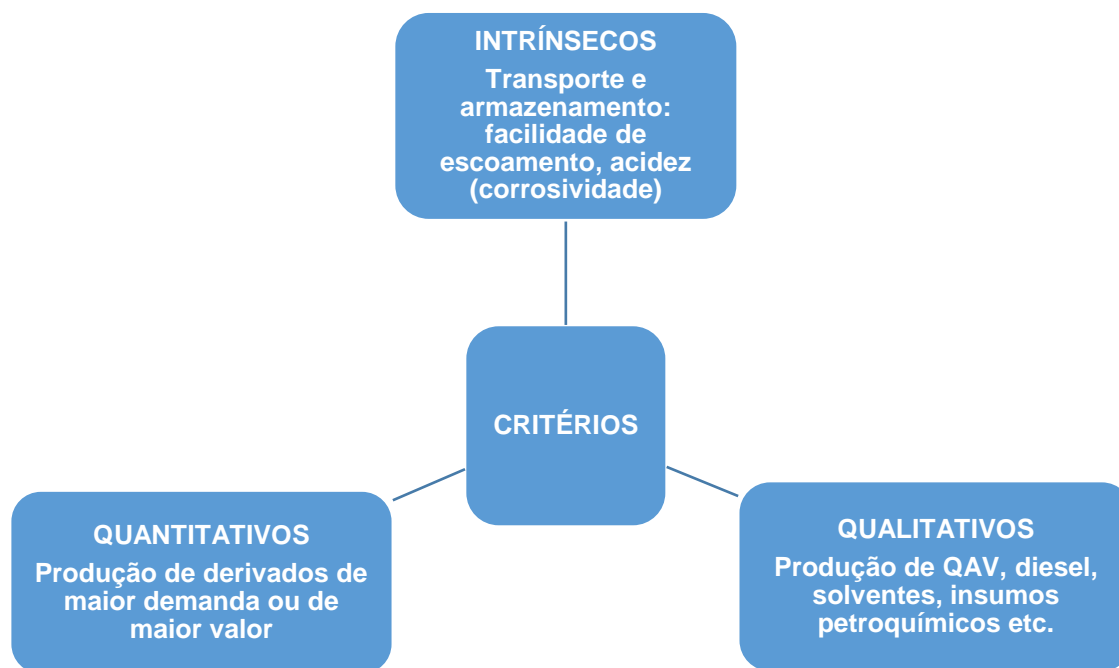


Figura 5. Critérios utilizados na qualificação do petróleo (Adaptado FARAH, 2012)

Para se avaliar a qualidade de um petróleo são utilizados um conjunto de procedimentos analíticos de modo que se obtenha informações deste petróleo e também sobre as possíveis frações que este óleo possa produzir. Com essas informações, pode-se chegar a conclusões sobre a valoração do óleo e de uma definição sobre o potencial produtivo. Assim, de posse destas informações, estas poderão ser usadas no transporte, no armazenamento e na alocação destes petróleos em refinarias e também na comercialização do óleo.

Vale a pena destacar que a indústria do petróleo está dividida basicamente em duas partes. Uma delas é a *upstream* que é responsável pelas atividades de exploração e produção (E&P), onde o objetivo é obter petróleo e gás natural. A outra parte é chamada de *downstream*, que é responsável pelas atividades de refino, transporte, distribuição e comercialização (FARIAS, 2008).

Segundo FARAH (2012), as características globais a serem avaliadas são: o teor de hidrocarbonetos saturados, de aromáticos, de resinas e de asfaltenos, a acidez, o teor de contaminantes, a densidade, a viscosidade, a pressão de vapor e o ponto de fluidez, entre outros. A figura 6 mostra um esquema da qualificação do petróleo.

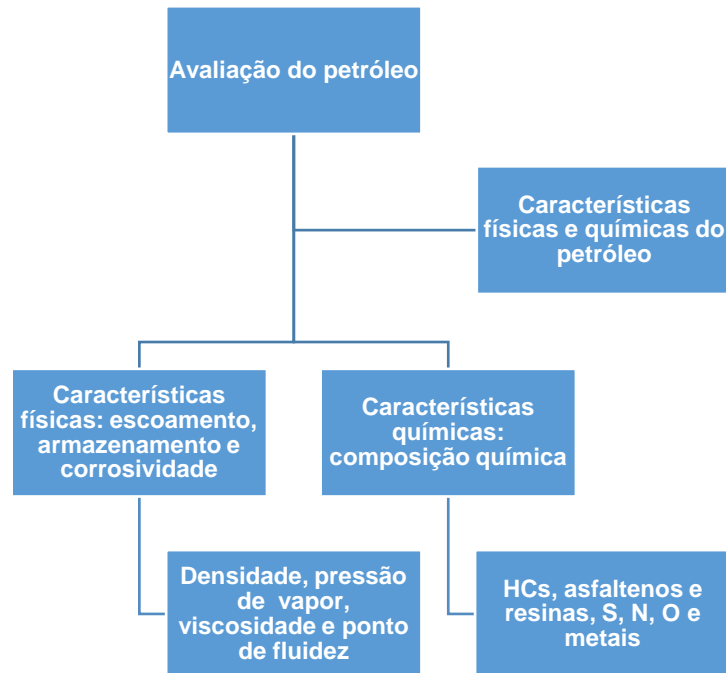


Figura 6. Qualificação do petróleo (FARAH, 2012)

O esquema anterior não indica o fim da avaliação do petróleo, ela prossegue com a separação em frações pelas suas respectivas temperaturas de ebulição. Assim, é possível compor as frações básicas de refino, de onde produzirão os derivados do petróleo.

Para os derivados do petróleo é importante conhecer a sua distribuição relativa através do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) e os tipos de frações básicas que são produzidas, que são caracterizadas pelas propriedades físico-químicas.

3.6 Qualificação do petróleo pelas propriedades físico-químicas

A qualificação do petróleo pode ser avaliada pela Composição Química, pela Acidez, pela Densidade, pela Volatilidade, por Propriedades Ligadas ao Transporte e Armazenamento e pela Estabilidade.

3.6.1 Composição química

Ao se determinar a composição química de um petróleo, é possível fazer a classificação de acordo com o tipo de hidrocarboneto que predomina no óleo. Este tipo de análise é importante por que assim se qualifica o petróleo para todas as fases da indústria, começando pela exploração, passando pelo refino e finalizando com a distribuição. Durante a exploração, há a caracterização química do óleo de modo que é possível relacioná-lo com a rocha-mãe ou rocha geradora e assim medir o seu grau de evolução. Assim é possível concluir sobre a origem deste óleo como as condições em que foi produzido. Já para o refino, a importância da composição química se dá pelo fato de que com estas informações é possível conhecer a quantidade e a qualidade das várias frações deste petróleo.

Vários autores já se propuseram a classificar quimicamente o petróleo. Estas classificações se baseiam na análise dos tipos de hidrocarbonetos presentes no petróleo na fração superior a 210 °C. SPEIGHT (2001) propôs uma classificação baseado apenas nos hidrocarbonetos presentes no óleo. Por conta deste critério utilizado, ela apresenta limitações pelo fato de não considerar os teores de asfaltenos e resinas, já que elas modificam bastante as características dos petróleos.

Tabela 3. Classificação proposta por Speight (2001) para o petróleo

Porcentagem em volume na fração do óleo cru entre 250 °C e 300 °C					
Parafínicos	Naftênicos	Aromáticos	Parafinas	Asfaltenos	Classe
46 a 61	22 a 32	12 a 25	< 10	< 6	Parafínica
42 a 45	38 a 39	16 a 20	< 6	< 6	Parafínica-Naftênica
27 a 35	36 a 47	26 a 33	< 1	< 10	Parafínica-Naftênica-Aromática
15 a 26	61 a 76	8 a 13	0	< 6	Naftênica
< 8	57 a 78	20 a 25	< 0,5	< 20	Aromática

Uma outra classificação é química, esta foi proposta, e mais aceita, por Tissot e Welte (1978), onde ela se baseia nas quantidades de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos, enxofre, asfaltenos e resinas também em frações de petróleo com ponto de ebulição superior a 210 °C. Destacam que como há predomínio de parafínicos em frações até 210 °C, haveria a possibilidade destes parafínicos

mascararem a constituição global do petróleo analisado. Sendo assim, estes autores fizeram uma proposta para seis classes de petróleo.

Tabela 4. Classificação proposta por Tissot e Welte (1978)

Porcentagem em volume no resíduo do óleo cru acima de 210 °C		Tipo de óleo cru	Teor de enxofre (% massa)	Número de amostras por tipo (total = 541)
P = parafínicos	N = naftênicos			
S = saturados				
AA = aromáticos + resinas + asfaltenos				
S > 50	P > N e P ≥ 40	Parafínicos		100
AA < 50	P ≤ 40 e N ≤ 40	Parafínicos-naftênicos	< 1	217
	N > P e N ≥ 40	Naftênicos		21
S ≤ 50	P > 10	Aromáticos intermediários	> 1	126
AA ≥ 50	P < 10 e N ≥ 25	Aromáticos-naftênicos	geralmente < 1	36
	N < 25	Aromáticos asfálticos	> 1	41

Esta proposta também apresenta uma certa dificuldade, já que ao se utilizar uma cromatografia líquida para verificação da composição, não é possível identificar separadamente quais seriam os hidrocarbonetos parafínicos e os naftênicos. Eles são englobados em uma família denominada de saturados. Assim, para confirmar a classe de petróleo, é preciso utilizar as seguintes propriedades: densidade, ponto de fluidez e também os fatores de caracterização. Vale ressaltar que estas propriedades, apresentam um sucesso relativo na determinação do tipo de hidrocarboneto predominante no petróleo. A tabela 5 a seguir é baseada de acordo com os constituintes do petróleo, é de primordial importância para que se possa utilizá-la de acordo com os interesses de quem a usa.

Tabela 5. Classificação dos hidrocarbonetos predominantes no petróleo (THOMAS, 2004; FARAH 2012)

Classe	Constituinte destaque	Principais características do óleo	Localidade onde se encontra o óleo
Parafínica	75% ou mais de parafinas	Óleos leves, fluidos e com baixos teores de resinas e asfaltenos (<10%) e enxofre	Maior parte dos petróleos produzidos no Nordeste brasileiro, Baiano e Golfinho
Parafínico-naftênica	50-70% parafinas, >20% de naftênicos	Teores de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%, baixo teor de enxofre (<1%) e densidade e viscosidade com valores maiores do que os parafínicos	Alguns óleos nordestinos e do pré-sal
Naftênica	>70% de naftênicos	Baixo teor de enxofre, originário da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínico-naftênicos	Alguns óleos da bacia de Campos e do pré-sal
Aromática intermediária	>50% de hidrocarbonetos aromáticos	Óleos frequentemente pesados, teores de asfaltenos entre 10 e 30% e enxofre acima de 1%	Alguns óleos da bacia de Campos como o Bicudo
Aromático-naftênica	>35% de naftênicos	É possível conter mais que 25% de resinas e asfaltenos e teor de enxofre entre 0,4 e 1%	Alguns óleos da bacia de Campos
Aromático-asfáltica	>35% de asfaltenos e resinas	Óleos principalmente pesados e viscosos. Teores de enxofre variando entre 1 e 9%.	Alguns óleos de campos terrestres do Espírito Santo e do Nordeste

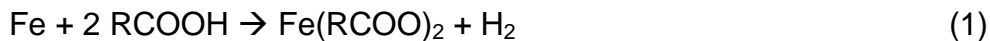
3.6.2 Número de acidez total (NAT)

Outra importante propriedade do petróleo na etapa do refino é a acidez, que é definida como a quantidade de KOH, em miligramas, necessária para neutralizar 1 grama de amostra, sendo isto referido como número de acidez total (NAT) (DIAS, 2014; ASTM D664). É formada por ácidos orgânicos que estão presentes em muitos óleos crus. Embora exista menor quantidade de outros ácidos orgânicos, os ácidos principais são estruturas de anel saturado com um único grupo carboxila. Os ácidos de maior peso molecular podem ser bicíclicos ($12 < n < 20$), tricíclicos (> 20) e também policíclicos (GARVERICK, 1995). Possuem temperatura de ebulição variando entre 177 e 343 °C (SCATTERGOOD *et al*, 1987) e, quase sempre, são responsáveis pela acidez total do petróleo. Essa acidez superior a $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ pode ser provocada pela presença de compostos oxigenados de origem ácida, podendo levar à corrosão das torres de destilação a uma temperatura entre 220 °C e 440 °C durante o processamento. Esta corrosão é causada, particularmente, pelos ácidos naftênicos, no entanto, a sua atividade corrosiva é diretamente influenciada pela presença de enxofre no petróleo (FARAH, 2012; PARISOTTO *et al*, 2010).

3.6.3 Teor de enxofre

A concentração total de enxofre no petróleo pode variar amplamente dentro dos limites de 0,1 a 3 % (m/m) dependendo da origem do óleo. Os compostos de enxofre podem estar presentes na forma de mercaptanas, sulfetos, tiofenóis, benzotiofenos, enxofre elementar entre outros. As concentrações e os tipos de compostos de enxofre são variáveis de acordo com as características de cada petróleo, sendo que a estabilidade e a complexidade destes compostos aumentam nos derivados com o aumento do peso molecular (SCHULZ; BÖHRINGER; OUSMANOV, 1999).

Um mecanismo aceito para a corrosão por ácidos naftênicos (que produz o naftenato de ferro, um produto solúvel no petróleo) envolve a presença de sulfeto de hidrogênio, H_2S (que produz o sulfeto de ferro, um produto insolúvel no petróleo) está descrito nas reações a seguir:



A reação (1) produz o ferro dissolvido no petróleo, sob a forma de naftenato de ferro II, devido ao ataque dos ácidos naftênicos sobre a tubulação de ferro, a reação (2) mostra a corrosão do ferro pelo sulfeto de hidrogênio. Esta reação inibe a produção de ferro dissolvido, pois o sulfeto de ferro produzido precipita no óleo, formando um filme protetor que é depositado sobre a tubulação. A reação (3) elimina a quantidade de ferro dissolvido em solução, porém esta reação acaba regenerando a acidez naftênica (YÉPEZ, 2005).

Estima-se para que o enxofre forme esse filme protetor na reação (2), o petróleo tem que apresentar em torno de 2 – 3% de enxofre total. Portanto, um petróleo com alto número de acidez naftênica e baixo teor de enxofre parece ser mais corrosivo em altas temperaturas do que um petróleo com o mesmo conteúdo de ácidos naftênicos e alto conteúdo de enxofre. O agravamento da acidez ocorre quando existe um teor de sulfeto elevado e a acidez naftênica é regenerada, representada da equação (3) (JAYARAMAN; SINGH; LEFEBVRE, 1986).

