

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Propriedades físico-químicas de petróleos pesados:
estudo do efeito de bioprodutos e mistura com petróleo
mais leve**

**Heavy oils physicochemical properties: study of the effect of bioproducts and
blend with lighter oil**

Francine Dalapícola dos Santos

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória

2018

Francine Dalapícola dos Santos

Propriedades físico-químicas de petróleos pesados: estudo do efeito de bioprodutos e mistura com petróleo mais leve

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

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras

VITÓRIA

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)
Bibliotecária: Silvana Lyra Vicentini Mourrahy – CRB-6 ES-000148

Santos, Francine Dalapícola dos, 1990-
S237p Propriedades físico-químicas de petróleos pesados : estudo
do efeito de bioprodutos e mistura com petróleo mais leve /
Francine Dalapícola dos Santos. – 2018.
63 f. : il.

Orientador: Paulo Roberto Filgueiras.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Petróleo. 2. Lignina. 3. Saponinas. 4. Viscosidade. 5. Ponto
de fluidez. I. Filgueiras, Paulo Roberto. II. Universidade Federal
do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Propriedades físico-químicas de petróleos pesados: estudo do efeito de bioprodutos e mistura com petróleo mais leve

Francine Dalapícola dos Santos

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 19/02/2018 por:

Prof. Dr. Paulo Roberto Figueiras (DQUI-UFES-ES)
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

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

Profa. Dra. Emanuele Catarina da Silva Oliveira
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Fevereiro de 2018

Aos meus pais, Zeni e Sergio, por vocês e para vocês supero mais uma fase.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família Zeni, Sergio e Franciele pelo incentivo aos meus estudos, pelo amor e confiança sempre.

Aos amigos por todos os momentos especiais e de descontração que tornaram essa jornada mais aprazível.

A equipe Labserv (2011) e a todos alunos que passaram pelo Laboratório de Caracterização e Processamento Primário por serem parte da minha construção científica. Mas principalmente a Mayara, João, Rayane e Laine por terem sido grandes colaboradores, pelos conhecimentos e momentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras, pela orientação e por estar sempre disponível para que esse projeto conseguisse ser realizado.

À Cristina Sad, como amiga e supervisora do laboratório, por dividir sua sabedoria, pela dedicação, incentivo, empenho, conselhos, paciência e ajuda em todos os momentos.

Ao NCQP-LABPETRO pela disponibilização dos equipamentos e materiais necessários para a realização deste projeto.

À CAPES pelo incentivo concedido através da bolsa de estudos.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade”.

– Marie Curie

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Produção de óleos no Brasil de novembro de 2016 a novembro de 2017	18
FIGURA 3.1. Exemplos de alcano (a) alifático, (b) ramificado e (c) cicloalcano	22
FIGURA 3.2. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo (a) Naftaleno (b) Tolueno	22
FIGURA 3.3. Representação de estruturas hipotéticas para (a) resina e (b) asfalteno	23
FIGURA 3.4. Diagrama da representação do experimento das “duas placas”	28
FIGURA 3.5. Álcool cumarílico, coniferílico e sinapílico, respectivamente	32
FIGURA 3.6. Representação estrutural de uma saponina	33
FIGURA 4.1. Titulador Karl Fischer Metrohm (modelo 870 KF titrino plus)	35
FIGURA 4.2. Viscosímetro Stabinger SVM 3000 fabricado pela Anton Paar	37
Figura 4.3. Titulador automático, modelo 836 Titrand, fabricado pela Metrohm	37
FIGURA 4.4. Analisador de enxofre automático fabricante HORIBA modelo SFLA-2800	38
FIGURA 4.5. Reômetro rotacional Anton Paar, modelo RheolabQC	39
FIGURA 4.6. (a) Equipamento semiautomático do fabricante PETROTEST, modelo 531/S (b) frasco teste para análise de ponto de fluidez	39
FIGURA 4.7. Esquema de preparação das soluções com lignina	42
FIGURA 4.8. Reação de carboximetilação da lignina	43
FIGURA 4.9. Esquema para obtenção das soluções de saponina	44
FIGURA 5.1. Curvas de fluxo (–) Tensão de cisalhamento (Pa) e (□) Viscosidade (Pa·s) vs Taxa de Cisalhamento (1/s) para as amostras com adição das soluções de ligninas (a) Óleo A + 1% LIG0.5, (b) Óleo A + 1% LIG3, (c) Óleo A + 1% LIG-EG, (d) Óleo A + 1% LIG-DMSO e (e) Óleo A + 1% LM3	51

FIGURA 5.2. Curvas de fluxo (–) Tensão de cisalhamento (Pa) e (□) Viscosidade (Pa·s) vs Taxa de Cisalhamento (1/s) para as amostras com adição de saponina (a) Óleo A + 1% SAP0.5, (b) Óleo A + 1% SAP3 e (c) Óleo A + 1% SAP3-EG..... 52

FIGURA 5.3. Curvas de fluxo (–) Tensão de cisalhamento (Pa) e (□) Viscosidade (Pa·s) vs Taxa de Cisalhamento (1/s) para as misturas do Óleo B com volume de (a) 1%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40% e (f) 50% de Óleo C adicionado 56

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1. Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)	21
TABELA 5.1. Caracterização físico-química dos Óleos A, B e C com desvio padrão (entre parênteses)	46
TABELA 5.2. Resultados de ponto de fluidez (°C) das amostras preparadas com lignina e saponina	48
TABELA 5.3. Resultados de NAT e viscosidade dinâmica das amostras preparadas com lignina e saponina.....	49
TABELA 5.4. Valores de ponto de fluidez, viscosidade dinâmica a 50 °C, teor de enxofre total, número de acidez total e densidade API das misturas, respectivamente	53
TABELA 5.5. Percentual de redução da viscosidade dinâmica a 50 °C, teor de enxofre total, número de acidez total e densidade API das misturas, respectivamente	53
TABELA 5.6. Resultados das proporções do SARA (%) e dos Índices de Instabilidade Coloidal das amostras com 1 - 50% de óleo C adicionado	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – Instituto Americano de Petróleo (do inglês, *American Petroleum Institute*)

ASTM - Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês, *American Society for Testing and Materials*)

IIC – Índice de Instabilidade Coloidal

ISO – Organização Internacional de Normalização (do inglês, *International Organization for Standardization*)

KF – Karl Fischer

KOH – Hidróxido de Potássio

LIG – Lignina *in natura*

LIG0.5 – Solução de lignina *in natura* na concentração de 0,5% m/v dissolvida em água basificada

LIG3 – Solução de lignina *in natura* na concentração de 3,0% m/v dissolvida em água basificada

LIG-EG - Solução de lignina *in natura* dissolvida em etilenoglicol P.A.

LIG-DMSO - Solução de lignina *in natura* dissolvida em dimetilsulfóxido P.A.

LM – Lignina Modificada

LM3 – Solução de lignina modificada 3,0% m/v dissolvida em água

MEOR – Recuperação de Óleo Microbiologicamente Melhorada (do inglês, *Microbial Enhanced Oil Recovery*)

NaOH – Hidróxido de Sódio

NAT – Número de Acidez Total

NCQP-LABPETRO – Núcleo de Competências em Química do Petróleo

P.A. – Padrão Analítico

PF – Ponto de Fluidez

SAP – Saponina

SAP0.5 – Solução de saponina na concentração de 0,5% m/v dissolvida em metanol P.A.

SAP3 – Solução de saponina na concentração de 3,0% m/v dissolvida em metanol P.A.

SAP-EG – Solução de saponina dissolvida em etilenoglicol P.A.

SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{API}$ - Densidade API

d - Densidade relativa do óleo em relação à massa específica da água a 15,6 °C

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ – Unidade de densidade expressa pela massa, em gramas, pelo volume, em centímetros cúbicos.

mL – Mililitros

mg KOH/g – Unidade de concentração do cálculo de NAT expressa pela massa, em miligramas, de KOH necessários para neutralizar uma amostra dividida pela massa da amostra

Pa·s - Pascal·segundo

rpm – Rotações por minuto

% m/m – Unidade de concentração expressa pela massa de um componente dividida pela massa total da amostra

% m/v – Unidade de concentração de massa, em gramas, dividida por volume, em mililitros.

% v/v – Unidade de concentração expressa pelo volume de um componente dividido pelo volume total da amostra

τ – Tensão de cisalhamento

dv/dy – Taxa de cisalhamento

μ – Viscosidade dinâmica

C – composição do sistema

T – temperatura

P – pressão

t – tempo

RESUMO

O presente estudo avaliou as propriedades físico-químicas de dois petróleos pesados, um com densidade API 13,7 °API pela adição de bioprodutos e outro com densidade 16,8 °API pela mistura com petróleo mais leve (56,0 °API). Na adição de bioprodutos ao óleo foram produzidas oito amostras, com 1% de lignina (*in natura* e modificada) e saponina. As propriedades reológicas, número de acidez total e ponto de fluidez foram avaliadas. Para o ponto de fluidez, não se observou redução no valor em comparação com o valor do óleo antes das adições. Entretanto, para os valores de viscosidade e NAT o percentual máximo de redução foi de 7% e 11% respectivamente. A segunda etapa do estudo avaliou a diluição de um petróleo pesado com densidade 16,8 °API com elevada acidez (NAT 3,35) com um petróleo leve parafínico com densidade 56,0 °API. Ao todo foram preparadas seis misturas nas proporções de 1, 10, 20, 30, 40 e 50 %v/v de volumes adicionados. Não houve desestabilização de grupos componentes do petróleo pesado. Observou-se que o volume ótimo de adição foi de 20%. Com esse volume a viscosidade reduziu em 92%, o ponto de fluidez decaiu para -30 °C, o NAT reduziu 22%, teor de enxofre total 19% e a densidade API aumentou para 19,4 °API. Assim, ficou evidente que a avaliação das propriedades físico-químicas foi eficaz para avaliação dos métodos. E que apesar do uso alternativo dos bioprodutos vislumbrando a melhoria das propriedades de petróleos pesados, os resultados denotam que a técnica de diluição continua obtendo melhores desempenhos na valoração das propriedades.

Palavras-chave: óleo pesado, lignina, saponina, viscosidade, NAT, ponto de fluidez

ABSTRACT

The present study evaluated physicochemical properties of two heavy oils, with API gravity 13.7 °API by mixing with bioproducts and with API gravity 16.8 °API by blending with lighter oil (56.0 °API). In the addition of bioproducts to the oil, eight samples were produced, with 1% lignin (*in natura* and modified) and saponin. The rheological properties, total acid number (TAN) and pour point were evaluated. Pour point have no decay as compared to oil value before bioproducts. However, for the values of viscosity and TAN, the maximum reduction percentage was 7% and 11%, respectively. The second stage of the study evaluated the dilution of a heavy oil with 16,8 ° API density with high acidity (TAN 3,35) with a paraffinic light oil with density 56,0 ° API. In all, six blends were prepared in the proportions of 1, 10, 20, 30, 40 and 50% v/v added volumes. There was no destabilization of heavy oil components. It was observed that the optimum volume of addition was 20%. At this volume the viscosity reduced 92%, pour point decay to -30 °C, TAN reduced 22%, sulfur content 19% and API gravity increased to 19.4 °API. Thus, it was evident that physicochemical properties evaluation was effective for evaluation of the methods. In spite of the alternative use of bioproducts for the heavy oils improvement, results indicate that dilution technique continues to obtain better results.