3.6.4 Gravidade API

É possível definir a densidade de uma substância como a relação entre a massa específica deste material, a uma determinada temperatura padronizada, e a massa específica de um padrão, também em uma temperatura já padronizada. No Brasil, usa-se a temperatura de 20 °C para a substância e 4 °C para o padrão.

A importância de se determinar a densidade do petróleo se deve ao fato de fornecer uma importante informação sobre, em termos médios, do conteúdo de frações leves e pesadas do óleo cru. Também a partir da densidade, é possível definir outras

grandezas, como por exemplo a relação entre massa e volume em escalas diferentes.

A escala grau API (*American Petroleum Institute*) é muito utilizada na indústria do petróleo como medida da densidade. Ela pode ser definida como:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad (4)$$

Onde $d_{15,6/15,6}$ corresponde à densidade relativa do produto a 15,6 °C/15,6°C.

A determinação da densidade de um óleo é um excelente indicador para informar o teor de frações leves no petróleo, permitindo uma classificação de forma simples e direta, conforme tabela a seguir.

Tabela 6. Classificação de petróleos segundo a densidade

Densidade (°API)	Classificação
API ≥ 40	Extraleve
40 > API ≥ 33	Leve
33 > API ≥ 27	Médio
27 > API ≥ 19	Pesado
19 > API ≥ 15	Extrapesado
API < 15	Asfáltico

3.6.5 Volatilidade

Alguns constituintes do petróleo se estivessem isolados nas Condições Normais de Temperatura e Pressão seriam sólidos, líquidos ou gasosos. Como estão em uma mistura, apresentam-se como uma dispersão coloidal. Os constituintes desta mistura devido às diferenças entre seus pontos de ebulição podem ser separados por aquecimento. Esta separação é realizada em laboratórios onde se utilizam procedimentos de destilação denominado por Pontos de Ebulição Verdadeiros – PEV, que é o ponto inicial para a determinação do rendimento dos compostos derivados do petróleo.

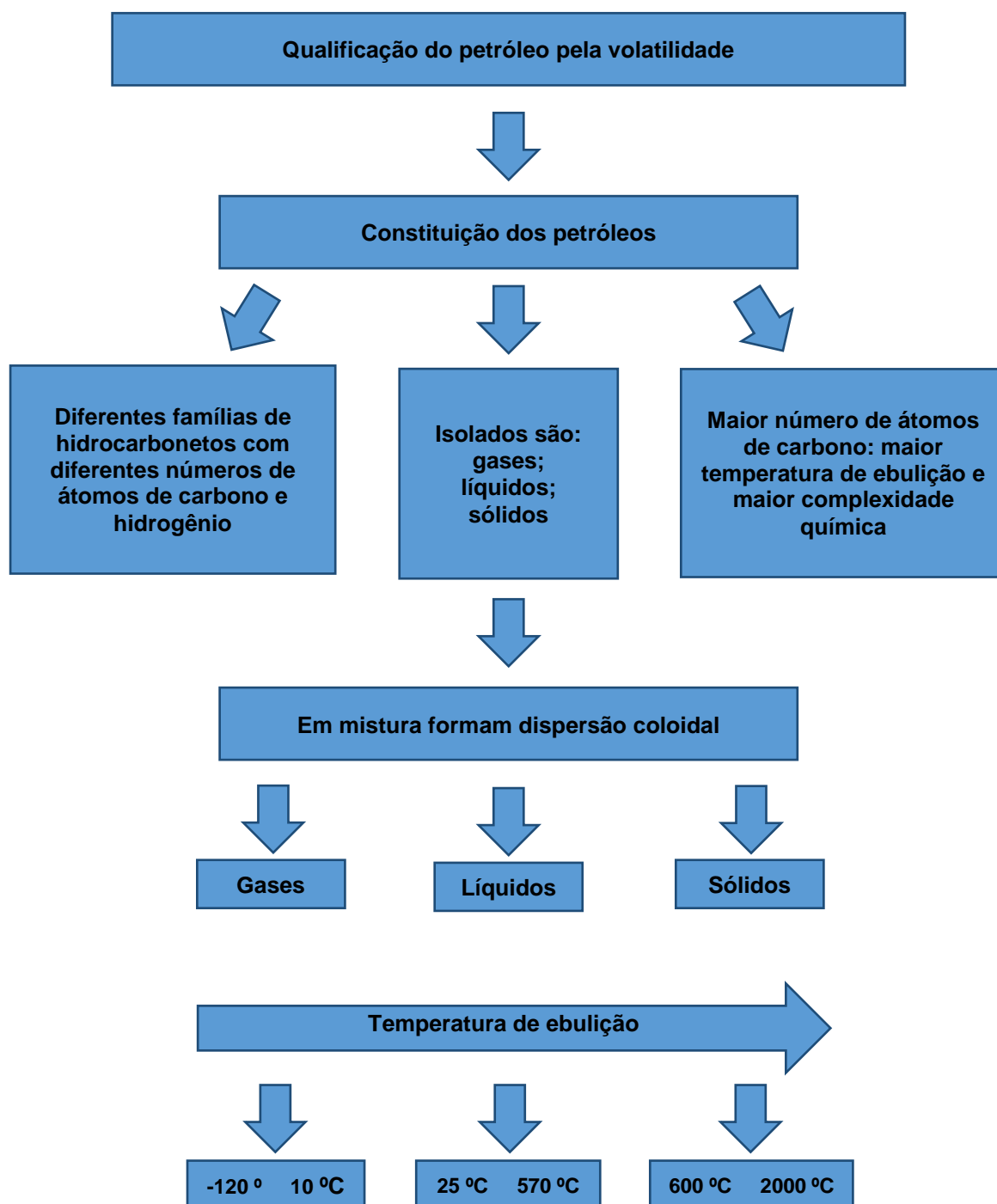


Figura 7. Componentes do petróleo e o seu estado físico.

3.6.6 Propriedades Ligadas ao Transporte e Armazenamento

Informações obtidas que estejam relacionadas ao escoamento, transporte e armazenamento do petróleo são tão importantes quanto às obtidas da quantidade das frações básicas produzidas. Estas informações são avaliadas através das seguintes propriedades.

3.6.6.1 Ponto de fluidez

Uma importante propriedade avaliada na etapa de produção é o ponto de fluidez. O ponto de fluidez é definido como a menor temperatura na qual o óleo não flui sob a ação gravitacional (SAD *et al*, 2013). Esta propriedade quando se encontra acima da temperatura ambiente é indício da presença elevada de hidrocarbonetos parafínicos de cadeias longas, logo constitui como um indicativo da parafinicidade da substância (FARAH, 2012). A exceção são os petróleos pesados, que apresentam valores elevados de ponto de fluidez devido à predominância de asfaltenos e resinas, e menores rendimentos de frações mais leves. Geralmente, pontos de fluidez muito baixo ou negativo estão relacionados com a presença elevada de hidrocarbonetos aromáticos. Os resultados de ponto de fluidez podem ainda ser usados para complementar outras medidas de comportamento do fluxo do óleo a baixas temperaturas. Também são particularmente úteis no conhecimento dos efeitos da interação dos cristais de parafina durante o escoamento do petróleo na etapa de transporte, a fim de conhecer a temperatura ideal para evitar a formação de depósitos que podem estar presentes asfaltenos ou parafinas (SPEIGHT, 2002; SAD *et al*, 2013). O petróleo pode ser classificado pelo ponto de fluidez como: (FARAH, 2012)

- APF: petróleos com ponto de fluidez superior à temperatura ambiente
- BPF: petróleos com ponto de fluidez inferior à temperatura ambiente

3.6.6.2 Pressão de vapor

A importância da caracterização da pressão de vapor do petróleo é devido às questões de segurança e meio ambiente, já que esta propriedade fornece informações sobre o nível das emissões evaporativas. Do ponto de vista do escoamento do produto, a pressão de vapor diz respeito às condições de ocorrência da cavitação de bombas.

3.6.6.3 Viscosidade

A principal propriedade física utilizada para descrever a resistência ao fluxo de um líquido é a viscosidade. Ela é também uma importante propriedade a ser determinada no petróleo. A medição desta propriedade reológica possibilita fazer a previsão do comportamento de escoamento do óleo durante a etapa de extração no reservatório, assim como o dimensionamento dos equipamentos e o planejamento das condições relacionadas às atividades de transferência e processamento (HASAN, GHANNAM e ESMAIL, 2010; ASHRAFIZADEH, MOTAEI e HOSHYARGAR, 2012; KELESOGLU, PETERSEN e SJOBLOM, 2012; MERIEM-BENZIANE, ABDUL-WAHAB, BENAICHA e BELHADRI, 2012). Porém, esta medida ou dos parâmetros viscosos podem ser afetadas pelas natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, pelo tempo e pelo campo elétrico (MACHADO, 2002). Logo, seria possível escrever a equação da viscosidade em função dos seguintes parâmetros independentes:

$$\mu = f(C, T, P, \gamma, t, v) \quad (5)$$

onde **C** corresponde à composição do sistema, **T** à temperatura, **P** à pressão, γ representa a taxa de cisalhamento, **t** o tempo, e **v** a voltagem.

A determinação da viscosidade de uma substância ou mistura deve garantir e preservar a natureza físico-química ou a composição. Ou seja, a estabilidade do sistema é de suma importância para se evitar uma modificação da natureza físico-química do líquido ou até mesmo a alteração da composição da mistura. (MACHADO, 2002)

Experiências mostram que as mudanças de **temperatura** influenciam e muito a viscosidade de um líquido. Segundo MACHADO (2002), ao se aumentar a temperatura de um óleo mineral em 1 °C, há uma redução da viscosidade em 10%. É importante destacar que o aumento da temperatura provoca uma redução da viscosidade dos líquidos, enquanto que, em gases, a viscosidade aumenta. Logo, ao se fazer testes para se determinar a viscosidade, a temperatura deve ser mantida constante por meio de algum banho de líquido em fluxo ou através de uma célula de controle de temperatura. Esta variação, geralmente, deve ser mantida em torno de $\pm 0,1$ °C, seguindo a maioria dos procedimentos padronizados para se obter uma certificação de produtos.

Um outro parâmetro importante que influencia a viscosidade dos fluidos é a **pressão**. Este não apresenta tanta experimentação quanto à temperatura. Ao se aumentar a pressão, ocorre uma compressão no fluido, havendo uma redução da distância intermolecular média. Com esta redução, a resistência do fluxo é aumentada. Devido à pressão influenciar muito menos a viscosidade dos líquidos, quando comparada à temperatura, os ensaios de viscosidade dos líquidos podem ser feitos em ambientes abertos. Deve-se tomar o cuidado para que não aconteça a volatilização das frações mais leves das amostras, pois assim haveria alteração da composição.

Ao se analisar a **taxa de cisalhamento**, que é um outro fator que afeta a viscosidade de vários líquidos, verifica-se que ao se aumentar esta taxa de cisalhamento, pode haver um aumento ou até mesmo uma redução na viscosidade do líquido analisado. Estes líquidos são chamados de fluidos não-Newtonianos.

Já o **tempo**, está associado às mudanças de viscosidade de alguns fluidos com a história prévia do cisalhamento. Ou seja, é preciso determinar se o fluido estava em repouso ou se foi cisalhado em um certo intervalo de tempo.

Certos fluidos, como por exemplo as dispersões, têm a sua viscosidade afetada pela **voltagem**. Isto acontece devido à natureza e magnitude das cargas elétricas das partículas que são afetadas por um campo elétrico.

3.6.6.4 Teor de sal

A quantidade de sal no petróleo não é uma propriedade intrínseca ao óleo cru, pois está relacionada às condições do reservatório e também da produção do cru. Vale ressaltar que, no processamento do petróleo, se esse teor estiver acima de 3 mg/L de óleo, o petróleo deverá ser dessalgado para se evitar problemas devido à corrosão nas tubulações e também nos equipamentos das unidades de destilação. (WILSON; BAHLKE, 1925)

3.6.6.5 Misturas de petróleos e a sua compatibilidade

Os asfaltenos estão presentes no petróleo e são compostos orgânicos policíclicos de alta massa molar, onde estão presentes nitrogênio, oxigênio e enxofre, metais, além de carbono e hidrogênio.⁵ Tendem a se precipitar durante a obtenção dos óleos crus, levando a problemas na viscosidade e até mesmo bloqueando as linhas de processamento durante as etapas de produção, transporte e, devido a presença de metais, pode provocar o envenenamento dos catalisadores utilizados no processo de refino (SPEIGHT, 2002; FARAH,2012).

Para explicar como os asfaltenos são mantidos em equilíbrio em um óleo há diversas representações físicas em sua estrutura. Para alguns autores, os asfaltenos são descritos como compostos insolúveis e que devido à ação peptizante das

resinas são conservados em dispersão. Para outros autores, essas frações, que são apresentadas como macromoléculas, estão dissolvidas no petróleo, de forma que são consideradas como uma solução em equilíbrio termodinâmico. Há também quem considere a ocorrência destes dois fenômenos simultaneamente (MOURA, 2007).

De uma maneira geral, é possível assumir que em determinadas condições, pode-se considerar o petróleo como uma solução estável devido ao fato de assumir que as frações presentes no petróleo representam uma classe de compostos solúveis no petróleo. Logo, a precipitação de asfaltenos pode ocorrer quando esta estabilidade no petróleo sofrer alterações. Pode-se citar como um dos fatores externos a diferença de temperatura entre o fundo do mar e a superfície, o que leva a uma instabilização do petróleo. Uma outra situação externa é a pressão, já que quando o óleo se encontra no reservatório, ele se encontra sob alta pressão, levando a uma solubilização dos asfaltenos. Com a extração do óleo, há uma diminuição da pressão, fazendo com que ocorra uma alteração da solubilidade destes asfaltenos. Portanto, para se evitar a precipitação de asfaltenos na etapa de extração, no transporte ou no processamento deve-se evitar que o petróleo sofra alterações em suas condições. Porém, quando houver a ocorrência de todas estas situações e mesmo assim não acontecer a precipitação de asfaltenos, pode-se considerar que este petróleo pode ser classificado como estável. Logo, se houver esta precipitação, considera-se o petróleo como instável. Uma outra situação que também merece destaque é o fato de algumas pesquisas levantarem a possibilidade dos asfaltenos estarem no limite do equilíbrio, levando a considerar a estabilidade do petróleo em uma região de incerteza.

É comum encontrar a formação de depósitos de asfaltenos em equipamentos e até mesmo em tubulações (BRANCO *et al.*, 2001; AKBARZADEH *et al.*, 2004), porém há várias pesquisas sendo feitas com o objetivo de estudar sobre esta formação.

Vários estudos mostram que quando se misturam dois ou mais petróleos diferentes e até mesmo as suas frações, há uma possibilidade de precipitação de asfaltenos. (MOURA, 2007). Os petróleos classificados como compatíveis são aqueles onde os asfaltenos permanecem em solução mesmo após a mistura de petróleos diferentes.

Já a classificação utilizada como incompatíveis é utilizada para os petróleos misturados onde ocorre a precipitação dos asfaltenos.

3.7 Blends de petróleo

Os óleos pesados, por apresentarem uma alta viscosidade, apresentam grandes dificuldades de obtenção, processamento e transporte, além de gerarem, durante a destilação nas refinarias, mais resíduos semissólidos. Já os óleos leves, não apresentam esta dificuldade, porém no Brasil não há uma grande produção destes óleos. Uma alternativa viável seria a mistura de óleos leves com pesados, levando à formação de um “novo óleo” com característica relativamente leve. Este processo recebe o nome de *blending*. E estas misturas são chamadas de *blends* (RAJAGOPAL, ROBAINA, MORAES e CORREIA, 2007).

Estes *blends* além das vantagens apresentadas no parágrafo anterior, também podem ser utilizadas para minimizar o efeito da acidez nas torres de destilação durante o refino. É comum fazer a mistura de petróleos com elevado teor de acidez, acima de 0,5 mg KOH g⁻¹ com petróleos com baixo teor de acidez naftênica. Como as refinarias brasileiras ainda não processam integralmente o petróleo pesado há a necessidade de se misturar petróleos leves com pesados (MOREIRA, 2006). Assim, além de reduzir a acidez e o teor de enxofre, também ocorre a diminuição da viscosidade, favorecendo um melhor escoamento deste óleo, em todas as etapas do refino (SPEIGHT, 2002). Neste sentido, avaliar estas propriedades físico-químicas nas misturas de petróleos, ainda na etapa de produção, é importante para prever as ações mitigadoras de seus efeitos na etapa do refino diminuindo assim as frequentes interrupções para manutenção dos equipamentos, que elevam o custo do processo, devido a corrosão naftênica.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A caracterização dessas amostras foi feita no Labserve e no Labpetro que são laboratórios conveniados com a Petrobras e altamente especializados na determinação destas propriedades físico-químicas.

4.1 Preparação dos *blends*

Inicialmente, quatro amostras de petróleos foram selecionadas, dois óleos *offshore* designados como **A** (API 26,4; médio), **B** (API 18,3; pesado) e dois óleos *onshore* designados como **C** (API 12,2; pesado) e **D** (API 19,6; pesado). A **Tabela 7** mostra as propriedades físico-químicas dos óleos como Gravidade API, densidade (g cm^{-3}), viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$), NAT (mg KOH g^{-1}), ponto de fluidez ($^{\circ}\text{C}$), e concentrações de enxofre, asfalteno e de parafina (% m/m).

A elaboração inicial dos *blends* foi realizado usando um planejamento de experimentos via *software* MINITAB *release* 14.0, havendo a realização de todas as

combinações possíveis dos 5 níveis (gerando 5^4 combinações possíveis) para os quatro campos. Após este procedimento, os dados foram transportados para o MATLAB 8.1, mantendo-se apenas os planejamentos possíveis, ou seja, apenas aqueles que possuíam composição final igual a 100 %. Logo, as variações das composições ficaram em 10, 20, 30, 40, e 50 (% m/m). As concentrações dos óleos A, B, C e D (em % m/m) usadas para a produção de sessenta e oito (68) *blends* são mostrados no **anexo 1**.

As amostras dos óleos **A**, **B**, **C** e **D** foram coletadas a partir de dutos em dois frascos de 10 L e transportadas para o laboratório, em que foram processadas no prazo de 1 h. Para manter a reprodutibilidade dos resultados, foi seguido o procedimento da norma ASTM D5854, usando uma alíquota de 500 mL de cada óleo. Durante o processo de tratamento do óleo, inicialmente, água livre foi removida (água não emulsionada no óleo) após uma hora de decantação gravitacional. Em seguida, foi determinado o teor de água na emulsão água-óleo. As amostras que apresentaram teor de água acima de 2 % (v/v) foram desidratadas com adição de 200 μ L de desemulsificante comercial a 60 °C e centrifugadas a 1600 rpm por 15 minutos. Estes óleos foram chamados de "óleos desidratados". Após a desemulsificação, o teor de água foi novamente determinado para verificar se o mesmo estava inferior a 1 % (v/v). Todas estas amostras, tanto os óleos como os *blends* formados foram caracterizados, de acordo com os métodos ASTM citados na tabela 7.

Tabela 7. Caracterização dos óleos selecionados para preparo das misturas

Propriedades físico-químicas	Óleo				Média dos óleos	Método
	A	B	C	D		
Gravidade API	26,4 (± 1)	18,3 (± 1)	12,2 (± 1)	19,6 (± 1)	19,1 (± 1)	D1250-08
Densidade a 20°C (g cm ⁻³)	0,8916 (0,0002)	0,9403 (0,0002)	0,9801 (0,0002)	0,9317 (0,0002)	0,9359 (0,0002)	ISO 12185-08
NAT (mg KOH g ⁻¹)	0,3645 (0,0013)	2,3056 (0,0149)	2,4150 (0,0320)	1,3356 (0,0136)	1,6051 (0,0154)	D664-11
Viscosidade cinemática 40 °C (mm ² s ⁻¹)	45,020 (0,026)	365,74 (0,78)	15567 (0)	204,40 (0,27)	4045,5 (0,3)	D7042-07

Enxofre Total (% m/m)	0,15072 (0,00014)	0,51901 (0,00016)	0,49599 (0,00209)	0,42028 (0,00040)	0,39650 (0,00070)	D4294-08
Asfaltenos (% m/m)	0,18 (0,02)	1,80 (0,30)	13,78 (0,59)	1,10 (0,20)	4,21 (0,40)	IP-143-85
Parafinas (% m/m)	4,13 (0,42)	1,03 (0,14)	0,40 (0,03)	1,50 (0,11)	1,76 (0,18)	UOP 46-64-85
Ponto de fluidez (°C)	6 (3)	-12 (3)	12 (3)	-12 (3)	- 1,5 (3)	D5853

4.2 Equipamentos

4.2.1 Enxofre por difração de raios -X

Para se determinar a quantidade de Enxofre Total por difração de raios-X foi utilizado um equipamento marca HORIBA, modelo SLFA-2800 com uma mesa rotatória composta de 8 compartimentos para a célula contendo a amostra, conforme figura 8.



Figura 8. Analisador de enxofre em óleo da marca HORIBA, modelo SLFA-2800

4.2.2 Número de acidez total

Para se determinar o Número de Acidez Total foi utilizado o potenciômetro modelo Titrando 905 com dosino 800 e agitador magnético 801 (Metrohm, Herisau, Suíça), conforme figura 9.



Figura 9. Potenciômetro para determinação do número de acidez total

4.2.3 Ponto de fluidez

Para a determinação do Ponto de Fluidez foi utilizado um equipamento semiautomático do fabricante PETROTEST, modelo 531/S, que apresenta 5 câmeras de ensaio, contendo 4 células de testes dependentes, com faixa de aplicabilidade de 20 °C a -69 °C, conforme figura 10.



Figura 10. Equipamento para determinação do ponto de fluidez.

4.2.3 Viscosidade

As determinações das Viscosidade Dinâmica e Densidade estão sendo feitas em um Viscosímetro do fabricante Anton Paar Stabinger SVM 3000. Este Viscosímetro calcula automaticamente a Viscosidade Cinemática, conforme figura 11.



Figura 11. Viscosímetro para determinação da viscosidade e da densidade.

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 Determinação do Enxofre Total por Difração de Raios X

Antes de iniciar a determinação do Enxofre Total por Difração de Raios X as amostras foram preparadas em células, que é um conjunto formado por uma célula descartável mais uma armação interna. Esta preparação foi feita por meio de um encaixe da célula descartável dentro da armação interna da célula.

As amostras foram homogeneizadas manualmente, sob agitação, por aproximadamente 2 minutos e transferidas para as células de amostras. Foram

adicionados aproximadamente 5 mL de amostra líquida no conjunto célula descartável/armação interna.

Para o fechamento destas células foi utilizado um material plástico chamado de janela da célula. Esta foi posicionada de forma que fechasse completamente a armação interna da célula. Para que acontecesse a selagem da célula, ou seja, o fechamento completo da abertura da armação interna, usou-se uma peça chamada gabarito A. Tomou-se o cuidado para que a janela da célula não apresentasse nenhum “enrugamento”, pois assim haveria um erro na determinação do Enxofre Total. Os materiais utilizados acima são mostrados na figura 12.



Figura 12. Materiais utilizados na preparação da amostra para análise de enxofre

Após o procedimento descrito anteriormente, as células contendo as amostras foram transferidas para uma mesa rotatória no interior do analisador de enxofre (Figura 8). Esta mesa apresenta um total de 8 compartimentos. Para se efetuar a determinação, foram configurados os seguintes parâmetros para o equipamento:

- Modo automático de seleção da curva de calibração;
- Tempo de medida: 100 segundos;

O equipamento forneceu o resultado de cada repetição, a média destas repetições e o desvio-padrão. Os resultados utilizados foram as médias das 3 repetições, fornecidas pelo equipamento, de cada célula contendo a amostra.

Para esta determinação, não é preciso se preocupar com a limpeza do equipamento, pois a amostra não entra em contato com os compartimentos da mesa rotatória.

4.3.2 Determinação do Número de Acidez Total (NAT)

Antes de se adicionar as amostras em um béquer, estas foram homogeneizadas manualmente, sob agitação mecânica, por aproximadamente 2 minutos. Após a homogeneização, a amostra foi colocada em um béquer que já se encontra em uma balança, onde a massa desta vidraria é desconsiderada “tarando” a balança. Após este procedimento, foram colocados neste béquer aproximadamente 5 g de amostra e foram adicionados 125 mL de solvente. Este solvente foi preparado utilizando a proporção em volume de 50% de Tolueno, 49,5% de Isopropanol e 0,5% de água ultrapura. A este conjunto béquer/amostra/solvente é adicionado uma pequena barra magnética levado a um agitador magnético do aparelho. Antes de começar a titulação, o eletrodo, que inicialmente estava em água para deixar a membrana do eletrodo hidratada, é secada e mergulhada na amostra presente dentro do béquer. A titulação potenciométrica então é feita utilizando uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,01 mol/L que já estava previamente padronizada. Este procedimento é feito em duplicata para cada amostra selecionada.

O equipamento forneceu como resultado após ao término da duplicata de cada amostra, o Número de Acidez Total de cada amostra analisada, a média destas amostras, o desvio-padrão e o erro percentual. Se o erro seja inferior a 2%, prepara-se a titulação potenciométrica para as outras amostras, caso contrário, é necessário fazer uma terceira amostra para analisar se o erro fica abaixo de 2%. Pode ser necessário excluir uma medida para verificação deste erro.

Após o término de cada titulação potenciométrica, o eletrodo é limpo com querosene, álcool e água destilada. Enquanto as outras amostras são preparadas, o

eletrodo é mergulhado em um béquer contendo aproximadamente 40 mL de água para reidratar a membrana deste eletrodo. Para limpeza final do eletrodo, usa-se tolueno, álcool e água destilada.

4.3.3 Determinação do Ponto de Fluidez

Antes de se adicionar as amostras para o recipiente de teste, estas foram homogeneizadas manualmente, sob agitação, por aproximadamente 2 minutos.

Após a homogeneização, a amostra é transferida para o recipiente de teste até a marca nele indicada, assegurando-se que o sistema esteja livre de bolhas de ar. Deve-se evitar o máximo possível sujar as bordas do frasco, a fim de prevenir possíveis erros na leitura do ponto de fluidez. O frasco de teste contendo a amostra isenta de bolhas é fechado com a rolha suportando o termômetro de baixa fluidez. A posição do termômetro deve ser ajustada de modo que este esteja no centro do recipiente quando a rolha for ajustada na boca do frasco e o seu bulbo fique imerso 3 mm abaixo da superfície da amostra.

O sistema montado (frasco de teste contendo a amostra fechado com a rolha e o termômetro), conforme figura 13, foi mantido em repouso a temperatura ambiente (entre 18 e 24 °C), durante 24 horas, a fim de o mesmo alcançar um equilíbrio entre a cera cristalizada e a cera dissolvida.

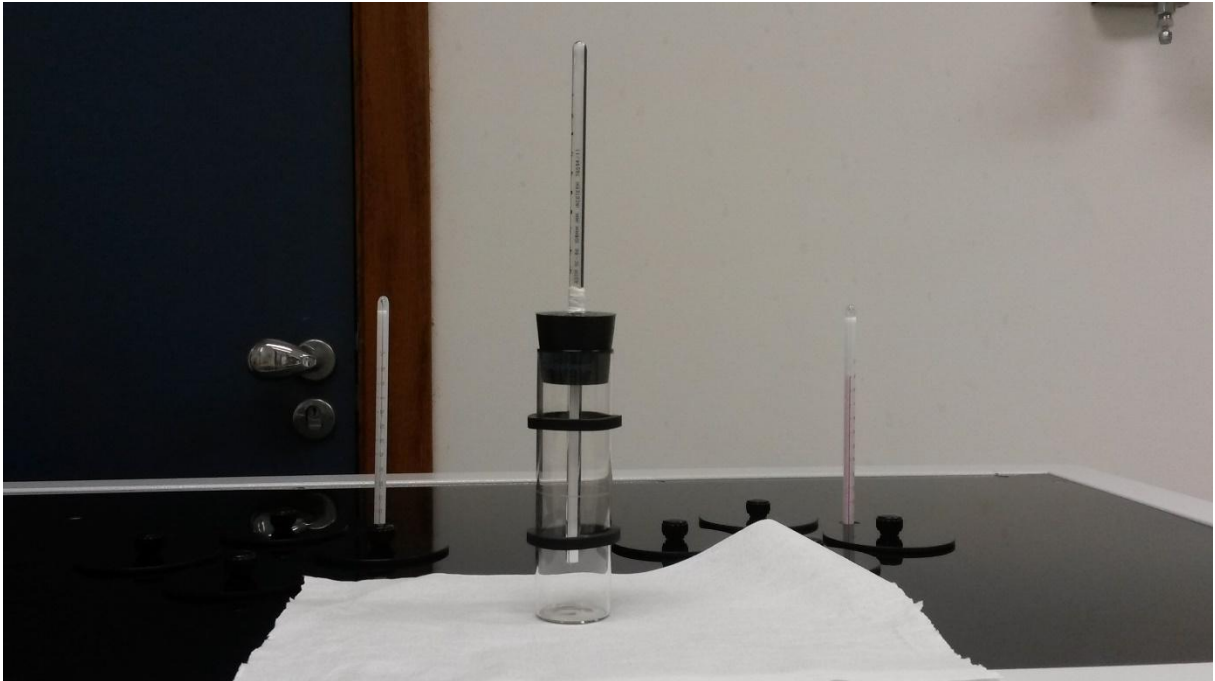


Figura 13. Sistema montado utilizado para determinação do ponto de fluidez máximo

Decorrido esse tempo, retira-se a rolha e o termômetro. O frasco de teste é fechado com um filme plástico e aquecido a 45 °C durante 15 minutos na estufa. Ao retirar o recipiente de teste da estufa, dois anéis de borracha são fixados em volta do frasco, sendo um na extremidade inferior e o outro na superior, para evitar o contato direto das paredes do vidro com a célula de teste.