Keyword: heavy oil, lignin, saponin, viscosity, TAN, pour point.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1.1. Petróleos pesados	24
3.2. Caracterização físico-química de petróleo.....	25
3.2.1. Número de acidez total (NAT)	26
3.2.2. Teor de enxofre total.....	27
3.2.3. Viscosidade dinâmica	27
3.2.4. Ponto de Fluidez.....	29
3.3. Produtos químicos aplicados ao tratamento de petróleo.....	29
3.3.1. Diluição de petróleo.....	29
3.3.2. Redutores de viscosidade e fricção com bioprodutos.....	31
3.3.3. Lignina	32
3.3.4. Saponina	33
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	34
4.1. Tratamento das amostras de petróleo.....	34
4.2. Caracterização das amostras.....	35
4.2.1. Teor de água	35
4.2.2. Densidade API.....	36
4.2.3. Número de Acidez Total	37
4.2.4. Teor de enxofre total.....	38
4.2.5. Viscosidade dinâmica	38
4.2.6. Ponto de Fluidez.....	39
4.2.7. Análise de SARA	40
4.3. Preparo das soluções de ligninas e saponina	42
4.3.1. Lignina	42

4.3.2. Saponina	43
4.4. Preparo e análise das amostras do Petróleo A com soluções de produtos naturais	45
4.5. ...Diluição e caracterização do Petróleo pesado B pela adição do Petróleo Leve C.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Caracterização dos petróleos.....	46
5.2. Análises de ponto de fluidez, NAT e viscosidade dinâmica das amostras do Óleo A com as soluções de lignina e saponina.....	48
5.3. Reologia das amostras do Óleo A com adição das soluções de bioprodutos	49
5.4. Análises de ponto de fluidez, viscosidade dinâmica, teor de enxofre total, NAT e densidade API das misturas dos Óleos B e C	53
5.5. Reologia das diluições do Óleo B com Óleo C.....	55
6. CONCLUSÕES.....	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história, o petróleo foi utilizado em diversas áreas, mas a principal continua sendo como fonte energética.^{1,2} Devido aos diferentes tipos de petróleo encontrados – que têm processamentos diferentes e diferem quanto aos produtos finais obtidos e valor econômico – foram desenvolvidas formas de classificá-los. Uma das classificações usuais é por densidade API, escala hidrométrica de densidade do Instituto Americano de Petróleo (API), em que quanto maior o grau API (°API), menor a massa específica do óleo.³ Conforme esta escala, petróleos convencionais são definidos como os que apresentam densidade superior a 22 °API.⁴ Estes óleos são mais valiosos para a indústria, entretanto, suas reservas têm declinado em nível mundial.⁵ No panorama brasileiro, de acordo com o último boletim liberado pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), a densidade API média foi de 27,0, sendo 37,6% da produção considerada óleo leve (maior que 31 °API), 47,0% óleo médio (entre 22 e 31 °API) e 15,4% óleo pesado (menor que 22 °API).⁶ A média de novembro de 2016 a novembro de 2017 pode ser vista na Figura 1.1, onde é possível observar que a quantidade de óleo pesado produzida é significativa.

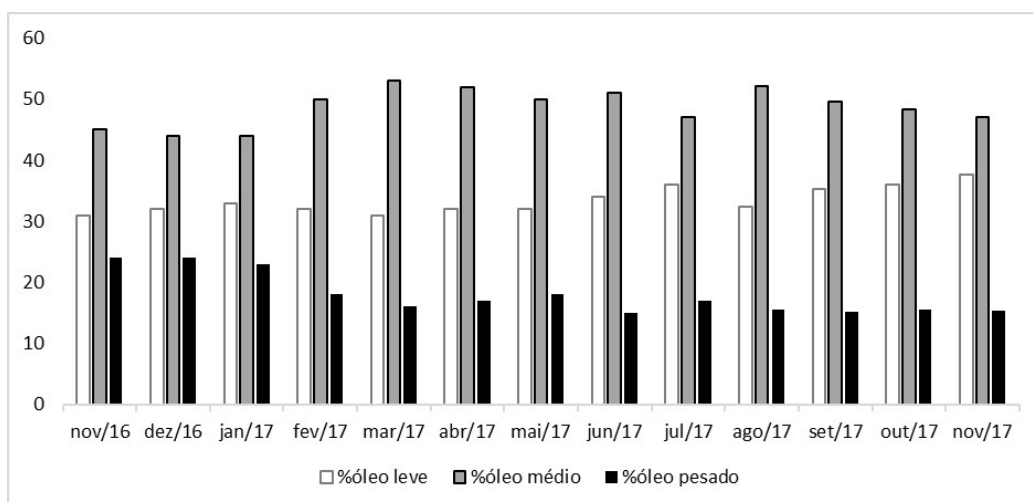


Figura 1.1. Produção de óleos no Brasil de novembro de 2016 a novembro de 2017 ⁶

Para suprir a demanda energética, pesquisas voltadas aos petróleos pesados são de grande interesse para o setor. Porém, petróleos pesados até o momento não possuem produção equivalente à dos óleos convencionais, pois associada a alta

densidade apresentam também alta viscosidade, o que aumenta os gastos com transporte em toda a cadeia desde a exploração e produção (E&P) até o refino,¹ além de poderem apresentar a formação de depósitos,⁷ emulsões muito estáveis⁸ e maior proporção de sais,⁹ metais,¹⁰ espécies ácidas,¹¹ sulfuradas¹² e nitrogenadas¹³ que são conhecidas pelo seu potencial tóxico, corrosivo. Todos esses problemas estão associados ou são causados devido a maior proporção de componentes de alta massa molar, asfaltenos e resinas.¹³

Dentre as tecnologias para a recuperação de petróleos pesados a categoria dos métodos químicos é muito aplicada, pois atacam o problema da alta viscosidade (até 90% de redução na viscosidade do óleo pesado) e da baixa mobilidade de forma mais barata do que quando comparados aos métodos térmicos,¹⁴⁻¹⁶ valoriza outros parâmetros físico-químicos do petróleo¹⁷ e é mais eficiente em comparação com os métodos de injeção de água e gás.^{1,4,5}

Além da redução da viscosidade, o ramo dos tratamentos químicos abrange métodos que reduzem a tensão interfacial entre a água e óleo pela adição de surfactantes e/ou polímeros.⁵ Porém, o custo para utilização em escala industrial e o impacto ambiental que esses produtos podem causar não favorece a popularização dos compostos sintéticos.^{1,18} Assim, novas frentes de pesquisa com a utilização de bioprodutos (produzidos por seres vivos ou a partir de matérias-primas de fontes renováveis) se mostram promissoras.¹⁹ Aumentam a produtividade pelo método de injeção com água, reduzem a viscosidade, tem o custo de produção menor do que para os produtos sintéticos, além de serem biodegradáveis e mais estáveis a altas temperaturas e teores de sais.²⁰⁻²²

Para saber qual método mais adequado, a determinação de propriedades físico-químicas dos petróleos é de extrema importância, pois são utilizadas para classificação dos tipos de petróleo, para os cálculos na planta industrial e para estimar o preço dos produtos finais.¹⁷ Assim, este estudo observou a melhoria nas propriedades físico-químicas ponto de fluidez, número de acidez total e viscosidade dinâmica para um óleo pesado mediante a adição de bioprodutos (lignina e saponina) e a melhoria dos parâmetros densidade API, viscosidade, número de acidez total (NAT) e teor de enxofre total de um segundo petróleo pesado pela adição de um petróleo leve.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar propriedades físico-químicas de petróleos pesados após a adição de 1% de soluções de bioprodutos (lignina *in natura*, lignina modificada e saponina) e da mistura com petróleo mais leve.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os petróleos do estudo, provenientes da bacia sedimentar da costa brasileira. Ensaio: densidade API, viscosidade dinâmica, ponto de fluidez, número de acidez total, teores de enxofre total, água, saturados, aromáticos e polares;
- Estudar o efeito da adição das soluções com lignina *in natura*, lignina modificada e saponina na viscosidade dinâmica, ponto de fluidez e no NAT de um petróleo pesado;
- Estudar o efeito da adição das soluções com lignina *in natura*, lignina modificada e saponina no perfil reológico de um petróleo pesado;
- Estudar o efeito da adição progressiva (1 – 50%) de um óleo leve nos valores de NAT, viscosidade dinâmica, teor de enxofre total, densidade API e ponto de fluidez de um petróleo pesado;

Estudar o efeito da adição progressiva (1 – 50%) de um óleo leve no perfil reológico de um petróleo pesado;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Petróleo

A palavra petróleo, derivada do latim *petra* e *oleum*, traduzida de forma literal significa “óleo de pedra” e refere-se a uma mistura orgânica complexa formada predominantemente de hidrocarbonetos que ocorre na natureza em rochas sedimentares na forma gasosa (gás natural), líquida (óleo cru), semi-sólida (betume) ou sólida (cera).²³ Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características físico-químicas distintas, podem variar na cor, de preto a castanho claro, odor característico.²⁴ Entretanto, possuem análises elementares semelhantes à Tabela 3.1.²⁵

Tabela 3.1. Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

Elemento	Composição
Hidrogênio	11 – 14%
Carbono	83 – 87%
Enxofre	0,06 – 8%
Nitrogênio	0,11 – 1,7%
Oxigênio	0,1 – 2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: THOMAS, 2004.²⁵

Os principais grupos de componentes presentes nos petróleos são conhecidos pelo acrônimo SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).²⁶

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos cujas moléculas contêm apenas átomos de carbono e hidrogênio.²⁷ O grupo dos hidrocarbonetos saturados é definido por compostos apolares que apresentam apenas ligações covalentes simples (alcanos),²⁷ assim engloba alcanos alifáticos de cadeia normal (parafinas), ramificados (isoparafinas) e cicloalcanos (compostos naftênicos) (Figura 3.1).²³

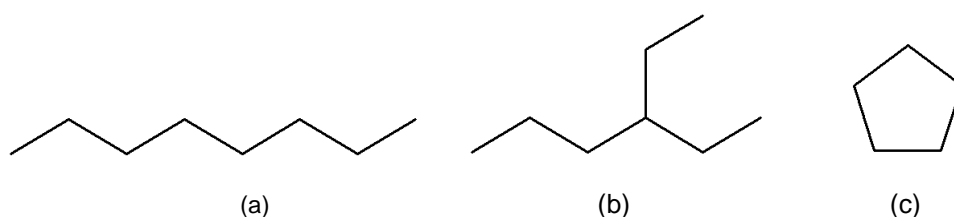


Figura 3.1. Exemplos de alcano (a) alifático, (b) ramificado e (c) cicloalcano

O grupo dos aromáticos no petróleo compreende os hidrocarbonetos cíclicos insaturados que contêm de um a cinco anéis isolados, conjugados ou condensados.²⁴ Dois compostos estão exemplificados na Figura 3.2.