O repouso da amostra é quebrado por uma leve agitação, atritando um bastão de vidro cuidadosamente nas paredes do frasco de teste. Coloca-se de volta a rolha e o termômetro, atentando-se para a posição dos mesmos, conforme descritas anteriormente.

Antes de colocar o frasco de teste dentro da jaqueta, deve-se certificar que um disco de cortiça, limpo e seco, esteja no fundo da célula de teste, evitando que o recipiente toque diretamente com o fundo da camisa. O disco de cortiça deve ser colocado dentro da jaqueta no mínimo 10 minutos antes de inserir o recipiente de teste.

Em seguida, o frasco de teste é inserido no equipamento semiautomático de ponto de fluidez. É iniciado o ensaio e análise de determinação do ponto de fluidez segue conforme os procedimentos operacionais descritos no método ASTM D5853.

Caso seja observado movimento da amostra, quando a mesma atingir a temperatura de -36°C , o teste é interrompido. Nesta ocasião, o ponto de fluidez máximo da amostra reportado deve ser $\leq -36^{\circ}\text{C}$.

Para esta determinação, não é preciso se preocupar com a limpeza do equipamento, pois a amostra não entra em contato com as células de teste das câmeras de ensaio.

Para um melhor controle das condições operacionais e também do desempenho do equipamento na determinação do ponto de fluidez, foi utilizado uma amostra de óleo mineral sintético padrão PAC ref 1032 para calibração.

4.3.4 Determinação da Viscosidade Cinemática e da Densidade

Antes de se colocar as amostras em uma seringa para que depois possa ser adicionada à entrada da amostra, estas foram homogeneizadas manualmente, sob agitação, por aproximadamente 2 minutos.

Antes de iniciar a determinação das viscosidades e densidade, padroniza-se as temperaturas para análise. Se a amostra não apresentar uma viscosidade alta, são escolhidas as temperaturas de 20°C , 40°C e 50°C , onde para cada temperatura citada anteriormente, se faz uma verificação em duplicata. Caso a viscosidade seja alta, exclui-se a temperatura de 20°C , obtendo-a depois através de uma interpolação entre as temperaturas de 40°C e 50°C .

Após a homogeneização da amostra, padronização do equipamento e estabilização da temperatura selecionada, são coletados 5 mL em uma seringa, sem agulha, apropriada para o equipamento. Esta seringa é acoplada no viscosímetro e parte da amostra é injetada no aparelho. Inicia-se a determinação. Após alguns instantes, o equipamento fornece as viscosidades dinâmica e cinemática, além da densidade.

Como a determinação destas propriedades se dá por meio de duplicata, injeta-se mais uma pequena quantidade de amostra no aparelho. Espera-se a estabilização da temperatura e inicia-se a determinação.

A quantidade de amostra injetada após a análise é conduzida a um recipiente de descarte através de uma pequena mangueira que está conectada ao aparelho por meio de uma de suas extremidades.

Após obter os resultados da segunda análise, é feita uma comparação para se verificar se os resultados obtidos estão dentro de uma margem de erro aceitável. Para a densidade, a variação não pode ser superior a 0,0002 entre os resultados obtidos. Para as viscosidades, multiplica-se o menor valor encontrado por 1,0035. O resultado obtido é o valor máximo permitido para validação dos resultados.

Caso os valores encontrados não sejam validados, adiciona-se mais um pouco da amostra, espera-se a estabilização da temperatura e inicia-se uma nova análise. Se os valores forem validados, altera-se a temperatura, aguarda-se a estabilização desta nova temperatura e inicia-se a análise conforme descrito anteriormente.

Após o término das análises, é feita a limpeza do equipamento. Primeiro descarta-se a amostra que ainda se encontra presente na seringa. Depois, com a mesma seringa, recolhe-se uma certa quantidade de tolueno para a limpeza interna da seringa, pois a mesma não é descartável. Esta quantidade de tolueno presente na seringa é introduzida no equipamento para limpeza interna dos locais que receberam a amostra para a análise. Após verificar que o líquido que passa pela mangueira acoplada ao equipamento e que leva ao descarte apresenta uma coloração mais “clara”, recolhe-se uma certa quantidade de acetona na mesma seringa e injeta-se no equipamento. A finalização da limpeza se dá por meio da injeção de ar nos locais que receberam a amostra, o tolueno e a acetona.

Para um melhor controle das condições operacionais e também do desempenho do equipamento na determinação da densidade, foi utilizada uma amostra de óleo mineral sintético padrão Cannon N415 para calibração do instrumento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teor de água

Após a desidratação por centrifugação todas as amostras apresentaram teor de água inferior a 1% (v/v) indicando que o processo de desidratação por centrifugação foi eficiente. Este resultado denota que o teor de água não influenciará nas propriedades de caracterização físico-químicas dos óleos analisados.

5.2 Número de Acidez Total

A **Figura 14a** mostra os valores de NAT obtidos para as 68 *blends* produzidas e seus respectivos óleos originais. Em geral, os óleos A, B, C e D apresentam valores de NAT de 0,3645, 2,3056, 2,4150 e 1,3356 mg KOH g⁻¹, respectivamente. Entre os óleos originais, os valores mínimos e máximos de NAT correspondem aos óleos A e C (de maior e menor Gravidade API, respectivamente). Comparando esses resultados com os valores de NAT para os *blends* produzidos, percebe-se que todas apresentam valor de NAT menor do que os óleos B e C, com um valor médio de 1,610 mg KOH g⁻¹. A partir do gráfico de frequência *versus* NAT, **Figura 14b**, é possível detalhar que uma maior frequência de eventos (23 amostras) apresentam valor de NAT = 1,35 – 1,60 mg KOH g⁻¹, enquanto que outras 10 amostras apresentam valores de NAT em um mesmo intervalo do óleo D (NAT = 1,10 – 1,35 mg KOH g⁻¹), **Figura 14b**. Além disso, uma condição ótima é encontrada para 3 amostras de *blends*: B30, B34 e B40, **Figura 14a**. Essas amostras apresentam valores de NAT de 1,06, 1,14 e 1,19 mg KOH g⁻¹, respectivamente, sendo menores do que o obtido para os óleos B, C e D. Esse resultado é justificado pelo fato de ambas possuírem uma elevada concentração do óleo A em sua composição química: 49,93 (B30), 50,21 (B34) e 39,67 (B40) % (m/m) de óleo A, **Anexo A**. Note que entre as amostras, a amostra B40 apresenta uma menor concentração do óleo A de NAT = 0,3645 mg KOH g⁻¹. Sua baixa acidez, é compensada por uma maior

concentração do óleo D (39,74 % (m/m)) em relação as amostras B30 e B34. Em geral, uma máxima redução do NAT em torno de 54 a 56 % é alcançada quando comparamos os valores entre as amostras B30 e dos óleos originais B e C.

Em uma refinaria, é desejável que o valor de NAT seja $< 0,5$ mg de KOH g^{-1} para garantir que sérios problemas de corrosão não ocorram durante as operações de refino (DIAS, 2014;2015) Apesar dos *blends* produzidos não atingirem o valor desejado, essa condição ótima pode ser alcançada desde que: **i)** a concentração do óleo A nos *blends* fosse aumentada (concentração de A > 50 % (m/m)); **ii)** misturas binárias fossem produzidas ao invés de misturas quaternárias; **iii)** um novo óleo com o valor de NAT $\leq 0,4$ mg KOH g^{-1} fosse introduzido no sistema ou substituísse outro com elevado valor de NAT (óleos B, C ou D).

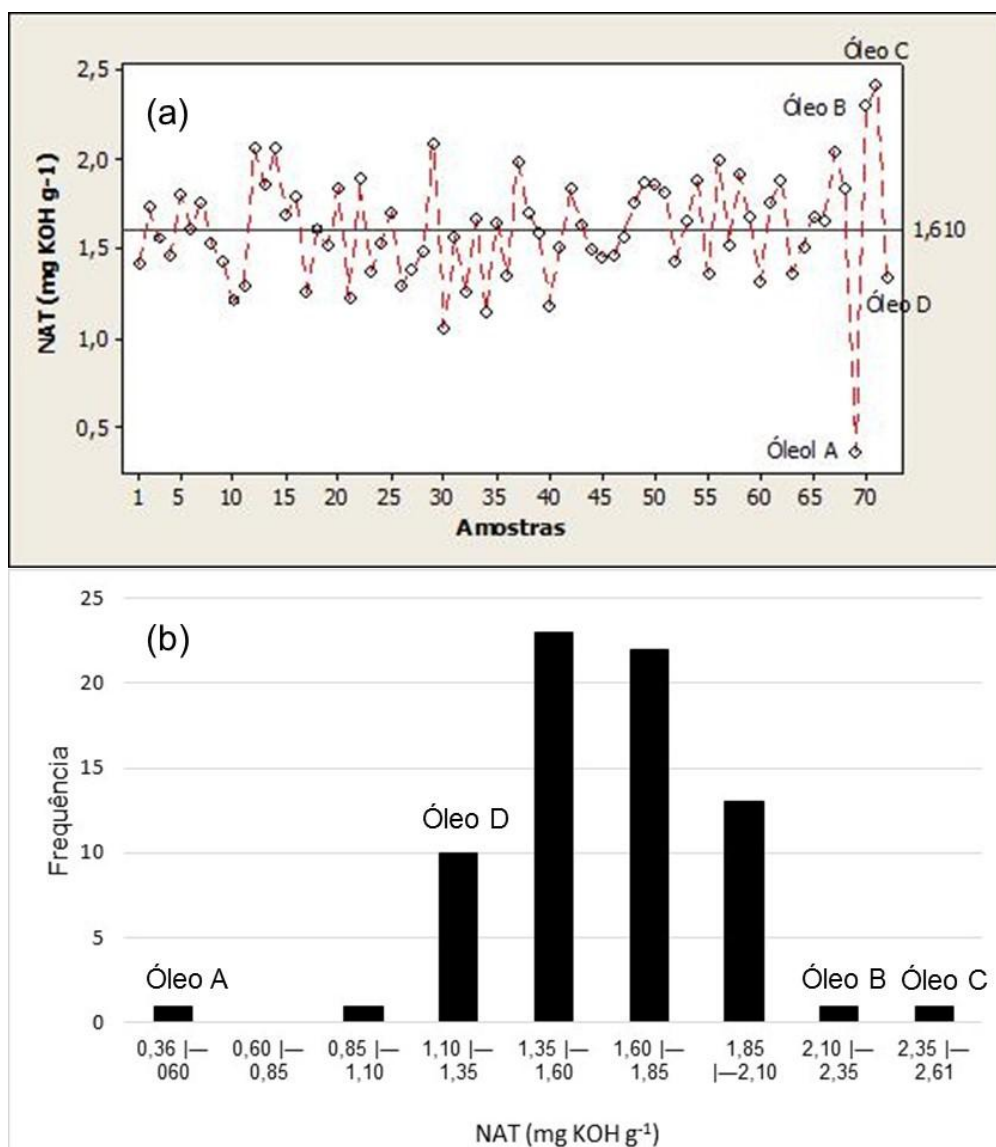


Figura 14. Análise do NAT em função do **(a)** número de blends produzidos e seus respectivos óleos originais (A-D) e em função da **(b)** frequência. Note que uma condição ótima é alcançada para as amostras B30, B34 e B40 com valores de 1.06, 1.14 e 1.19 mg KOH g⁻¹. Esse resultados garante uma redução em torno de 54 e 56 % do NAT em relação os óleos B e C.

3.3 Enxofre Total

Os resultados para a variação da concentração de S total (em % (m/m)) em função dos *blends* produzidas e seus óleos originais e o gráfico de frequência foram também avaliados e são mostrados na **Figura 15a-b**, respectivamente. Analisando os valores de enxofre total para os óleos originais, eles aumentam na seguinte ordem: óleo A (0,15072 % (m/m)) < óleo D (0,42028 % (m/m)) < óleo C (0,49599 % (m/m)) ≈ óleo B (0,51901 % (m/m)), corroborando, em sua maioria, com a tendência observada para os valores de TAN, **Tabela 7**.

No refino, estes teores de enxofre no óleo são considerados baixos, sendo os óleos A, C e D classificados como *sweet oil* (S < 0,50 % (m/m)) enquanto que o óleo B é classificado como *sour oil* (S > 0,50 % (m/m)).

Analisando o gráfico de frequência *versus* S total, **Figura 15b**, percebe-se que a maior parte dos *blends* produzidas (53) apresentam valor de S total em torno de 0,35 e 0,47 % (m/m) com um valor médio de 0,42 % (m/m), **Figura 15a**. Conseqüentemente, todas as misturas produzidas apresentam valores de S total menores do que os óleos B e C (S < 0,50 % (m/m)), **Figura 15a**, sendo classificadas como *sweet oil*. Os três menores valores de S total foram encontrados para as blendas B30, B34 e B17, correspondendo a 0,31797, 0,32199 e 0,33011 % (m/m) de S total, respectivamente. A amostra B40 é a quinta com o menor valor de S total (S = 0,3315 % (m/m)). Novamente, todas as três amostras (B30, B34 e B17) se assemelham por apresentar elevada proporção do óleo A (≈ 50 % (m/m)) que tem o menor valor de S total, **Anexo A**. Uma redução do S total de 68,7 % foi observada quando comparamos o maior valor medido (óleo B com S = 0,51901 % (m/m)) com a amostra B30 (S = 0,31797 % (m/m)), **Figura 15a**.

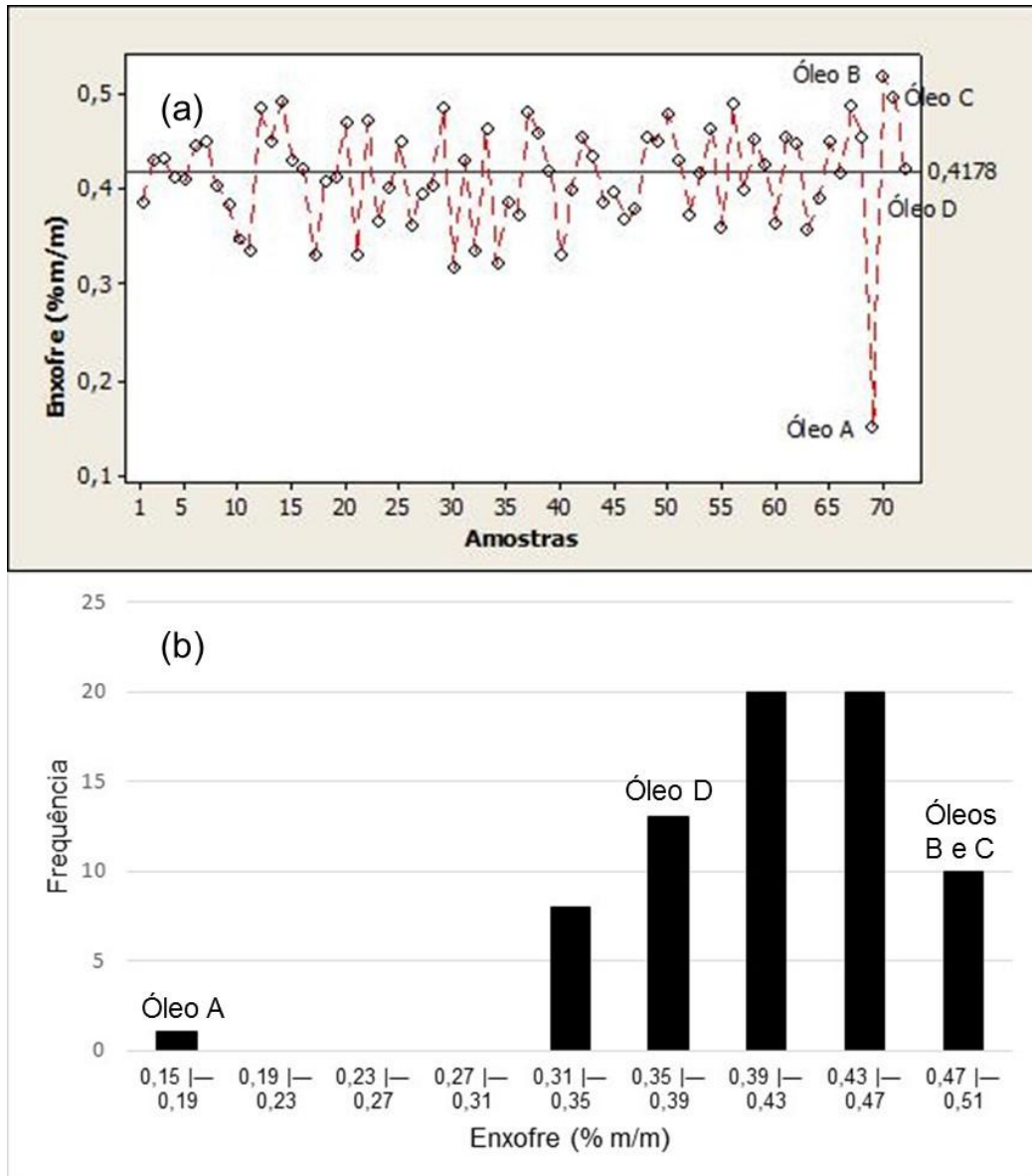


Figura 15. Análise do S total em função do (a) número de blends produzidos e óleos originais A-D e em função da (b) frequência. Note que uma condição ótima é alcançada para as amostras B30, B34 e B17 com valores de 0,31797, 0,32199 e 0,33011 % (m/m), **Figura 2a**. Uma redução do S total de 68,7 % foi observada quando comparamos os valores de mínimo e máximo da **Figura 2a**: (óleo B com S = 0,51901 % (m/m) e amostra B30 com S = 0,31797 % (m/m)).

5.3 Ponto de fluidez

O resultado para o ponto de fluidez (em °C) em função do número de blendas produzidas e seus óleos originais foi plotado, sendo mostrado na **Figura 16a**, respectivamente.

Em geral, os óleos com alta porcentagem de parafina e asfaltenos (como é o caso dos óleos A, com 4,1 % (m/m) de parafina e C com 13.8 % (m/m) de asfaleno, **Anexo A**, rendem altos valores de ponto de fluidez, **Figura 16a**, sendo de 6 e 12 °C, respectivamente. Os óleos B e D apresentam ambos pontos de fluidez de -12 °C, sendo este valor equivale ao valor médio observado para as blendas produzidas, **Figura 16a**.

Altos pontos de fluidez ($T > 0$ °C) são indesejáveis durante a produção, processamento e refino do óleo visto que podem ocorrer a precipitação de cristais parafinas e asfaltenos, obstruindo assim tubulações. Em geral, a maioria (65) das blendas apresentam valores de ponto de fluidez menores do que zero. Os menores valores de fluidez ($T \leq -24$ °C) foram observados para as amostras B8, B9, B11 e B40. Por outro lado, as amostras que apresentaram valores ótimos (ou menores) para o NAT e S total, amostras B30 e B34, apresentam pontos de fluidez de -3 e -9 °C.

O gráfico de frequência *versus* S total, **Figura 16b**, evidencia a eficiência da redução do ponto de fluidez através da produção de *blends*, onde uma maior frequência de amostras (56) se concentram em intervalos de -20 a -9 °C. Vale ressaltar que o método utilizado para a determinação do ponto de fluidez (ASTM D5853) não permite uma conclusão definitiva devido à sua imprecisão. Porém, se utilizarmos como referência a média do ponto de fluidez para as amostras que foi de -12 °C, 32 amostras apresentaram valores de fluidez abaixo de todos os seus óleos originais (óleos A, B, C e D), **Figura 16a**.

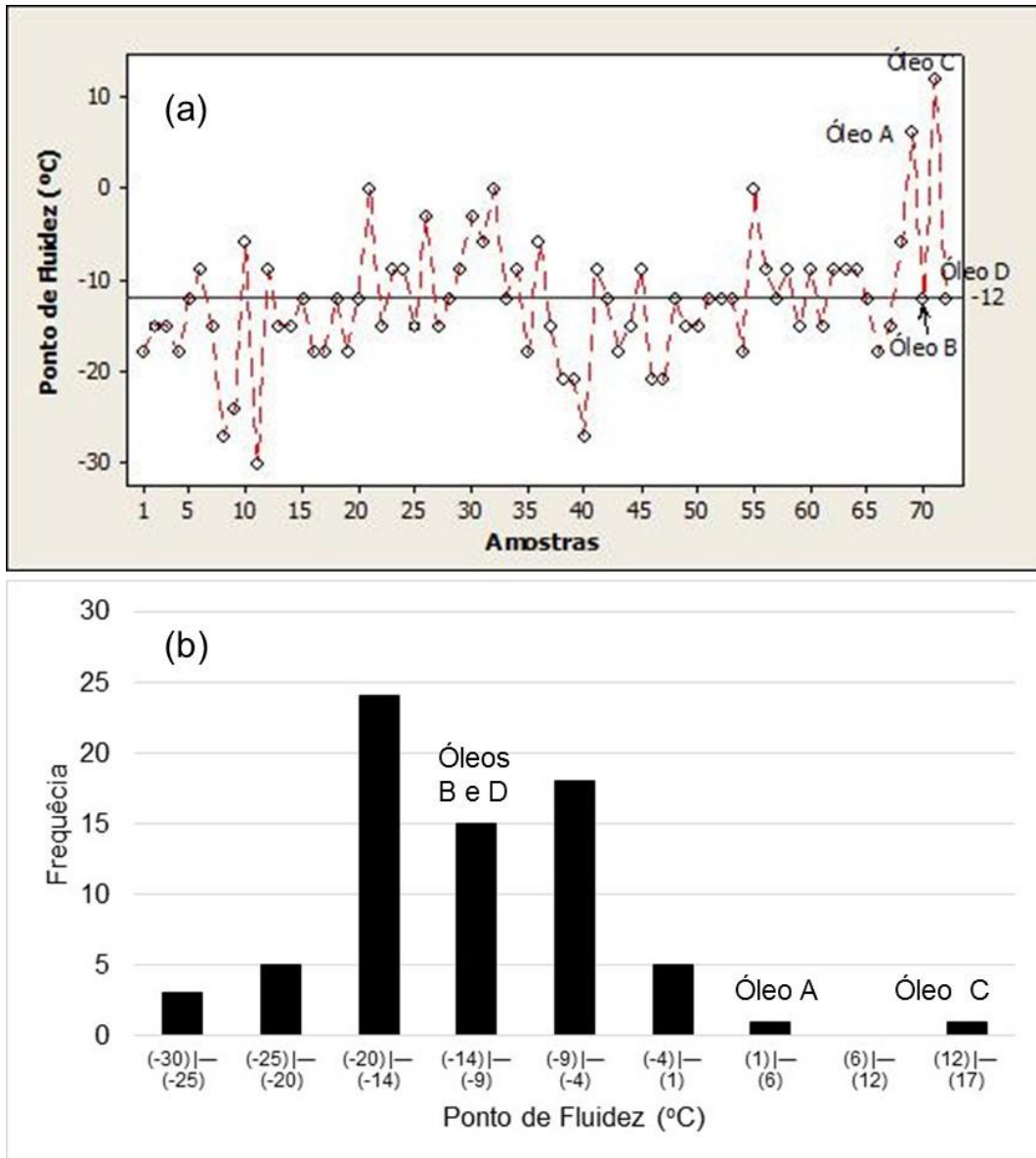


Figura 16. Análise do ponto de fluidez em função do **(a)** número de blends produzidos e óleos originais (A-D) e em função da **(b)** frequência. Nota-se que os menores valores de fluidez ($T \leq -24 \text{ }^\circ\text{C}$) foram observados para as amostras B8, B9, B11 e B40, **Figura 16a**.

5.4 Viscosidade Cinemática e Gravidade API

Os resultados da viscosidade são expressos usando uma função logarítmica *versus* o número de *blends* produzidos e para os seus respectivos óleos originais A-D, **Figura 17a**. Entre os óleos originais, o óleo A apresenta o menor valor para o logaritmo da viscosidade cinemática, ficando em torno de $1,65 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ quando comparados aos óleos B, C, e D com valores de 2,56, 4,19 e $2,31 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. É possível perceber que as amostras B34, B30 e B40 apresentam

os menores valores do logaritmo da viscosidade, sendo de 2,03, 2,06 e 2,07 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$, respectivamente. O valor médio das amostras é de 2,462 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$, sendo menor do que o observado para os óleos B e C. Adicionalmente, todos os *blends* produzidos, apresentam valores menores do que o óleo C, sendo 65 e 32 % deles menores do que os óleos B e D, respectivamente. Avaliando o gráfico de frequência *versus* o logaritmo da viscosidade cinemática, **Figura 17b**, é possível notar que a maior frequência de amostras (25) se encontram no intervalo de 2,2 a 2,5 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$.

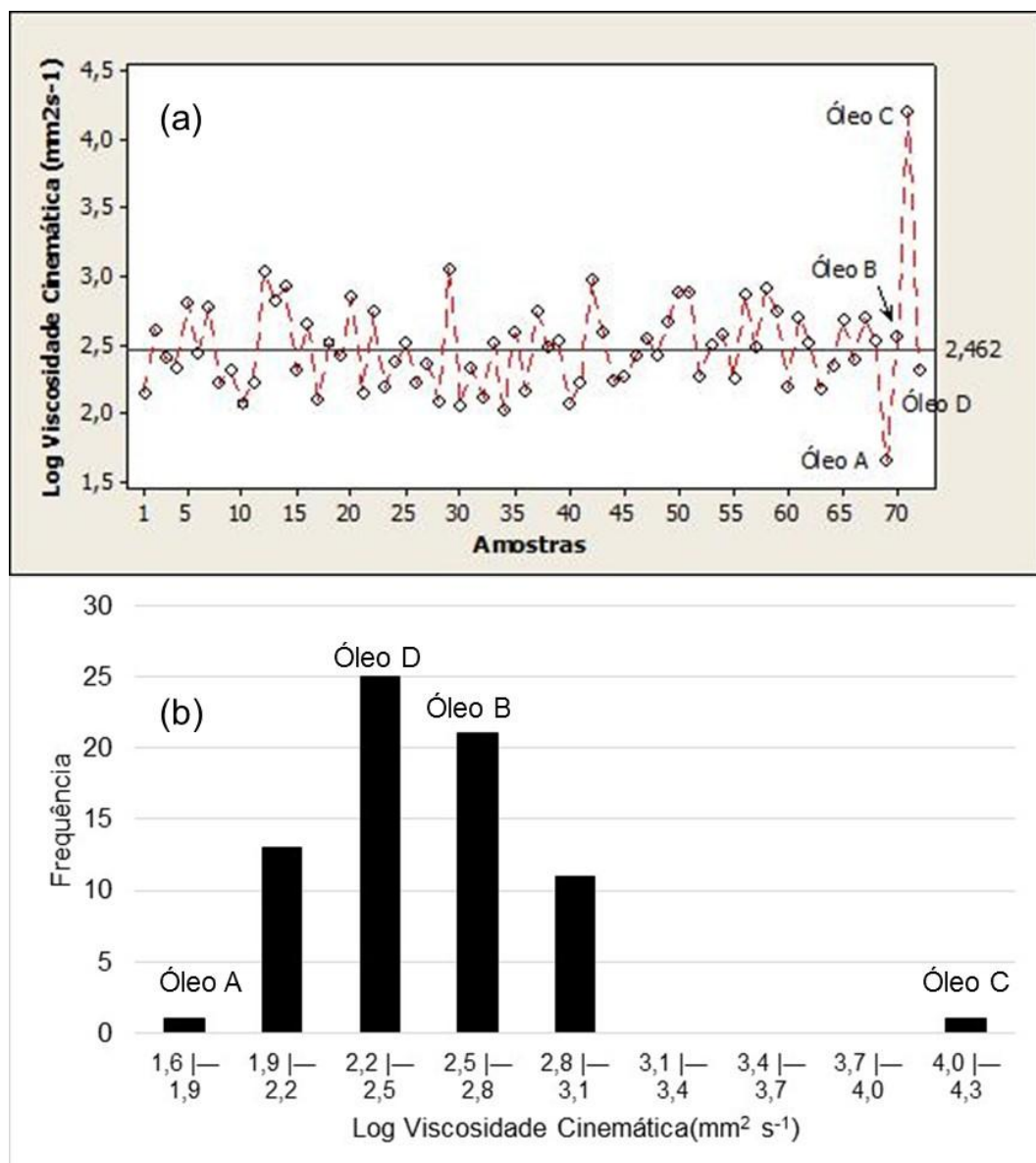


Figura 17. Análise da função logarítmica da viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) versus o (a) número de blends produzidos e óleos originais (A-D) e em função da (b) frequência. Entre os blends produzidos, as amostras B34, B30 e B40 apresentam os menores valores do logaritmo da viscosidade.