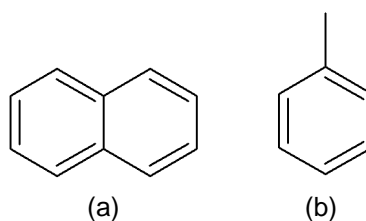


Figura 3.2. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo (a) Naftaleno (b) Tolueno

O petróleo também apresenta constituintes com enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, que compõem a família dos não-hidrocarbonetos.^{24,26} Estes constituintes, considerados como impurezas, podem aparecer em toda a faixa de ebulição de petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.^{25,26} Geralmente, a qualidade do petróleo diminui à medida que as proporções de metais, enxofre, nitrogênio e oxigênio aumentam.²³

Os asfaltenos e resinas pertencem à classe dos não-hidrocarbonetos e mesmo apresentando heteroátomos em sua composição não são considerados contaminantes por serem os principais constituintes do asfalto e de óleos combustíveis pesados.²⁴ Eles são definidos como compostos de alta massa molar com estruturas policíclicas, anéis condensados e cadeias alifáticas com a presença de átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais.^{24,25} Suas estruturas básicas são semelhantes, porém asfaltenos são compostos maiores, mais polares e, portanto,

menos solúveis em compostos saturados quando comparados às resinas.²⁸ Na Figura 3.3 podem ser vistos exemplos destes constituintes.

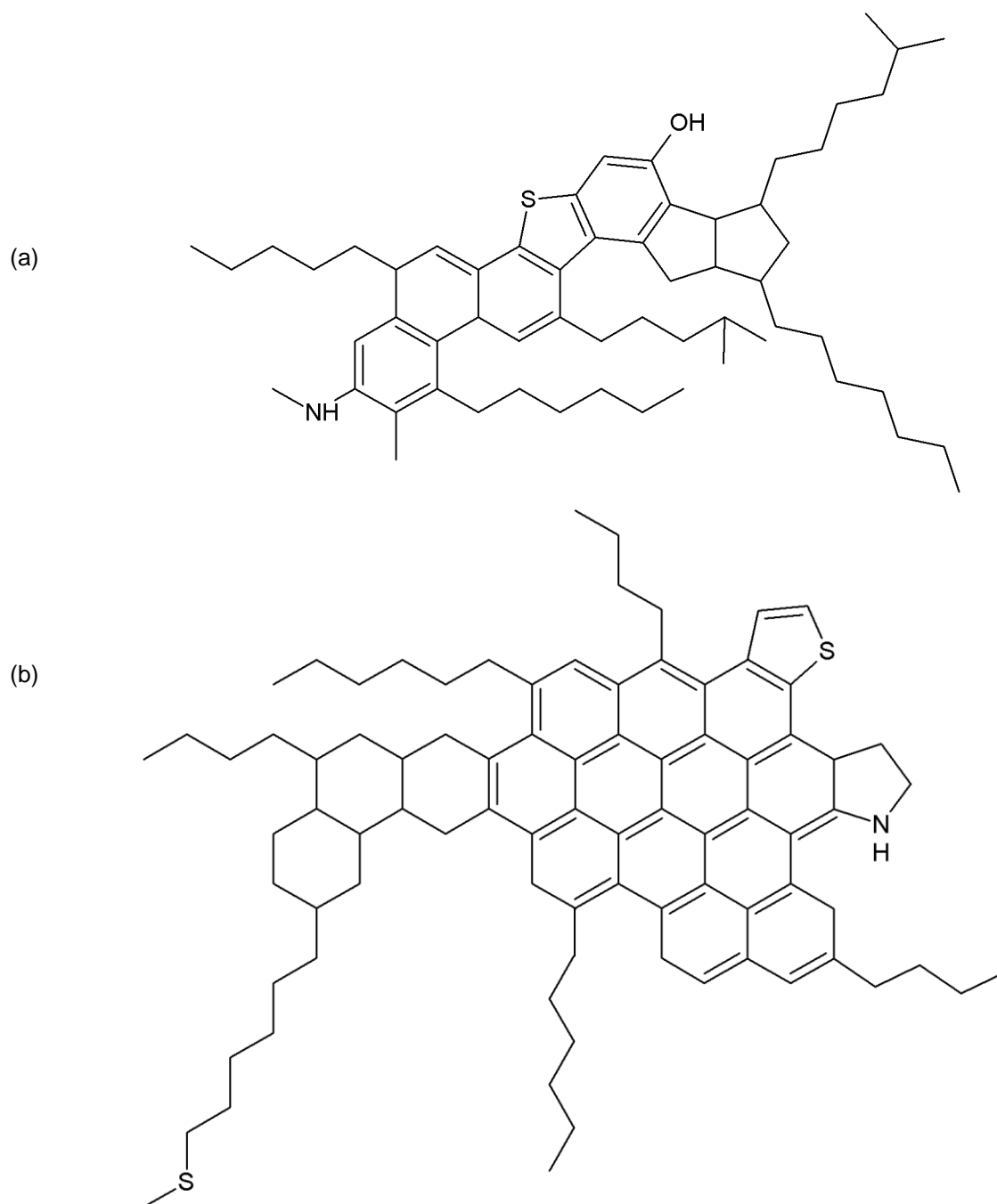


Figura 3.3. Representação de estruturas hipotéticas para (a) resina e (b) asfaleno

Diante das diferenças que petróleos podem apresentar em sua composição foram criadas formas de classificá-los, como pela proporção dos grupos componentes:^{24,25}

- Parafínico: possuem mais de 75% de parafinas e teores baixos de resinas e asfaltenos. São óleos leves e fluidos;

- Parafínico-naftênico: possuem de 50 – 70% de parafinas, mais de 20% de naftênicos, teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15% e enxofre menor que 1%. São óleos mais densos e viscosos que os parafínicos;
- Naftênico: possuem mais de 70% de compostos naftênicos e baixo teor de enxofre;
- Aromático intermediário: apresentam mais de 50% de aromáticos, teor de resinas e asfaltenos entre 10 e 30% e teor de enxofre superior a 1%;
- Aromático-naftênico: possuem mais de 35% de compostos naftênicos, teor de resinas e asfaltenos superiores a 25% e teor de enxofre entre 0,4 e 1%;
- Aromático-asfáltico: contém mais de 35% de resinas e asfaltenos, teor de enxofre entre 1 e 9%. São petróleos que apresentam elevada viscosidade e densidade.

Ou em função da sua densidade, expressa em termos da escala API (°API). A escala API é uma medida inversamente proporcional à densidade, definida pelo Instituto de Petróleo Americano (*American Petroleum Institute*, API) através da equação 1:³

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (1)$$

onde d corresponde a densidade (g/cm^3) do óleo em relação a água a 15,6 °C.

3.1.1. Petróleos pesados

Empresas e agências têm critérios próprios para classificação dos petróleos. A Conferência Mundial de Petróleo classifica como petróleo pesado, aquele com densidade maior que 0,920, o que equivale a menor que 22,3 °API. Para o API, pesado é o óleo com °API menor ou igual a 20.⁴ No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) adota como pesado, os petróleos com grau API menor que 22 e maior ou igual a 10.⁶ Estes óleos apresentam maiores

teores de compostos polares de alta massa molar (resinas e asfaltenos), sulfurados, oxigenados, nitrogenados, sais e metais.²⁶

A presença dos asfaltenos é a principal responsável pelos altos valores de viscosidade desse tipo de petróleo.²⁹ Ela é cerca de 100 a 10.000 vezes maior que a viscosidade da água em condições normais de temperatura e pressão da superfície.^{29,30} Além disso, a produção de óleos pesados pode ser mais problemática devido à precipitação dos asfaltenos, potencial de corrosão, escoamento multifásico, entupimento de tubulações, altas quedas de pressão, desgaste de equipamentos e paradas de produção.^{2,11,31} O que implica em elevados custo para recuperação, transporte e refino para a indústria.

3.2. Caracterização físico-química de petróleos

As propriedades físico-químicas de um petróleo são de fundamental importância ao se pensar em como proceder com o transporte e refino. Ao todo, 26 características são investigadas para a formulação do perfil do petróleo bruto. Propriedades físicas como: ponto de ebulição, densidade, odor, acidez e viscosidade têm sido usadas para descrever óleos e testes como de ponto de fluidez e estabilidade oxidativa para entender o comportamento para fins de transporte e armazenamento.^{23,24,26}

Os métodos padrões utilizados na indústria são normatizados por organizações como a Sociedade Americana para Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials, ASTM*), Instituto de Petróleo (*Petroleum Institute, IP*), Instituto Americano de Petróleo (*API*), Organização Internacional para Padronização (*International Organization for Standardization, ISO*) dentre outras.²³ Esses métodos foram desenvolvidos para óleos leves e intermediários (convencionais) que possuem maior valor econômico embutido e maior facilidade para o processamento. Porém com a crescente demanda energética e evolução das tecnologias vem sendo aplicados aos óleos pesados e extrapesados (não convencionais).²³

Fuhr e colaboradores (2007)³² observaram que para a determinação do Número de Acidez Total pelo método ASTM D664 para petróleos não convencionais

é necessário um pré aquecimento para a dissolução da amostra com os solventes utilizados na técnica, o tamanho da amostra de óleo deve ser entre 1 – 2 gramas e a análise deve ser feita logo após esse procedimento para que minimize os efeitos de precipitação dos asfaltenos.

Morigaki e colaboradores (2010)⁹ otimizaram o processo de extração de sais ASTM D6470 redimensionando as vidrarias do sistema e os tempos de contato dos solventes com a amostra de petróleo. Os resultados do Índice de Salinidade Total evidenciaram que o método otimizado foi reprodutível e mais eficiente na determinação do teor de sais no petróleo pesado, pois a alta viscosidade provocava uma redução na eficiência da extração do sal pela diminuição do contato do óleo com solventes e água.

Sad e colaboradores (2014)³³ estudaram o ponto de fluidez de 80 petróleos brasileiros pesados e intermediários e comprovaram que o ponto de fluidez não pode ser utilizado sozinho para prever o comportamento de uma amostra, visto que o esperado era que petróleos com maior teor de parafinas e °API tivessem pontos de fluidez mais positivos, mas no estudo os pontos de fluidez mais positivos foram para petróleos com altos teores de asfaltenos por conta de sua alta viscosidade que fazia com que parassem de fluir mais rapidamente.

E com a possibilidade da análise das propriedades físico-químicas dos petróleos não convencionais, técnicas quimiométricas associadas a métodos espectrométricos e espectroscópicos têm apresentado vantagens pela possibilidade da criação de perfis, afim de diminuir tempos de análise, volume de amostra (a qual em muitos casos não é recuperável após análise) e quantidade de instrumentos específicos.^{12,34}

3.2.1. Número de acidez total (NAT)

Uma propriedade importante para a etapa do refino é o NAT que é definido como a quantidade de KOH, em miligramas, necessária para neutralizar um grama de amostra. É decorrente da presença dos ácidos orgânicos em óleos crus.³⁵

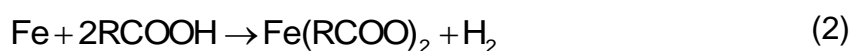
Uma acidez superior a 0,5 mg KOH/g pode levar à corrosão das torres de destilação a uma temperatura entre 220°C e 440°C. Esta corrosão é causada,

particularmente, pelos ácidos naftênicos, no entanto, a sua atividade corrosiva é diretamente influenciada pela presença de enxofre no petróleo.²⁴

3.2.2. Teor de enxofre total

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 variam para cada petróleo.^{23,24}

Um mecanismo aceito para a corrosão por ácidos naftênicos está descrito nas reações a seguir:



A reação (2) mostra a produção de ferro dissolvido no petróleo, sob a forma de naftenato de ferro II, devido ao ataque à tubulação pelos ácidos naftênicos. A tubulação também sofre corrosão de acordo com a reação (3) pelo sulfeto de hidrogênio, porém o sulfeto de ferro produzido precipita no óleo, formando um filme protetor que é depositado sobre a tubulação. Mas na reação (4) o naftenato de ferro II em solução é consumido, o que acaba regenerando a acidez naftênica.³⁶

3.2.3. Viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica é uma propriedade física que descreve a resistência média de um fluido ao movimento.³⁷ O diagrama esquemático da Figura 3.4 representa a variação de velocidade de diferentes “placas de fluido” quando submetidas à uma força tangencial constante. A razão entre a força tangencial e sua área de atuação é denominada tensão de cisalhamento (τ). Esta tensão provoca o deslocamento de camadas de fluido que se movem com diferentes velocidades, a

depender da distância de aplicação da força tangencial. Esta variação de velocidade é denominada gradiente de velocidade ou taxa de cisalhamento (dv/dy).^{37,38} A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é a viscosidade dinâmica (μ) dada pela equação 5 abaixo:

$$\tau = \mu \cdot \frac{dv}{dy} \quad (5)$$

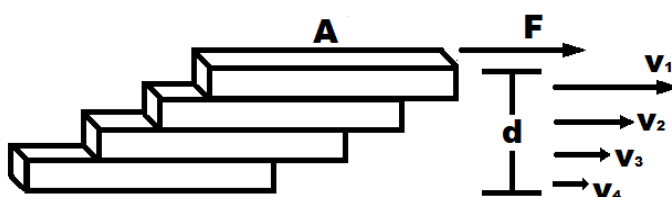


Figura 3.4. Diagrama da representação do experimento das “duas placas”

A tensão de cisalhamento conduz o líquido para perfil de fluxo especial. A velocidade máxima do fluxo se encontra na camada superior, e diminui conforme vai atravessando o corpo de prova até chegar a zero na camada ligada a placa fixa.³⁷ A viscosidade dinâmica é afetada pela composição do sistema (C), temperatura (T), pressão (P), taxa de cisalhamento (dv/dy), tempo (t) e pelo campo elétrico (v, voltagem). A equação 6 representa a viscosidade em função desses parâmetros independentes:³⁸

$$\mu = f(C, T, P, dv/dy, t, v) \quad (6)$$

O conhecimento de seu valor permite a previsão do comportamento de escoamento do óleo, assim como o dimensionamento dos equipamentos e o planejamento das condições relacionadas às atividades de transferência e processamento.^{23,26}

3.2.4. Ponto de Fluidiez

O ponto de fluidez do petróleo é o índice da menor temperatura na qual a amostra flui sob condições especificadas de temperatura.³⁹ Os dados de ponto de fluidez podem ser usados para suplementar outras medidas relacionadas a escoamento de fluidos, e os dados são particularmente úteis para compreender o comportamento do escoamento do petróleo. A partir dele podem ser definidas as condições de transferência em oleodutos, sendo utilizado, assim como a viscosidade, em cálculos de dimensionamento e bombeamento de petróleo.³³

Quando o valor do ponto de fluidez se encontra acima da temperatura ambiente, há um indício da presença elevada de hidrocarbonetos parafínicos de cadeias longas, a não ser que seja um petróleo pesado, o qual pode apresentar esse resultado devido à predominância de asfaltenos e resinas e menores rendimentos de frações mais leves.^{17,33}

3.3. Produtos químicos aplicados ao tratamento de petróleos pesados

Devido à alta viscosidade ser o problema primário nos petróleos pesados, alguns produtos vem sendo aplicados para contorná-lo, como a utilização de redutores de viscosidade e fricção ou diluição com componentes mais leves (solventes ou hidrocarbonetos leves),^{1,2} sendo sempre necessário o acompanhamento da estabilidade dos asfaltenos e das parafinas, visto que o aumento do volume de componentes leves pode ocasionar segregação e coagulação desses grupos, gerando precipitação e entupimento das tubulações.^{13,28,40}

3.3.1. Diluição de petróleos pesados

Apesar dos esforços e novas metodologias, o método da diluição ainda é o mais empregado, sendo também um dos mais antigos – desde a década de 30 – para melhorar a fluidez dos óleos pesados,⁴¹ o qual consiste na adição de solventes

orgânicos ou hidrocarbonetos mais leves formando misturas ou “*blends*” mais leves que o petróleo pesado original.⁴

Tozzi e colaboradores (2015)¹⁷ fizeram *blends* de três petróleos pesados com um petróleo médio, com características bem distintas, afim de observar a mudança nas propriedades físico-químicas. Notaram que – além da minimização dos problemas com acidez e teor de enxofre, visto que o foco era a etapa de refino – o petróleo médio agiu como diluente, no sentido em que na proporção ao qual era adicionado, observou-se redução na viscosidade e elevação da densidade API. Assim, indicando a validade dessa técnica para aplicação na etapa de produção.

Bassane e colaboradores (2016)¹⁵ utilizaram uma amostra de gás condensado 56 °API para diluir quatro amostras de petróleos pesados com densidade API entre 13,7 a 21,6 e observaram que com 32% v/v de condensado adicionado, a viscosidade era reduzida em 98%, mas uma adição de 14% v/v seria a mais provável de ser adotada, pois houve redução de 75% na viscosidade e economicamente isso seria mais viável.

Dehaghani e Badizad (2016)¹⁶ utilizaram heptano, metanol, tolueno, gás condensado e nafta em diferentes concentrações (4, 8 e 12% m/m) para reduzir a viscosidade de duas amostras de petróleos pesados iranianos nas temperaturas de 20 – 40 °C, e observaram que o condensado de gás obteve melhores resultados para a amostra mais pesada, mas os melhores resultados foram para a diluição com tolueno e n-heptano. Além disso, os resultados mostraram que o decaimento da viscosidade se torna menos evidente quanto maior o volume de diluente adicionado, assim como para maiores temperaturas. Indicando a importância da comparação de vários diluentes.

Esses estudos evidenciam as vantagens da técnica, pois ela evita custos elevados associados ao aquecimento das linhas a fim de viabilizar seu transporte, sendo a melhor solução onde há grande e barata quantidade de diluente disponível.^{14,41}

3.3.2. Redutores de viscosidade e fricção com bioprodutos

Dentro dos redutores de viscosidade e fricção são utilizados os depressantes de ponto de fluidez, que agem retardando o agregamento das moléculas de asfalteno, e as soluções contendo polímeros e/ou surfactantes, que diminuem a tensão interfacial entre o solvente com o petróleo e reduzem a fricção nas paredes das tubulações, e dessa forma, melhoram o fluxo.^{1,4} Porém, apresentam as desvantagens do custo dos compostos químicos, além da preocupação ambiental sobre o efeito desses compostos no solo e na água, devido à parte da solução permanecer nas rochas reservatórios durante a extração dos petróleos.^{5,22}

Assim, surgiram as pesquisas com bioprodutos, produtos biodegradáveis, com menor custo, alto poder de capilaridade e mais estáveis a altas temperaturas e teores de sais.^{18,19,22} Em 1926, Beckman estudou o emprego de microorganismos para aumentar a produção de petróleo dando início ao campo de recuperação de óleo microbiologicamente melhorada (*Microbial Enhanced Oil Recovery*, MEOR).⁴² A MEOR pode ser uma técnica *in situ*, ou seja, os microorganismos são adicionados aos reservatórios de petróleo, onde crescem e produzem os bioprodutos que melhoram as propriedades do petróleo, ou *ex situ*, onde os microorganismos são cultivados em um ambiente controlado e apenas os produtos finais são adicionados.¹⁸

ZoBell em 1946 utilizou bactérias para a produção *in situ* de gás carbônico e metano para repressurizar o reservatório afim de mobilizar uma maior quantidade de óleo.⁴³ Em 1982, Wagner e colaboradores utilizaram glicolipídeos para melhorar o método de injeção de água em poços e areias betuminosas.⁴⁴ Cao e colaboradores (2016)²² estudaram as propriedades viscosidade, tensão interfacial e tensão superficial de alguns biopolímeros (quitosana, goma xantana e alginato de sódio, óxido de polietileno e ácido poliacrílico) e os resultados indicaram que poderiam ser utilizados para remediação de contaminação do solo, assim como em técnicas de recuperação de petróleo. Pelos testes, a injeção de água com biopolímeros movimentaria maior quantidade de óleo.