Conforme apresentado no **Anexo A**, o óleo **A** apresentou uma maior Gravidade API (26,4) sendo classificado como óleo intermediário ou médio. O óleo **C**, pesado, apresentou o menor valor, em torno de 12 Gravidade API. Já os óleos **B** e **D**, também pesados, apresentaram valores, entre 18 e 19 Gravidade API. Comparando os valores de Gravidade API com as blendas, **Figura 18a**, todas as amostras apresentam Gravidade API superior ao óleo C, com um valor médio de 19,4, sendo classificadas, a grande maioria como óleo pesado. De todas as blendas produzidas $\approx 71\%$ e 41% delas apresentaram Gravidade API maior do que os óleos B e D, respectivamente. Esses resultados são similares ao observado pela medida de viscosidade, **Figura 17**, sendo as propriedades inversamente proporcionais. Os menores valores de Gravidade API foram observados para as amostras B34, B30 e B17, sendo de 22,3, 22,2 e 21,8, respectivamente.

Analisando o gráfico de frequência *versus* Gravidade API para os *blends* produzidos e seus óleos originais, **Figura 18b**, é possível perceber que 45 *blends* estão presentes no intervalo entre 17,8 e 21,2, sendo estes valores similares aos das amostras de óleo B e D.

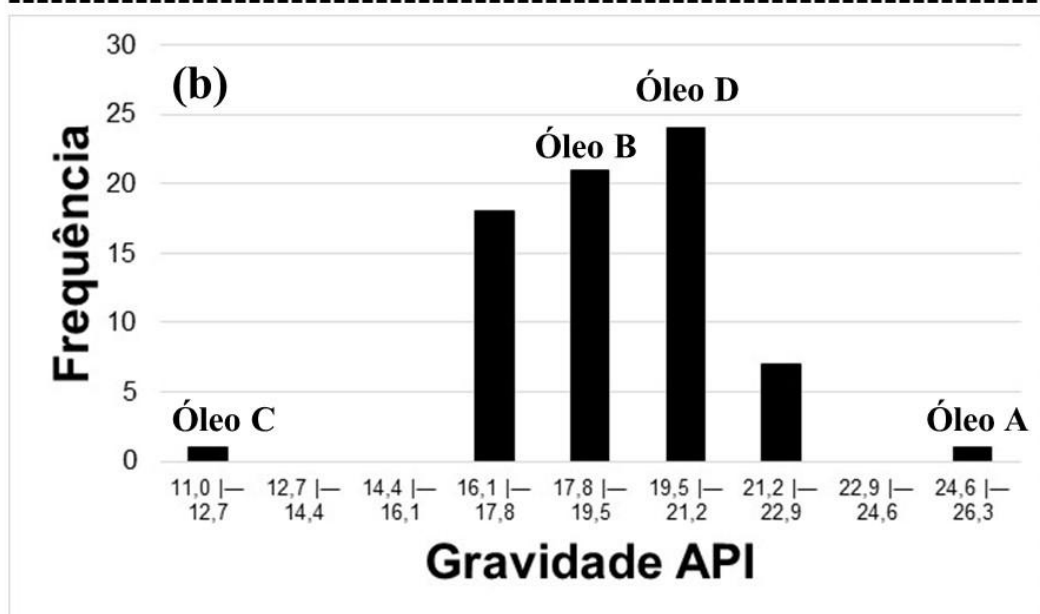
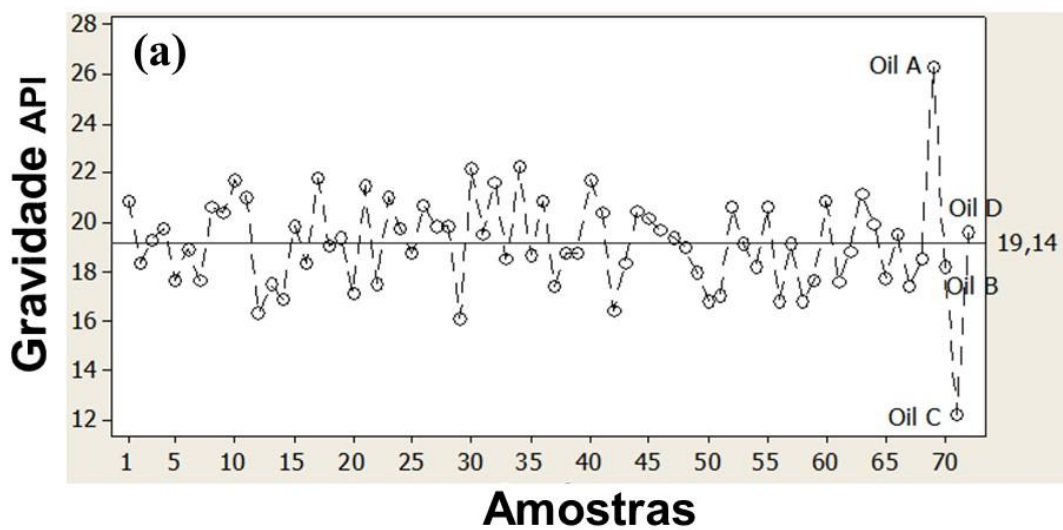


Figura 18. Análise da Gravidade API em função do **(a)** número de blends produzidos e seus respectivos óleos originais e em função da **(b)** frequência.

Para avaliar a influência da concentração dos óleos originais nas propriedades físico-químicas dos *blends* produzidos, gráficos de NAT *versus* a concentração dos óleos originais (A-D), **Figura 19**, foram construídos. Uma clara e nítida correlação é observada para o óleo A, onde os valores de NAT diminuem com o aumento de sua concentração. Para os outros óleos, nenhuma correlação é evidenciada.

Analisando agora a influência da concentração do óleo A sobre as outras propriedades físico-químicas dos blends produzidos (enxofre total, e do logaritmo da viscosidade), é possível observar, similar a **Figura 20**, uma diminuição dos valores

em função da concentração do óleo A. Por outro lado, o ponto de fluidez e da Gravidade API aumentam em função de sua concentração. Essas tendências são intrínsecas às propriedades físico-químicas do óleo A que são expostas na **Tabela 1**, ele se destaca por apresentar a maior Gravidade API (26,4), menor viscosidade ($45,02 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$), menor NAT ($0,3645 \text{ mg KOH g}^{-1}$) e S total (0,15 % (m/m)).

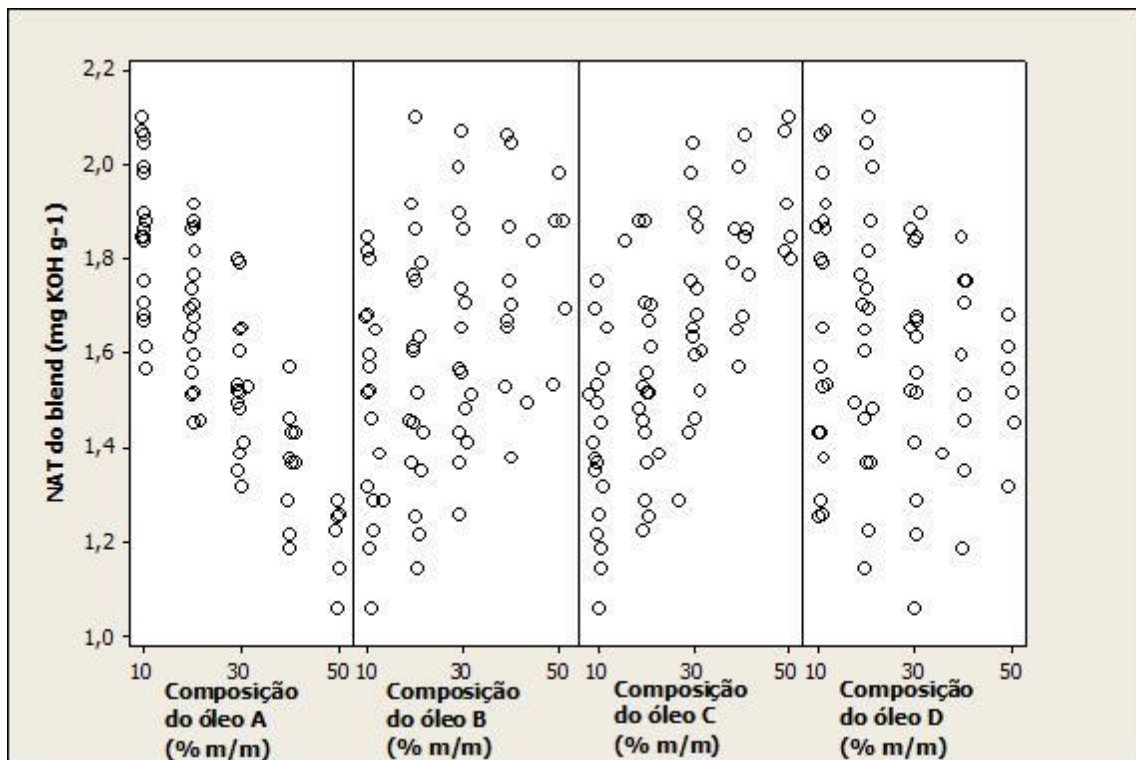


Figura 19. Evolução do NAT em função da concentração dos óleos A-D.

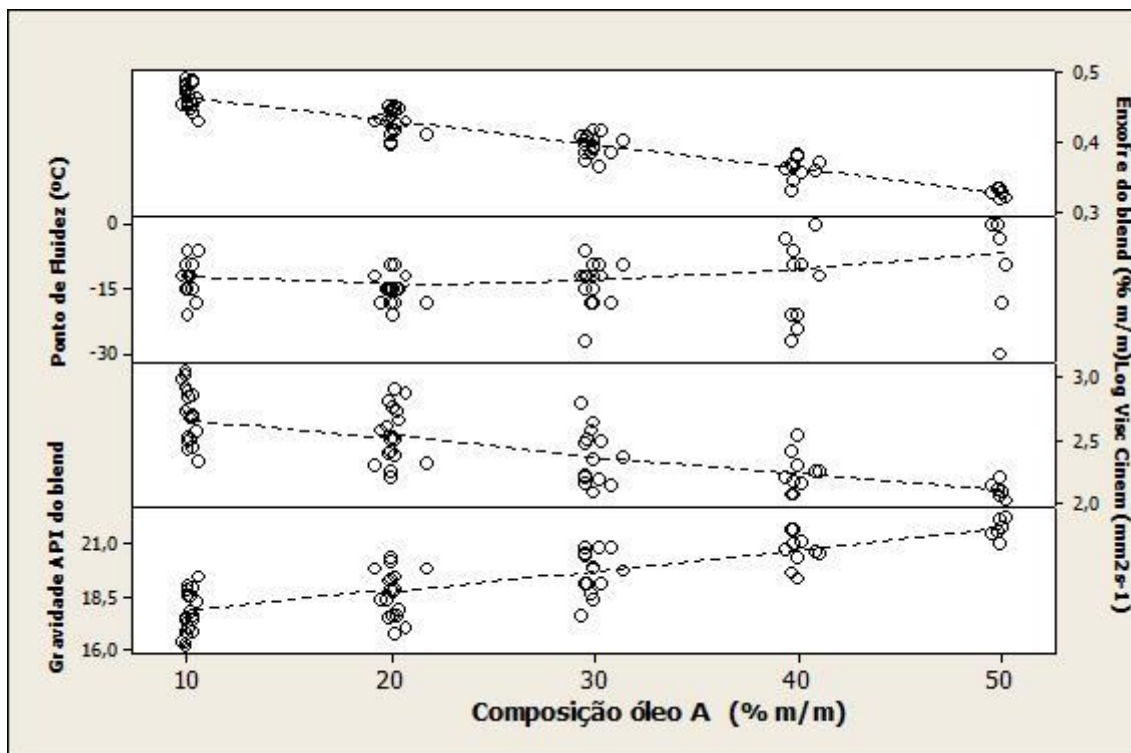


Figura 20. Evolução das S total, Ponto de Fluidez, viscosidade cinemática e Gravidade API em função da concentração do óleo **A**

5.5 Proposições de trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, é possível complementar o estudo deste trabalho verificando o comportamento newtoniano dos óleos que deram origem aos *blends* e também determinar se este comportamento permanece ou se é modificado com os *blends* formados. Uma outra proposta seria verificar se há uma determinada “concentração economicamente viável” do óleo mais leve que possa ser usada de modo a satisfazer algumas condições necessárias nas etapas de processamento e do refino. Também é possível determinar as propriedades estudadas neste trabalho em misturas binárias e ternárias, sempre mantendo um óleo leve ou com gravidade API próxima da classificação de um óleo leve. Assim, haveria a análise da influência deste óleo e também da possibilidade de encontrar uma concentração deste que fosse economicamente viável ao se utilizar dois ou três óleos na formação de um *blend*.

Uma outra sugestão seria a utilização de técnicas de microscopia para a verificação da corrosividade em diferentes tipos de aço quando este é mergulhado em *blends* com concentrações diferenciadas. Também seria possível verificar se há uma “concentração economicamente viável” do óleo mais leve

6. CONCLUSÕES

Quando se prepara um *blend*, há a formação de um “novo” óleo com características diferenciadas, quando comparado a matriz original (óleo ou *blend*), logo é importante avaliar o impacto dessa mistura nas novas propriedades físico-químicas produzidas. Entre os quatro óleos usados para a produção dos 68 *blends*, o óleo **A** se comportou como um “diluyente”, fornecendo uma maior qualidade nas propriedades físico-químicas das *blends* produzidas como diminuição do NAT, S total e viscosidade cinemática e conseqüentemente aumentando a Gravidade API. Isso se deve, pelo fato do óleo A apresentar condições ótimas de refino como: Gravidade API = 26,4,

viscosidade cinemática = $45,02 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, NAT = $0,3645 \text{ mg KOH g}^{-1}$ e S total = $0,15 \%$ (m/m).