3.3.3. Lignina

Um outro bioproduto que mostrou propriedades interessantes para pesquisas foi a lignina. O nome foi dado pelo botânico A. P. Candolle e é derivado da palavra *lignum* do latim que significa madeira, na qual ela é responsável pela cor escura e de onde é extraída.⁴⁵ É uma macromolécula que consiste em grupos aromáticos e alifáticos com vários anéis fenilpropânicos substituídos, ligados através de diferentes tipos de ligações como do tipo éter ou carbono-carbono.⁴⁶ Estas unidades de fenilpropano originam-se de três precursores alcóolicos aromáticos (monolignóis), os álcoois cumarílicos, coniferílicos e sinapílicos (Figura 3.5).^{45,46} E a proporção de cada uma dessas três unidades diferem entre as espécies de plantas, produzindo diferentes ligninas.⁴⁷

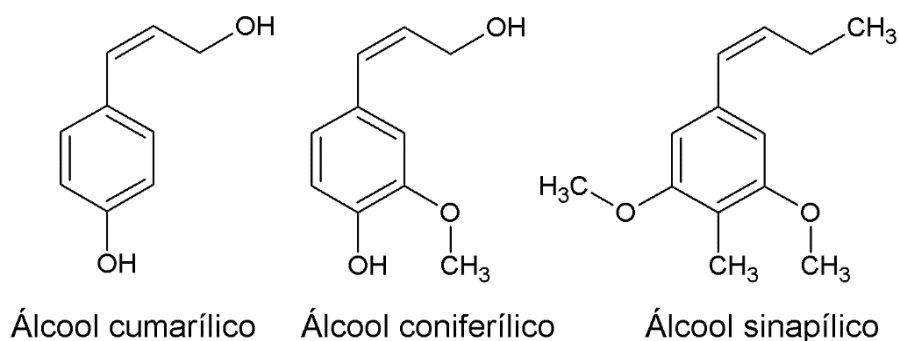


Figura 3.5. Álcool cumarílico, coniferílico e sinapílico, respectivamente

A lignina é obtida como subproduto da indústria de papel e celulose e também sucroalcooleiras, extraída no processo de cozimento das fibras vegetais e queimada para geração de energia.⁴⁸ Porém, estudos recentes apontam que a lignina pode ser utilizada na formação de plásticos, espumas e membranas poliméricas,^{46,47} para obtenção de uma variedade de combustíveis e produtos químicos todos atualmente provenientes do petróleo.⁴⁸ E apesar de a lignina não ser uma molécula anfifílica convencional de surfactante, favorece atividades superficiais. Assim, para indústria petrolífera, mostra-se como um potencial composto a ser utilizado em produtos redutores de viscosidade.^{49,50}

3.3.4. Saponina

Outra classe interessante é das saponinas, obtidas de algumas espécies como a aroeira (*Schinusterebinthifolius*) e a quilaia (*Quillajasaponaria*).⁵¹ São consideradas surfactantes naturais, pois possuem uma mistura complexa de diferentes constituintes anfifílicos (grupos de açúcar e fenólicos) que tem capacidade de formar micelas quando dispersas em água.²¹ Desde 2003, tem sido estudadas quanto a sua interação com o petróleo tanto para a remediação de solos contaminados,^{52,53} quanto para a redução da viscosidade e melhoria da densidade API pela formação de emulsão com água e petróleo.²¹ Um exemplo de saponina é visto na Figura 3.6.

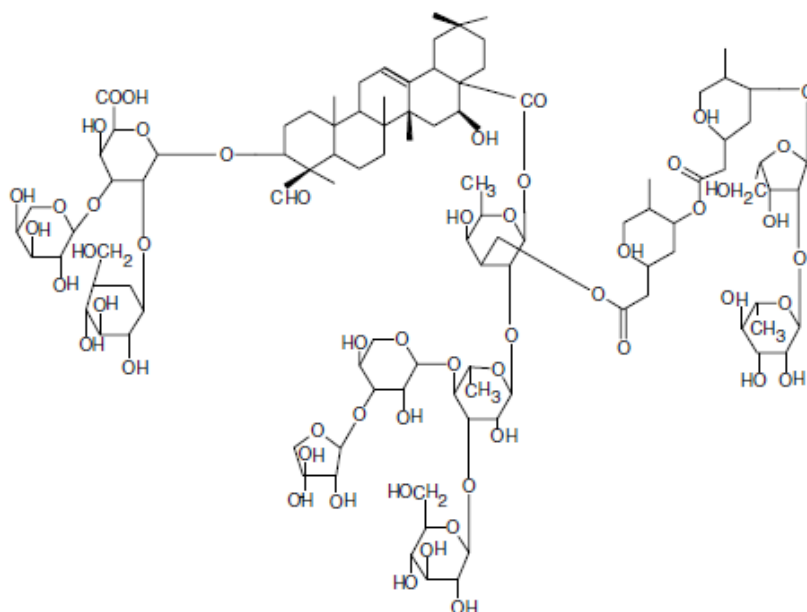


Figura 3.6. Representação estrutural de uma saponina⁵²

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Tratamento das amostras de petróleos

O estudo foi realizado em duas etapas: a primeira constituiu no estudo com lignina *in natura* e, adicionalmente, com lignina modificada e saponina. Para esta etapa foi utilizada uma amostra de petróleo pesado (13,8 °API) previamente caracterizada quanto às propriedades físico químicas (Tabela 5.1), proveniente de um campo *onshore* da Bacia Sedimentar do Espírito Santo, identificada como óleo A. Na segunda etapa, foram avaliadas as propriedades físico-químicas de outro petróleo pesado (°API 16,8), identificado como óleo B, sob diluição com um petróleo leve (°API 56,0) identificado como óleo C.

O procedimento para coleta das amostras de óleos crus foi realizado segundo a norma padrão ASTM D5854.⁵⁴ Antes da etapa de caracterização das amostras, foi feito um processo de separação de água livre por decantação durante o período de 1 hora. Após procedimento de decantação, o teor de água foi determinado por titulação potenciométrica de Karl Fischer (KF) para verificar se estava inferior a 1% (v/v).⁵⁵ Como os óleos encontravam-se com teor de água menor que 1% (v/v), estes foram caracterizados quanto às propriedades físico-químicas: teor de água, densidade a 20°C, número de acidez total, teor de enxofre total, viscosidade dinâmica a 50°C e ponto de fluidez conforme as normas técnicas ASTM e ISO.

4.2. Caracterização das amostras

4.2.1. Teor de água

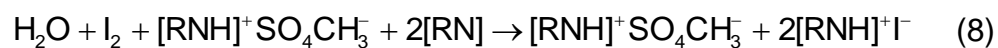
A determinação do teor de água foi realizada por titulação volumétrica segundo a norma ASTM D4377.⁵⁵

A amostra de petróleo foi solubilizada com uma mistura 1:4 de metanol P.A. e xileno P.A. e titulada com reagente de Karl Fischer em um titulador Metrohm, modelo 870 KF Titrino Plus, com eletrodo duplo de platina (Figura 4.1).



Figura 4.1. Titulador Karl Fischer Metrohm (modelo 870 KF titrino plus). Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – LABPETRO/ NCQP (UFES).

As equações 7 e 8 representam como é possível a determinação do teor de água:



Em (7), o metanol (CH_3OH) reage com o dióxido de enxofre (SO_2) e base, representada por RN e que no caso foi o imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$), formando a espécie imidazol-monometil sulfeto ($[\text{RNH}]\text{SO}_3\text{CH}_3$). Essa base atua como agente tamponante e desloca consideravelmente o equilíbrio para direita. Então, em (8), o iodo, I_2 , e a espécie complexa formada reagem com as moléculas de água presentes na amostra.⁵⁶

O xileno não aparece nas equações pois não participa na reação de determinação da água, sendo apenas o promovedor de solubilidade da amostra de petróleo.

4.2.2. Densidade API

A densidade das amostras foi determinada de acordo com a norma ASTM D5002,⁵⁷ utilizando um viscosímetro digital Anton Paar (modelo Stabinger SVM 3000) com limite de detecção de $0,0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.2) que contém uma célula de alta precisão para a determinação da densidade. Sendo utilizados aproximadamente 1 mL da amostra, previamente aquecida na mesma temperatura do teste, a qual é inserida em um tubo de vidro em forma de U que é eletronicamente levado a oscilar em uma frequência própria. O equipamento é calibrado através da medida da frequência do ar e da água. E conforme a densidade da amostra, a frequência de oscilação do tubo se altera, e assim se determina a densidade da amostra através da comparação com a curva de calibração.⁵⁸ A análise foi realizada em duplicata nas temperaturas de 40 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, a densidade API foi calculada segundo as normas ASTM D1250 e ISO 12185.^{59,60} A densidade medida anteriormente nas temperaturas de 40 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$ foi convertida para o seu valor equivalente a 20°C para o cálculo do grau API.⁶¹



Figura 4.2. Viscosímetro Stabinger SVM 3000 fabricado pela Anton Paar. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – LABPETRO/ NCQP (UFES).

4.2.3. Número de Acidez Total

A determinação do NAT foi realizada por titulação potenciométrica segundo a norma ASTM D664.³⁵ Esse método se baseia na reação de neutralização das espécies ácidas presentes no petróleo por uma base com concentração conhecida. A medida é baseada no volume de titulante que provoca uma variação rápida no potencial elétrico próximo do ponto de equivalência.⁶²

Uma porção de 5,0 g da amostra foi dissolvida em uma solução com 50% de tolueno, 49,5% de isopropanol e 0,5% de água ultrapura. Em seguida, a titulação foi realizada com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) em um titulador automático fabricante Metrohm modelo 836 Titrande (Figura 4.3).



Figura 4.3. Titulador automático, modelo 836 Titrande, fabricado pela Metrohm. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – LABPETRO/ NCQP (UFES).

4.2.4. Teor de enxofre total

O teor de enxofre total foi determinado segundo a norma ASTM D4294⁶³ através da espectrometria de fluorescência de raios-X de energia dispersiva em um analisador automático, fabricante HORIBA – modelo SFLA-2800 (Figura 4.4). Foram construídas três curvas de calibração usando padrões de enxofre em óleo mineral da INSTRU-MED com concentrações de 0,005-0,100% (wt%), 0,05-1,00% (wt%) e 0,3-4,0% (wt%). Após a leitura da amostra, o equipamento seleciona automaticamente a curva de calibração de acordo com a amostra analisada, e o teor de enxofre total é determinado.



Figura 4.4. Analisador de enxofre automático fabricante HORIBA modelo SFLA-2800. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – LABPETRO/ NCQP (UFES).

4.2.5. Viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica foi determinada segundo a norma ASTM D4402⁶⁴ em um reômetro rotacional do fabricante Anton Paar (modelo RheolabQC) com um sistema de medição coaxial cilíndrico (Figura 4.5). O teste consistiu na transferência de aproximadamente 25 mL de amostra para um copo medidor. Este copo então foi inserido num sistema térmico fixado a uma cabeça de medição com o eixo cilíndrico

que mede a informação reológica. No total foram realizadas 100 leituras para cada amostra com taxa de cisalhamento variando entre 100 a 600 s^{-1} a uma temperatura fixa de 50°C. A partir dos dados de taxa e tensão de cisalhamento, a viscosidade dinâmica da amostra foi determinada.



Figura 4.5. Reômetro rotacional Anton Paar, modelo RheolabQC. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – LABPETRO/ NCQP (UFES).

4.2.6. Ponto de Fluidiez

O ponto de fluidez foi determinado de acordo com a norma ASTM D5853A³⁹ utilizando um equipamento semiautomático do fabricante PETROTEST, modelo 531/S, com faixa de aplicabilidade de 20 °C a -69 °C (Figura 4.6.a).



Figura 4.6. (a) Equipamento semiautomático do fabricante PETROTEST, modelo 531/S (b) frasco teste para análise de ponto de fluidez. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – LABPETRO/ NCQP (UFES).

Nesta norma, a amostra é aquecida a 50 °C por 20 minutos e homogeneizada manualmente por aproximadamente 2 minutos. Em seguida, ela é transferida para o frasco teste (Figura 4.6.b) até a marca nele indicada, tomando o máximo cuidado possível para não sujar as bordas do frasco, a fim de facilitar a leitura do ponto de fluidez pelo operador.

O frasco de teste contendo a amostra isenta de bolhas é fechado com a rolha suportando o termômetro de baixa fluidez, o qual tem a posição ajustada de modo a ficar no centro do frasco com o bulbo imerso 3 mm abaixo da superfície da amostra.

O sistema montado (frasco de teste contendo a amostra fechado com a rolha e o termômetro) é 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. O fim do repouso é quebrado colocando o frasco em banho-maria à 45°C por 15 minutos, então o conjunto rolha e termômetro é retirado e a amostra é cuidadosamente homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro. Após, o sistema é novamente fechado e o ensaio de ponto de fluidez iniciado.

A amostra é, então, submetida a um resfriamento controlado e examinada em intervalos de 3 em 3 °C para verificar as características do escoamento da mesma no interior do tubo. A menor temperatura na qual for observada movimentação do fluido é reportada como o ponto de fluidez.

4.2.7. Análise de SARA

Para as amostras de petróleo pesado, o teor de asfaltenos foi determinado seguindo a norma ASTM D6560.⁶⁵ Uma porção de teste do óleo foi misturada com n-heptano e aquecida até fervura por 60 (±5) minutos sob refluxo. Em seguida, os asfaltenos precipitados, juntamente com ceras, ficaram em repouso no escuro por 150 minutos. Após esse tempo, foram coletados no papel de filtro e as ceras foram removidas por lavagem com n-heptano no extrator. Os asfaltenos foram dissolvidos em tolueno a quente e em seguida o solvente foi evaporado por rotaevaporador. O

asfalteno foi submetido a aquecimento em estufa a 120 °C até atingir massa constante e pesado.

Para a amostra de petróleo leve (devido aos baixos teores de asfaltenos) e os maltenos obtidos dos petróleos pesados (saturados, aromáticos e resinas) foi feita a análise por cromatografia líquida em coluna em conformidade com a norma ASTM D2549.⁶⁶

4.3. Preparo das soluções de ligninas e saponina

4.3.1. Lignina

A lignina *in natura* (LIG), resultante do processo de produção de papel e celulose. O processo esquemático para a preparação das soluções pode ser visto abaixo na Figura 4.7.

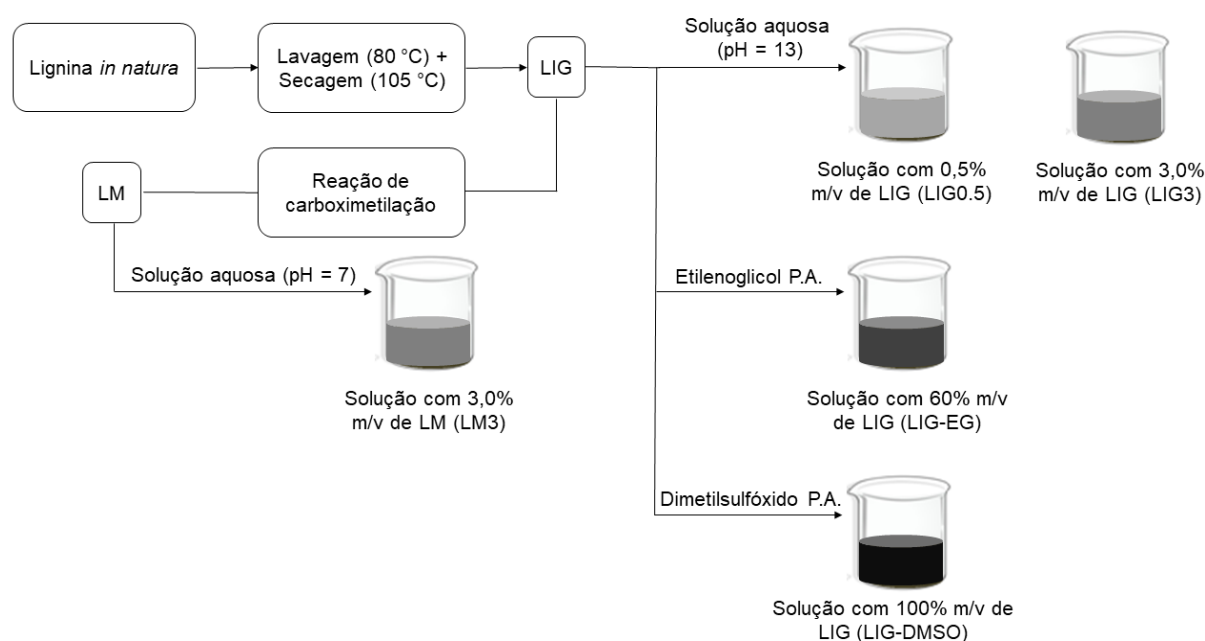


Figura 4.7. Esquema de preparação das soluções com lignina

Conforme o esquema, a lignina *in natura* foi lavada com água a 80 °C para remoção de resíduos de gordura e açúcares. A suspensão foi filtrada e a lignina seca numa estufa a 105 °C. Após esse procedimento, a lignina foi submetida a uma reação de carboximetilação em duas etapas: uma reação com hidróxido de sódio (NaOH), formando o álcali de lignina (sal), que em seguida, reage com ácido monocloroacético sob condições controladas (Figura 4.8).⁶⁷ O produto dessa reação foi denominado lignina modificada (LM).

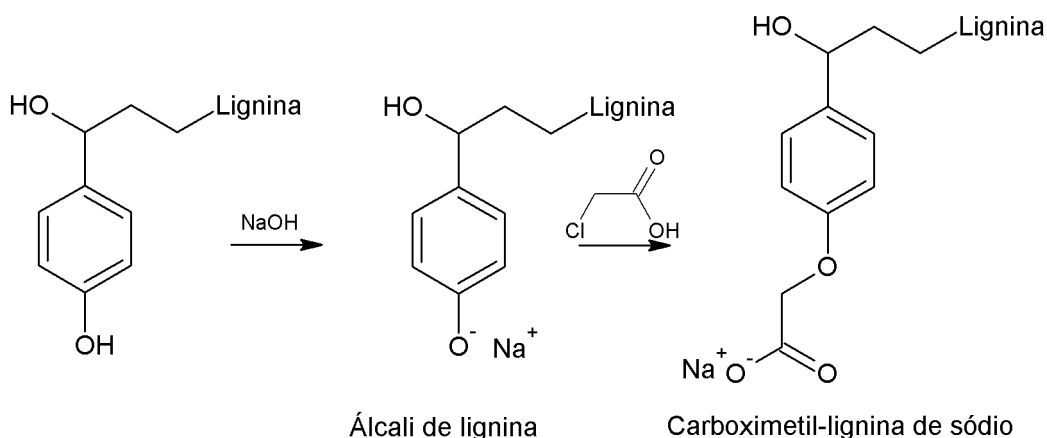


Figura 4.8. Reação de carboximetilação da lignina

A partir da LIG foram preparadas quatro soluções em concentrações e solventes diferentes: a primeira foi uma solução aquosa alcalina na concentração de 0,5% m/v, denominada LIG0.5, a segunda uma solução aquosa alcalina saturada de LIG (concentração de 3% m/v), denominada LIG3, a terceira (denominada LIG-EG) uma solução saturada de LIG em etilenoglicol P.A. (concentração de 60% m/v) e a quarta (denominada LIG-DMSO) uma solução saturada de LIG em dimetilsulfóxido (DMSO) P.A (concentração de 100% m/v). E com a LM foi preparada uma solução aquosa em concentração 3% m/v, denominada LM3, porém não mais foi necessária basificar a água por esta apresentar solubilidade em água em pH neutro.

4.3.2. Saponina

Foi usado também o produto natural saponina extraído das cascas e folhas da planta aroeira (*Schinus terebinthifolius*) preparado no Núcleo de Competências em Química do Petróleo – NCPQ/Labpetro. O procedimento da extração foi esquematizado na Figura 4.9.

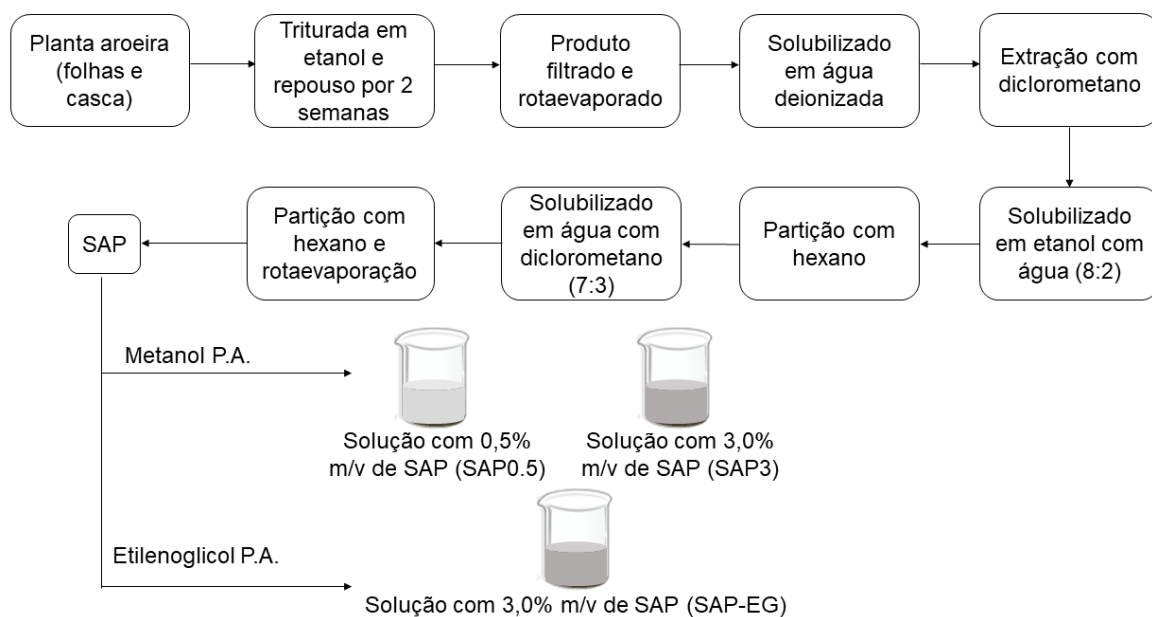


Figura 4.9. Esquema para obtenção das soluções de saponina

A planta aroeira foi triturada com etanol e deixada de repouso por duas semanas para extração. Após esse período, a mistura foi filtrada e rotaevaporada para recuperação do álcool etílico. O produto de aroeira foi, então, misturado com água e transferido para um funil de separação para realização de uma segunda extração com diclorometano. O extrato bruto da segunda extração foi solubilizado em etanol e água na proporção de 8:2 e transferido para um funil de decantação, onde foi realizada uma partição com hexano. Depois de uma nova rotaevaporação, o extrato obtido foi misturado com água e diclorometano na proporção de 7:3, e novamente realizou-se a partição. Por fim, o extrato passou por uma terceira rotaevaporação e obteve-se o produto denominado saponina (SAP).