Esta característica de melhorar os resultados para a etapa de refino também pode ser aplicada para a etapa de produção, já que é possível diminuir a viscosidade e aumentar a Gravidade API quando se formam esses novos *blends*. Até mesmo para o ponto de fluidez foi possível perceber que houve uma redução da temperatura estudada, mesmo considerando a imprecisão e a reprodutibilidade do método.

Em relação aos 68 *blends* produzidos, 13 *blends* (B1, B4, B8, B9, B11, B17, B19, B27, B28, B40, B44, B46 e B52) apresentaram, simultaneamente, uma melhora nos valores para TAN, S total, ponto de fluidez e Gravidade API. Vale destacar que os *blends* B30 e B34 apresentaram os melhores resultados para o NAT, S total, viscosidade cinemática e Gravidade API sendo de: NAT = $1,06$ e $1,14 \text{ mg KOH g}^{-1}$; S total = $0,31797$ e $0,32199 \%$ (m/m); Gravidade API = $22,2$ e $22,3$; viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ = 114 e $107 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, o ponto de fluidez deles apresentou valores acima do valor médio em relação a todos os *blends*. O ponto de fluidez obteve melhores resultados ($T \leq -24 \text{ }^\circ\text{C}$) para as amostras B8, B9, B11 e B40.

Em geral, é possível concluir que quando não há uma grande produção de óleos leves, a mistura destes com os óleos pesados possibilita a formação de misturas com características de óleo relativamente mais leve, otimizando assim, as etapas de produção, processamento e refino.

7. REFERÊNCIAS

AKBARZADEH, Kamran; DHILLON, Amandeep; SVRCEK, William Y.; ARRANTON, Harvey W. Methodology for the characterization and modeling of asphaltene precipitation from heavy oils diluted with n-alkanes. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 1434-1441, 2004.

Alvisi PP, Lins VFC. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. *Eng. Fail. Anal.* 2011,18:1403–06.

Ashrafizadeh, S.N.; Motaee, E.; Hoshyargar, V. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012, 86-87, 137–143.

ASTM D1250, Standard Guide for Petroleum Measurement Tables. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2008.

ASTM International. ASTM D4294, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. 2008.

ASTM International. ASTM D4377, Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2000 (reapproved 2011).

ASTM International. ASTM D5002, Standard Test Method for Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 1999.

ASTM International. ASTM D5853, Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM International. ASTM D7042, Standard test method for kinematics viscosity in crude oil. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2004.

ASTM International. ASTM Method D 97-08. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2008.

ASTM International; ASTM D664 - 11 *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*, 2011.

ASTM Standard D 5854. *Standard Practice for Mixing and Handling of Liquid of Petroleum and petroleum products*. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2002 (reapproved 2005).

Barbosa, L. L.; Sad, C. M. S.; Morgan, V. G; Santos, M. F. P; Castro, E. V. R. Time-Domain Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics for Identification and Classification of Brazilian Petroleum. *Energy & Fuels* 2013;27:6560–6566.

Barrow MP, Headley JV, Peru KM, Derrick PJ. Data Visualization for the Characterization of Naphthenic Acids within Petroleum Samples. *Energy & Fuels* 2009;23:2592–9.

BRANCO, Valter Antonio M.; MANSOORI, G. Ali; XAVIER, Luiza Cristina A.; PARK, Sang J.; MANAFI, Hussain. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 32, p. 217-230, 2001.

Colati, K. A. P.; Dalmaschio, G. P.; Castro, E. V. R.; Gomes, A. O.; Vaz, B. G.; Romão, W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crudeoil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). *Fuel* 2013;108:647-655.

CONSOLI, H.S.C.; Os Impactos das Mudanças Regulatórias de E&P em Águas Profundas: Uma Análise Sobre a Estrutura de Custos no Upstream. Monografia de Bacharelado. Instituto de Economia.UFRJ:RJ. 2012.

Coto B, Martos C, Espada JJ, Robustillo MD, Peña JL Analysis of paraffin precipitation from petroleum mixtures by means of DSC: Iterative procedure considering solid–liquid equilibrium equations. *Fuel* 2010: 89(5):1087–1094.

Dalmaschio GP, Malacarne MM, Almeida VMDL, Pereira TMC, Gomes AO, Castro EVR, Greco SJ, Vaz BG, Romão W. Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel* 2014;115:190-202.

Dias HP, Dixini PV, Almeida LCP, Vanini G, Castro EVR, Aquije GMFV, Gomes AO, Moura RR, Junior VL, Vaz BG, Romão W. Evidencing the crude oil corrosion by Raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel* 2015;139:328-336.

Dias HP, Pereira TMC, Vanini G, Dixini PV, Celante VG, Castro EVR, Vaz BG, Gomes AO, Aquije GMFV, Romão W. Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy. *Fuel* 2014;126:85–95

Farah, M. A. *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*; Rio de Janeiro: LTC. 2012.

FARIAS, R. F. *Introdução à Química do Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda. 2008.

Garverick, L. *Corrosion in the Petrochemical Industry*; ASM International, USA, pp 1-10, 1995.

Gray MR, Tykwinski RR, Stryker JM, Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy & Fuels* 2011;25(7):3125–34.

Hasan SW, Ghannam MT, Esmail N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel* 2010;89:1095–1100.

Hsu CS, Dechert GJ, Robbins WK, Fukuda EK. Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry. *& Fuels* 1999;14(1):217–23.

<http://www.petrobras.com/pt/magazine/post/profundo-futuro.htm>

Huang BS, Yinb WF, Sang DH, Jianga ZY. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. *Appl. Surf. Sci.* 2012;259:664–70.

IP-143, Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products, vol 1. Institute of Petroleum IP Test Methods. London: 1985.

ISO 12185:1996, Crude petroleum and petroleum products - Determination of density - Oscillating U-tube method, International Organization for Standardization. Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2008.

Jayaraman, A.; Singh, H.; Lefebvre Y.. *Naftenic acid corrosion in petroleum refineries – a review*, *Rev. Inst. Fr. Pet.* 41. 1986. 265-274.

Kelesoglu, S.; Pettersen, B. H.; Sjoblom, J. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012, 100, 14–23.

Machado, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo*. 2ª edição. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2002; pp 41

Mansoori, G. A. *A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids*; *Int. J. Oil, Gas and Coal Technology*, Vol. 2, Nº. 2, 2009.

Mapolelo MM, Rodgers RP, Blakney GT, Yen AT, Asomaning S, Marshall AG. Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 2011;300:149–157

MARTIN, J. —*A Economia Mundial da Energia* (1992). Editora UNESP. São Paulo.

Matlab 8.1 software

McKenna AM, Marshall AG, Rodgers RP. Heavy petroleum composition. 4. asphaltene compositional space. *Energy & Fuels* 2013;27:1257–67.

McKenna AM, Purcell JM, Rodgers RP, Marshall AG. Identification of vanadyl porphyrins in a heavy crude oil and raw asphaltene by atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. *Energy & Fuels* 2009;23:2122–28.

Meriem-Benziane M, Abdul-Wahab AS, Benaicha M, Belhadri M. Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow. *Fuel* 2012;95:97–107.

Minitab, Inc. *Minitab Statistical Software, Release 14; Minitab, Inc.: State College, PA, 2003.*

MORAIS, J. M. de. *Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore.* Brasília: IPEA: Petrobras. 2013

MORAIS, V.S. *et al;* Investigating Petroleum Profiles and Composition of Petroleum Fractions by Means of Sulfur Analyses. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas.* v. 4. n 1. p. 035-042.

Moreira, F. S. *Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados;* Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2006.

Moura, L. G. M. de; *Avaliação de modelos aplicados à predição da estabilidade e compatibilidade de petróleos.* Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

Mullins OC. Review of the molecular structure and aggregation of asphaltenes and petroleomics. *SPE J.* 2008;13(1):48–57.

Mullins OC. The asphaltenes. *Annu. Rev. Anal. Chem* 2011;4:393–418.

Mullins OC. The modified Yen model. *Energy & Fuels* 2010;24(4):2179–2207.

NOVAES, R.C.S. *Campos Maduros e Áreas de Acumulações Marginais de Petróleo e Gás Natural: Uma Análise da Atividade Econômica no Recôncavo Baiano.* Dissertação de mestrado. PPGE. Universidade de São Paulo. 2009

Parisotto G, Ferrão MF, Müller AFH, Müller EI, Santos MFP, Guimarães RCL, Dias JCM, Flores EMM. Total Acid Number Determination in Residues of Crude Oil Distillation Using ATR-FTIR and Variable Selection by Chemometric Methods. *Energy & Fuels* 2010; 24:5474-5478.

Pauly JP, Daridon JL, Coutinho JAP. Liquid-solid equilibria in a decane + multi-paraffins system. *Fluid Phase Equilib* 1998;149:191–207.

Perini, N.; Prado, A. R.; Sad, C. M. S.; Castro, E. V. R.; Freitas, M. B. J. G. Electrochemical impedance spectroscopy for *in situ* petroleum analysis and water – in-oil emulsion characterization. *Fuel* 2011;91:224–228.

Propes em foco. Revista eletrônica da Petrobras. Nº 29 Jan/Fev 2007. Editada pela Mercadoes Redação e Roteiro.

Rajagopal K, Robaina AA, Moraes GF, Correia VSLA. A viscosidade de óleos pesados com diluentes. Anais do 4o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás 2007;1:1-9.

Rocha, N. O.;González, G.; Vaitsman, D. S. *Efeito do campo magnético na precipitação de parafinas*;Química Nova, 21(1), 1990.

Ronningsen HP, Bjorndal B, Hansen AB, Pedersen WB. Wax precipitation from North Sea crude oils. 1. Crystallization and dissolution temperature, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. Energy Fuel 1991;5: 895–908.

Sad, C. M. S.; Lacerda Jr, V.; Filgueiras, P. R.; Rigoni, V. S.; Bassane, J. F. P.; Castro, E. V. R.; Pereira, K. S.; Santos, M. F. P. *Energy & Fuels*. 2014, 28, 1686–1691.

Scattergood, L. et al. *Naphthenic Acid Corrosion, an update of control methods*;Corrosion, Vol. 87. paper n.197, 1987.

Schulz, H.; Böhringer, W.; Ousmanov, F.; Waller, P. *Refractory sulfur compounds in gas oils*. *Fuel Processing Technology*, 61, p. 5-41, 1999.

Shi Q, Zhao S, Xu Z, Chung KH, Zhang Y, Xu C. Distribution of Acids and Neutral Nitrogen Compounds in a Chinese Crude Oil and Its Fractions: Characterized by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 2010; 24:4005–11.

Siddiqui, M. N. *et al* .Alkylation and oxidation reactions of Arabian asphaltenes: *Fuel*, 2003, 82, (11), 1323–1329

Slavcheva E, Shone B, Turnbull A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. *British Corrosion Journal* 1999;34(2):125–31.

Speight JG. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 3rd ed. New York:Marcel Dekker;1999

Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Product Analysis*; New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2002; p 1

Thanh NX, Hsieh M, Philip RP. Waxes and Asphaltenes in Crude Oils. *Org Geochem* 1999;30: 119–132.

Thomas, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*; 2ª edição. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2004; pp 4-5; 9-10

ULLER, V. C. Oportunidades e Desafios da Colocação de Óleos Brasileiros no Mercado Internacional: O Refino e o Mercado Norte-Americano de Combustíveis. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2007

UOP Method 46-85, Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts. DesPlaines, IL: UOP Inc.; 1985.

WILSON, R. E.; BAHLKE, W. H. Special Corrosion Problems in Oil Refining. *Ind. Eng. Chem*, 17(4), 355-358, 1925.

Yépez, O. *Influence of Different Sulfur Compounds on Corrosion due to Naphthenic Acid. Fuel*, v. 84, p. 97-104, 2005

ANEXOS

Tabela A. Concentrações dos óleos A, B, C e D (in wt %) usadas para a produção de sessenta e oito (68) blends.

Blends	Óleo A (% m/m)	Óleo B (% m/m)	Óleo C (% m/m)	Óleo D (% m/m)
B1	30,71	31,02	8,83	29,43
B2	19,75	29,87	30,45	19,93
B3	19,77	29,94	20,22	30,08
B4	21,76	18,66	19,27	40,30
B5	29,29	10,39	50,43	9,89
B6	10,24	19,53	21,12	49,11
B7	20,00	19,48	41,93	18,58
B8	29,49	49,09	9,58	11,85
B9	40,00	21,69	28,70	9,62
B10	39,77	20,68	9,50	30,05
B11	49,92	13,31	26,58	10,20
B12	9,83	29,79	49,08	11,31
B13	19,83	30,21	38,62	11,34
B14	9,87	39,17	40,75	10,20
B15	19,10	51,39	9,11	20,40
B16	29,91	21,24	38,33	10,52
B17	50,05	29,23	10,23	10,48
B18	29,63	19,34	31,59	19,44
B19	19,92	9,82	20,46	49,80
B20	10,04	9,78	40,89	39,29
B21	49,52	11,07	19,34	20,07
B22	9,83	29,32	30,14	30,71
B23	39,78	40,24	9,28	10,71
B24	31,32	38,84	19,27	10,57
B25	19,91	40,24	20,84	19,02
B26	39,39	10,96	19,53	30,12
B27	29,88	12,44	22,45	35,23
B28	29,85	30,59	18,50	21,06
B29	9,79	19,83	50,26	20,12
B30	49,93	10,63	10,05	29,39
B31	10,49	29,57	10,96	48,99
B32	49,84	19,90	20,61	9,66
B33	10,15	39,22	20,63	30,01
B34	50,21	20,08	10,39	19,32
B35	29,78	11,69	39,28	19,26

B36	29,53	20,96	9,47	40,04
B37	9,85	50,27	29,31	10,57
B38	9,95	30,55	19,49	40,01
B39	20,03	10,33	30,25	39,39
B40	39,67	10,20	10,38	39,74
B41	19,87	31,94	8,08	40,11
B42	9,65	9,87	50,31	30,17
B43	19,46	20,66	29,80	30,09
B44	29,50	43,54	9,51	17,46
B45	19,89	19,41	10,35	50,34
B46	39,62	10,80	30,08	19,50
B47	39,95	10,20	39,76	10,09
B48	9,95	39,97	9,84	40,24
B49	20,31	39,69	30,77	9,23
B50	9,97	19,70	41,38	28,95
B51	20,66	9,95	49,32	20,08
B52	41,02	29,48	19,57	9,92
B53	30,31	29,65	29,48	10,56
B54	10,42	49,39	19,70	20,49
B55	40,85	19,20	20,15	19,80
B56	10,19	29,18	39,68	20,95
B57	29,52	10,33	31,52	28,63
B58	20,12	19,14	49,43	11,31
B59	20,23	9,48	40,47	29,81
B60	30,14	9,74	10,82	49,31
B61	10,22	20,04	29,19	40,56
B62	20,08	50,84	18,39	10,69
B63	40,12	29,49	9,69	20,70
B64	29,85	20,21	19,94	30,00
B65	10,10	10,04	30,62	49,24
B66	20,12	39,17	11,74	28,97
B67	10,23	40,30	29,55	19,93
B68	9,96	44,76	15,50	29,78

Tabela B. Valores de NAT abaixo da média de acordo com a % (m/m) de cada óleo.