Com a SAP foram preparadas três soluções: duas amostras foram dissolvidas em metanol P.A. resultando em soluções nas concentrações de 0,5 (denominada SAP0.5) e 3% m/v (denominada SAP3) e uma dissolvida em etilenoglicol P.A. também na concentração de 3% m/v (denominada SAP3-EG).

4.4. Preparo e análise das amostras do Petróleo A com soluções de produtos naturais

Com o óleo A tratado e caracterizado e as oito soluções de LIG, LM e SAP preparadas, conforme tópicos anteriores, alíquotas fixas de 50 mL de petróleo foram separadas em recipientes distintos e em cada uma das alíquotas adicionou-se 1% de uma das soluções e homogeneizou-se mecanicamente os sistemas por trinta segundos a 5000 rpm em um agitador mecânico (fabricante Polytron, modelo PT 10-35 GT com haste PT-DA 30/2). O quadro final é de oito amostras resultantes. Então, as oito amostras foram submetidas às análises de NAT, viscosidade dinâmica e ponto de fluidez.

4.5. Diluição e caracterização do Petróleo Pesado B pela adição do Petróleo Leve C

Os óleos B e C foram caracterizados e, então, foram pesadas seis amostras com 50 gramas de petróleo B e adicionadas diferentes quantidades de óleo leve C de 1, 10, 20, 30, 40 e 50 % v/v. Em seguida, para a homogeneização das misturas foi utilizada agitação mecânica a 5000 rpm por 30 segundos (fabricante Polytron, modelo PT 10-35 GT com haste PT-DA 30/2). Após o preparo, foram feitas análises de viscosidade dinâmica, NAT, densidade API, teor de enxofre e ponto de fluidez.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos petróleos

A caracterização físico-química dos Óleos A, B e C foi realizada em conformidade com as normas técnicas citadas. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.1, com o desvio padrão (em parênteses).

Tabela 5.1. Caracterização físico-química dos Óleos A, B e C com desvio padrão (entre parênteses)

Propriedades	Norma	A	B	C
Teor de água (%v/v)	ASTM D4377	0,76 (0,040)	0,05 (0,002)	0,30 (0,004)
Densidade a 20 °C (g.cm ⁻³)	ASTM D5002	0,97 (0,003)	0,95 (0,002)	0,75 (0,001)
Densidade API (°API)	ASTM D1250 e ISO 12185	13,7 (0,5)	16,8 (0,5)	56,0 (0,5)
NAT (mg KOH/g)	ASTM D664	1,18 (0,030)	3,35 (0,020)	0,10 (0,001)
Teor de enxofre total (%m/m)	ASTM D4294	0,35 (0,002)	0,60 (0,004)	0,004 (1,1E-4)
Viscosidade a 50 °C (Pa·s)	ASTM D4402	1,29 (0,050)	0,46 (0,004)	0,001 (1,5E-5)
Ponto de Fluidez (°C)	ASTM D5853A	9 (3)	- 18 (3)	3 (3)
Saturados (%m/m)	ASTM D6560 e ASTM D2549	33,0	45,0	83,3
Aromáticos (%m/m)		27,5	31,0	10,2
Resinas (%m/m)		32,0	22,0	6,50
Asfaltenos (%m/m)		7,50	2,10	

Quanto ao teor de água, os resultados mostram que o teor de água nos óleos foi inferior a 1% (v/v) para todos os óleos (0,76%, 0,05 e 0,30 para os Óleos A, B e C, respectivamente).

Valores como da densidade API e viscosidade mostram como são notáveis as diferenças entre a classe dos óleos pesados A e B e a do óleo leve C, e por isso exigem processamento diferenciado, sendo que o SARA ratifica essa observação, pois quanto maior a proporção dos constituintes polares, resinas e asfaltenos, mais densos e viscosos são os petróleos.²⁸

Observando os valores para ponto de fluidez (PF) é possível perceber que petróleos pesados podem apresentar comportamentos diferentes, como o Óleo A que apresentou PF positivo, 9 °C, enquanto que B apresentou PF negativo, -18 °C. Esses resultados tão distintos dentro da mesma classe são explicados pela composição dos petróleos. Segundo Tozzi e colaboradores (2015)¹⁴ o comportamento semi-sólido para petróleos pesados será determinado principalmente pela interação das espécies polares, então quanto maior a sua proporção, o PF tende a ser mais positivo. Porém, a quantidade de aromáticos também deve ser levada em conta, pois sua interação com os asfaltenos retarda o efeito que esse grupo tem sob o PF. Assim, quanto maior o percentual de aromáticos, o PF tende a ser mais negativo. No caso do estudo, isso é o que se observa. O petróleo A apresenta maior percentual de polares do que o petróleo B, 39,5% e 24,0% respectivamente, e menor percentual de aromáticos, 27,5% e 31,0% respectivamente. Além disso, observa-se a falta de correlação que essa propriedade apresenta com a viscosidade, quando se inclui na análise o valor de PF para o óleo leve e parafínico C com PF 3°C. Isso ressalta a importância da análise do PF ao se fazer estudos de escoamento de petróleos.

Para a indústria do petróleo, um óleo ácido é aquele que apresenta NAT superior a 0,5 mg KOH/g. Assim, os óleos pesados A e B são considerados ácidos com NAT de 1,18 e 3,35 mg KOH/g, respectivamente, enquanto que o Óleo C que apresentou baixa acidez com NAT em torno de 0,10 mg KOH/g não é considerado ácido. Esses altos valores de NAT podem estar relacionados não só à quantidade de ácidos orgânicos, mas também ao teor de enxofre que esses petróleos apresentam (0,35 e 0,60 %m/m, respectivamente).³⁶ Sendo que a maior proporção de polares

tem relação direta com os valores de NAT e de enxofre total serem superiores aos valores para o Óleo C.²⁶

5.2. Análises de ponto de fluidez, NAT e viscosidade dinâmica das amostras do Óleo A com as soluções de lignina e saponina

A seguir, na Tabela 5.2, podem ser vistos os resultados de ponto de fluidez do Óleo A *in natura* e com as soluções de lignina (LIG0.5, LIG3, LIG-EG, LIG-DMSO e LM3) e saponina (SAP0.5, SAP3 e SAP3-EG) adicionadas.

Tabela 5.2. Resultados de ponto de fluidez (°C) das amostras preparadas com lignina e saponina

Amostras	PF (°C)
"A" <i>in natura</i>	9
LIG0.5	12
LIG3	12
LIG-EG	9
LIG-DMSO	12
LM3	9
SAP0.5	12
SAP3	9
SAP3-EG	9

Como o desvio para as medidas de ponto de fluidez é de 3 °C, de acordo com o método ASTM D5853, os resultados da Tabela 5.2 mostram que nenhuma das soluções foi capaz de alterar significativamente o ponto de fluidez do Óleo A.

Mas para a viscosidade e NAT a adição das soluções provocou uma alteração discreta. Porém, nem sempre a alteração foi positiva como evidenciado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Resultados de NAT e viscosidade dinâmica das amostras preparadas com lignina e saponina

Amostras	Visc. a 50°C (Pa.s)	redução da viscosidade (%)	NAT (mg KOH/g)	redução do NAT (%)
"A" <i>in natura</i>	1,29 (0,050)	-	1,18	-
LIG0.5	1,20 (0,132)	7,38	1,17	0,91
LIG3	1,34 (0,086)	-4,10	1,32	-12,0
LIG-EG	1,61 (0,559)	-24,0	1,65	-39,9
LIG-DMSO	1,37 (0,074)	-6,31	2,3	-94,0
LM3	1,29 (0,086)	0,00	1,2	0,91
SAP0.5	1,36 (0,10)	-5,02	1,1	8,63
SAP3	1,28 (0,049)	1,13	1,05	11,1
SAP3-EG	1,26 (0,092)	2,73	1,1	7,74

Como é possível observar na Tabela 5.3, apenas as soluções LIG0.5, SAP3 e SAP-3EG foram capazes de reduzir a viscosidade. Destaca-se que o maior percentual de redução da viscosidade foi de 7,38%, referente à LIG0.5, o qual reduziu de 1,29 para 1,20 Pa.s. Enquanto que para o NAT apenas as soluções LIG0.5, SAP0.5, SAP3 e SAP-3EG foram capazes de reduzir a acidez. E o maior percentual foi de 11,1%, referente à SAP3, reduzindo a acidez de 1,18 para 1,05 mg KOH/g.

5.3. Reologia das amostras do Óleo A com adição das soluções de bioprodutos

Na Figura 5.1 estão apresentadas as curvas de fluxo das cinco misturas de Óleo A com ligninas (LIG0.5, LIG3, LIG-EG, LIG-DMSO e LM3), no qual é possível observar que todas apresentam comportamento de fluido pseudoplástico, pois a viscosidade reduz em função do aumento da tensão e taxa de cisalhamento.³⁸ Sendo que para o gráfico de LIG-EG observa-se ainda uma instabilidade nas curvas o que poderia indicar que a adição de 1% de lignina *in natura* em etilenoglicol iniciou

um processo de instabilidade no equilíbrio da composição do Óleo A, porém a mistura se manteve homogênea sem separação de fases durante todo período de estudo.

O mesmo comportamento de fluido pseudoplástico é visto na Figura 5.2, onde são apresentadas as curvas de fluxo para as três soluções de saponina (SAP0.5, SAP3 e SAP3-EG), porém não se observam instabilidade significativa em nenhuma das curvas.