ID	NAT (mg KOH g ⁻¹)	Óleo A (%)	Óleo B (%)	Óleo C (%)	Óleo D (%)
1	1,4129	30,71	31,02	8,83	29,43
3	1,5597	19,77	29,94	20,22	30,08
4	1,4596	21,76	18,66	19,27	40,30
8	1,5320	29,49	49,09	9,58	11,85
9	1,4336	40,00	21,69	28,70	9,62
10	1,2156	39,77	20,68	9,50	30,05
11	1,2893	49,92	13,31	26,58	10,20
17	1,2596	50,05	29,23	10,23	10,48
18	1,6054	29,63	19,34	31,59	19,44
19	1,5183	19,92	9,82	20,46	49,80
21	1,2240	49,52	11,07	19,34	20,07
23	1,3792	39,78	40,24	9,28	10,71
24	1,5285	31,32	38,84	19,27	10,57
26	1,2858	39,39	10,96	19,53	30,12
27	1,3878	29,88	12,44	22,45	35,23
28	1,4819	29,85	30,59	18,50	21,06
30	1,0568	49,93	10,63	10,05	29,39
31	1,5662	10,49	29,57	10,96	48,99
32	1,2557	49,84	19,90	20,61	9,66
34	1,1440	50,21	20,08	10,39	19,32
36	1,3510	29,53	20,96	9,47	40,04
39	1,5947	20,03	10,33	30,25	39,39
40	1,1872	39,67	10,20	10,38	39,74
41	1,5145	19,87	31,94	8,08	40,11
44	1,4948	29,50	43,54	9,51	17,46
45	1,4530	19,89	19,41	10,35	50,34
46	1,4620	39,62	10,80	30,08	19,50
47	1,5697	39,95	10,20	39,76	10,09
52	1,4344	41,02	29,48	19,57	9,92
55	1,3662	40,85	19,20	20,15	19,80
57	1,5195	29,52	10,33	31,52	28,63
60	1,3148	30,14	9,74	10,82	49,31
63	1,3679	40,12	29,49	9,69	20,70
64	1,5164	29,85	20,21	19,94	30,00
69	0,3645	100,00	0,00	0,00	0,00
72	1,3356	0,00	0,00	0,00	100,00

Tabela C. Valores do teor de Enxofre abaixo da média de acordo com a % de cada óleo.

ID	Teor de enxofre	Óleo A (%)	Óleo B (%)	Óleo C (%)	Óleo D (%)
1	0,38651	30,71	31,02	8,83	29,43
4	0,41132	21,76	18,66	19,27	40,30
5	0,40930	29,29	10,39	50,43	9,89
8	0,40351	29,49	49,09	9,58	11,85
9	0,38366	40,00	21,69	28,70	9,62
10	0,34733	39,77	20,68	9,50	30,05
11	0,33427	49,92	13,31	26,58	10,20
17	0,33011	50,05	29,23	10,23	10,48
18	0,40722	29,63	19,34	31,59	19,44
19	0,41149	19,92	9,82	20,46	49,80
21	0,33071	49,52	11,07	19,34	20,07
23	0,36748	39,78	40,24	9,28	10,71
24	0,40307	31,32	38,84	19,27	10,57
26	0,36268	39,39	10,96	19,53	30,12
27	0,39440	29,88	12,44	22,45	35,23
28	0,40388	29,85	30,59	18,50	21,06
30	0,31797	49,93	10,63	10,05	29,39
32	0,33530	49,84	19,90	20,61	9,66
34	0,32199	50,21	20,08	10,39	19,32
35	0,38672	29,78	11,69	39,28	19,26
36	0,37436	29,53	20,96	9,47	40,04
40	0,33150	39,67	10,20	10,38	39,74
41	0,39942	19,87	31,94	8,08	40,11
44	0,38686	29,50	43,54	9,51	17,46
45	0,39634	19,89	19,41	10,35	50,34
46	0,36856	39,62	10,80	30,08	19,50
47	0,38053	39,95	10,20	39,76	10,09
52	0,37312	41,02	29,48	19,57	9,92
53	0,41647	30,31	29,65	29,48	10,56
55	0,36084	40,85	19,20	20,15	19,80
57	0,39836	29,52	10,33	31,52	28,63
60	0,36522	30,14	9,74	10,82	49,31
63	0,35774	40,12	29,49	9,69	20,70
64	0,39073	29,85	20,21	19,94	30,00
66	0,41715	20,12	39,17	11,74	28,97
69	0,15072	100,00	0,00	0,00	0,00

Tabela D. Valores do Ponto de Fluidez na média e abaixo da média de acordo com a % de cada óleo.

ID	Ponto de Fluidez	Óleo A (%)	Óleo B (%)	Óleo C (%)	Óleo D (%)
1	-18,00	30,71	31,02	8,83	29,43
2	-15,00	19,75	29,87	30,45	19,93
3	-15,00	19,77	29,94	20,22	30,08
4	-18,00	21,76	18,66	19,27	40,30
5	-12,00	29,29	10,39	50,43	9,89
7	-15,00	20,00	19,48	41,93	18,58
8	-27,00	29,49	49,09	9,58	11,85
9	-24,00	40,00	21,69	28,70	9,62
11	-30,00	49,92	13,31	26,58	10,20
13	-15,00	19,83	30,21	38,62	11,34
14	-15,00	9,87	39,17	40,75	10,20
15	-12,00	19,10	51,39	9,11	20,40
16	-18,00	29,91	21,24	38,33	10,52
17	-18,00	50,05	29,23	10,23	10,48
18	-12,00	29,63	19,34	31,59	19,44
19	-18,00	19,92	9,82	20,46	49,80
20	-12,00	10,04	9,78	40,89	39,29
22	-15,00	9,83	29,32	30,14	30,71
25	-15,00	19,91	40,24	20,84	19,02
27	-15,00	29,88	12,44	22,45	35,23
28	-12,00	29,85	30,59	18,50	21,06
33	-12,00	10,15	39,22	20,63	30,01
35	-18,00	29,78	11,69	39,28	19,26
37	-15,00	9,85	50,27	29,31	10,57
38	-21,00	9,95	30,55	19,49	40,01
39	-21,00	20,03	10,33	30,25	39,39
40	-27,00	39,67	10,20	10,38	39,74
42	-12,00	9,65	9,87	50,31	30,17
43	-18,00	19,46	20,66	29,80	30,09
44	-15,00	29,50	43,54	9,51	17,46
46	-21,00	39,62	10,80	30,08	19,50
47	-21,00	39,95	10,20	39,76	10,09
48	-12,00	9,95	39,97	9,84	40,24
49	-15,00	20,31	39,69	30,77	9,23
50	-15,00	9,97	19,70	41,38	28,95
51	-12,00	20,66	9,95	49,32	20,08
52	-12,00	41,02	29,48	19,57	9,92
53	-12,00	30,31	29,65	29,48	10,56
54	-18,00	10,42	49,39	19,70	20,49
57	-12,00	29,52	10,33	31,52	28,63
59	-15,00	20,23	9,48	40,47	29,81
61	-15,00	10,22	20,04	29,19	40,56
65	-12,00	10,10	10,04	30,62	49,24
66	-18,00	20,12	39,17	11,74	28,97
67	-15,00	10,23	40,30	29,55	19,93

70	-12,00	0,00	100,00	0,00	0,00
----	--------	------	--------	------	------

Tabela E. Valores do log da Viscosidade Cinemática abaixo da média de acordo com a % de cada óleo.

ID	Log da Viscosidade Cinemática	Óleo A (%)	Óleo B (%)	Óleo C (%)	Óleo D (%)
1	2,16	30,71	31,02	8,83	29,43
3	2,41	19,77	29,94	20,22	30,08
4	2,33	21,76	18,66	19,27	40,30
6	2,44	10,24	19,53	21,12	49,11
8	2,22	29,49	49,09	9,58	11,85
9	2,31	40,00	21,69	28,70	9,62
10	2,08	39,77	20,68	9,50	30,05
11	2,22	49,92	13,31	26,58	10,20
15	2,32	19,10	51,39	9,11	20,40
17	2,10	50,05	29,23	10,23	10,48
19	2,41	19,92	9,82	20,46	49,80
21	2,16	11,07	19,34	20,07	21,52
23	2,19	39,78	40,24	9,28	10,71
24	2,38	31,32	38,84	19,27	10,57
26	2,22	39,39	10,96	19,53	30,12
27	2,36	29,88	12,44	22,45	35,23
28	2,09	29,85	30,59	18,50	21,06
30	2,06	49,93	10,63	10,05	29,39
31	2,34	10,49	29,57	10,96	48,99
32	2,12	49,84	19,90	20,61	9,66
34	2,03	50,21	20,08	10,39	19,32
36	2,17	29,53	20,96	9,47	40,04
40	2,07	39,67	10,20	10,38	39,74
41	2,22	19,87	31,94	8,08	40,11
44	2,23	29,50	43,54	9,51	17,46
45	2,27	19,89	19,41	10,35	50,34
46	2,41	39,62	10,80	30,08	19,50
48	2,44	9,95	39,97	9,84	40,24
52	2,27	41,02	29,48	19,57	9,92
55	2,26	40,85	19,20	20,15	19,80
60	2,20	30,14	9,74	10,82	49,31
63	2,18	40,12	29,49	9,69	20,70
64	2,35	29,85	20,21	19,94	30,00
66	2,39	20,12	39,17	11,74	28,97
69	1,65	100,00	0,00	0,00	0,00
72	2,31	0,00	0,00	0,00	100,00

Tabela F. Valores da Gravidade API abaixo da média de acordo com a % de cada óleo.

ID	Gravidade API	Óleo A (%)	Óleo B (%)	Óleo C (%)	Óleo D (%)
1	20,91	30,71	31,02	8,83	29,43
3	19,32	19,77	29,94	20,22	30,08
4	19,82	21,76	18,66	19,27	40,30
8	19,32	29,49	49,09	9,58	11,85
9	19,82	40,00	21,69	28,70	9,62
10	19,32	39,77	20,68	9,50	30,05
11	19,82	49,92	13,31	26,58	10,20
15	19,88	19,10	51,39	9,11	20,40
17	21,83	50,05	29,23	10,23	10,48
19	19,40	19,92	9,82	20,46	49,80
21	21,52	11,07	19,34	20,07	21,52
23	21,04	39,78	40,24	9,28	10,71
24	19,78	31,32	38,84	19,27	10,57
26	20,74	39,39	10,96	19,53	30,12
27	19,86	29,88	12,44	22,45	35,23
28	19,88	29,85	30,59	18,50	21,06
30	22,20	49,93	10,63	10,05	29,39
31	19,52	10,49	29,57	10,96	48,99
32	21,63	49,84	19,90	20,61	9,66
34	22,27	50,21	20,08	10,39	19,32
36	20,91	29,53	20,96	9,47	40,04
40	21,75	39,67	10,20	10,38	39,74
41	20,42	19,87	31,94	8,08	40,11
44	20,51	29,50	43,54	9,51	17,46
45	20,19	19,89	19,41	10,35	50,34
46	19,69	39,62	10,80	30,08	19,50
47	19,43	39,95	10,20	39,76	10,09
52	20,63	41,02	29,48	19,57	9,92
53	19,14	30,31	29,65	29,48	10,56
55	20,66	40,85	19,20	20,15	19,80
57	19,14	29,52	10,33	31,52	28,63
60	20,89	30,14	9,74	10,82	49,31
63	21,19	40,12	29,49	9,69	20,70
64	19,95	29,85	20,21	19,94	30,00
66	19,52	20,12	39,17	11,74	28,97
69	26,37	100,00	0,00	0,00	0,00
72	19,62	0,00	0,00	0,00	100,00

Tabela G. *Blends* abaixo da média de suas respectivas propriedades.

ID	NAT (mg KOH/g)	Teor de Enxofre (% m/m)	Ponto de Fluidez (°C)	Log Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² /s)	Gravidade API
1	1,4129	038651	-18,00	2,16	20,91
4	1,4596	0,41132	-18,00	2,33	19,82
5	-----	0,40930	-12,00	-----	-----
8	1,5320	0,40351	-27,00	2,22	19,32
9	1,4336	0,38366	-24,00	2,31	19,82
10	1,2156	0,34733	-----	2,08	19,32
11	1,2893	0,33427	-30,00	2,22	19,82
17	1,2596	0,33011	-18,00	2,10	21,83
18	1,6054	0,40722	-12,00	-----	-----
19	1,5183	0,41149	-18,00	2,41	19,40
21	1,2240	0,33071	-----	2,16	21,52
23	1,3792	0,36748	-----	2,19	21,04
24	1,5285	0,40307	-----	2,38	19,78
26	1,2858	0,36268	-----	2,22	20,74
27	1,3878	0,39440	-30,00	2,36	19,86
28	1,4819	0,40388	-18,00	2,09	19,88
30	1,0568	0,31797	-----	2,06	22,20
32	1,2557	0,33530	-----	2,12	21,63
34	1,1440	0,32199	-----	2,03	22,27
35	-----	0,38672	-18,00	-----	-----
36	1,3510	0,37436	-----	2,17	20,91
40	1,1872	0,33150	-30,00	2,07	21,75
41	1,5145	0,39942	-----	2,22	20,42
44	1,4948	0,38686	-18,00	2,23	20,51
45	1,4530	0,39634	-----	2,27	20,19
46	1,4620	0,36856	-12,00	2,41	19,69
47	1,5697	0,38053	-18,00	-----	19,43
52	1,4344	0,37312	-12,00	2,27	20,63
53	-----	0,41647	-12,00	-----	19,14
55	1,3662	0,36084	-----	2,26	20,66
57	1,5195	0,39836	-12,00	-----	19,14
60	1,3148	0,36522	-----	2,20	20,89
63	1,3679	0,35774	-----	2,18	21,19
64	1,5164	0,39073	-----	2,35	19,95
66	-----	0,41715	-18,00	2,39	19,52