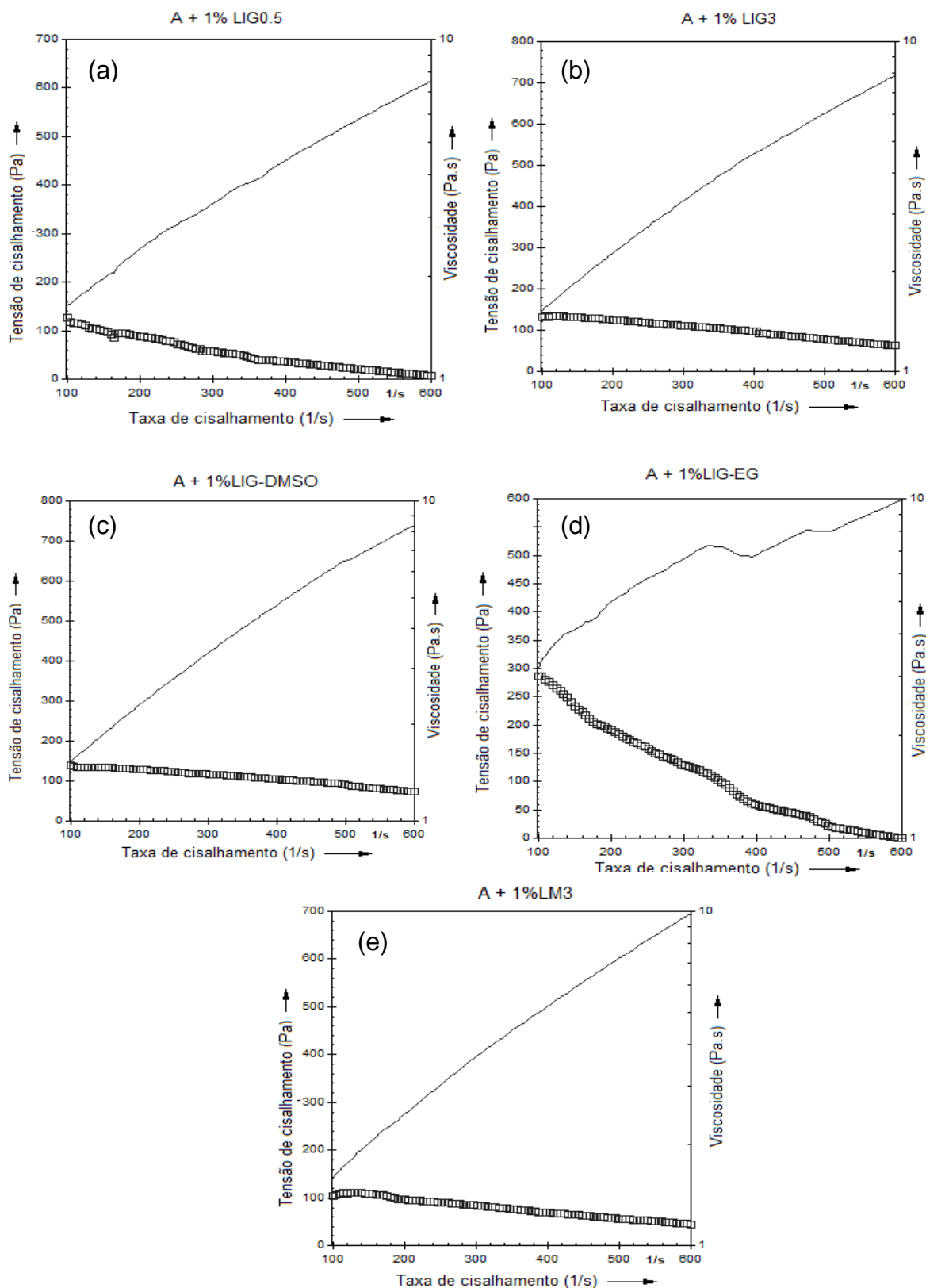


Figura 5.1. Curvas de fluxo (—) Tensão de cisalhamento (Pa) e (□) Viscosidade (Pa·s) vs Taxa de Cisalhamento (1/s) para as amostras com adição das soluções de ligninas (a) Óleo A + 1% LIG0.5, (b) Óleo A + 1% LIG3, (c) Óleo A + 1% LIG-EG, (d) Óleo A + 1% LIG-DMSO e (e) Óleo A + 1% LM3.

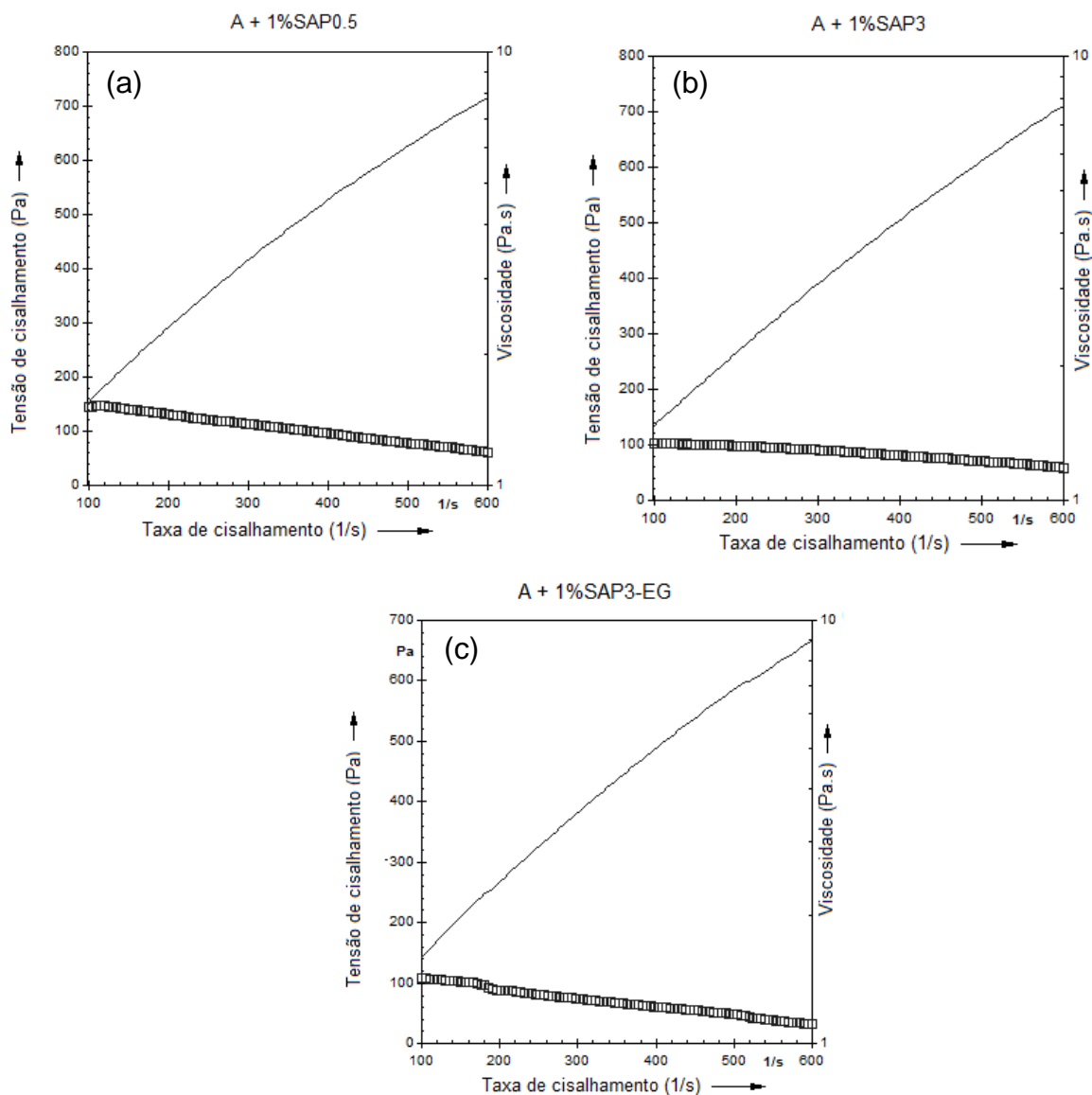


Figura 5.2. Curvas de fluxo (—) Tensão de cisalhamento (Pa) e (□) Viscosidade (Pa·s) vs Taxa de Cisalhamento (1/s) para as amostras com adição de saponina (a) Óleo A + 1% SAP0.5, (b) Óleo A + 1% SAP3 e (c) Óleo A + 1% SAP3-EG.

5.4. Análises de ponto de fluidez, viscosidade dinâmica, teor de enxofre total, NAT e densidade API das misturas dos Óleos B e C

Nas tabelas 5.4 e 5.5 podem ser vistos os resultados para os parâmetros analisados referentes ao petróleo B e C *in natura* e com diluição de 1%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% v/v.

Tabela 5.4. Valores de ponto de fluidez, viscosidade dinâmica a 50 °C, teor de enxofre total, número de acidez total e densidade API das misturas, respectivamente

Amostras	PF (°C)	Visc. (Pa.s)	S total (% m/m)	NAT (mgKOH/g)	Densidade API (°API)
"B" <i>in natura</i>	-18	0,458	0,6012	3,35	16,8
"C" <i>in natura</i>	3	0,001	0,004	0,10	56,0
1%C	-15	0,352	0,5819	3,14	17,0
10%C	-15	0,113	0,5462	2,98	17,2
20%C	-30	0,037	0,4873	2,60	19,4
30%C	-24	0,014	0,4512	2,34	21,8
40%C	-24	0,002	0,3898	2,02	24,1
50%C	-15	0,002	0,3442	1,73	26,6

Tabela 5.5. Percentual de redução da viscosidade dinâmica a 50 °C, teor de enxofre total, número de acidez total e densidade API das misturas, respectivamente

Amostras	red. visc. %	red. NAT %	red. S total %	red. dens. API %
1%C	23	6	3	0,3
10%C	75	11	9	0,4
20%C	92	22	19	1,9
30%C	97	30	25	3,4
40%C	99,5	40	35	4,9
50%C	99,6	48	4	6,4

Como o desvio para as medidas de ponto de fluidez foi de 3 °C, de acordo com o método ASTM D5853, os resultados mostram que as amostras em que o Óleo B foi diluído com 20, 30 e 40% de Óleo C reduziram o ponto de fluidez. Sendo que a

diluição com 20% foi a que obteve maior decaimento de temperatura, 12 °C. Também é interessante notar que após 20%, o decaimento foi menor para 30 e 40% de diluição, 6°C, e após isso com 50% de óleo leve C adicionado, o valor do ponto de fluidez volta a ser equivalente ao valor inicial para o Óleo B. Ou seja, a partir de 20% de óleo leve adicionado não é proveitosa adição de uma maior quantidade do Óleo C para a redução do ponto de fluidez.

Já para as propriedades viscosidade dinâmica, teor de enxofre total, número de acidez total e densidade API quanto maior a quantidade de Óleo C adicionado, maior foi a redução nos valores das propriedades. Com 50% de petróleo leve adicionado, a viscosidade da mistura (0,002 Pa·s) tornou-se muito próxima à viscosidade do Óleo C *in natura* (0,001 Pa·s), uma redução de 99,6%.

Para o NAT e teor de enxofre total com 50% de Óleo C, a redução foi de 48% e 43%, respectivamente. A redução no NAT é extremamente importante para a indústria, pois a diluição com outros óleos é o único método utilizado para enquadramento dessa propriedade, o qual deve estar abaixo de 0,5 mg KOH/g para que não ocorram problemas de corrosão.²⁴ Assim, os resultados de redução no NAT são interessantes, porém ainda permaneceram acima do limite da indústria.

Destaca-se ainda que a partir de 30% de Óleo C adicionado a densidade API da mistura ficou acima de 20 °API passando para a faixa de classificação de óleo médio. Entretanto, apesar da contínua adição de óleo leve ao óleo pesado ter provocado melhoria nas propriedades, pode-se inferir que o ponto ótimo seria em 20%, pois o percentual de redução da viscosidade foi de 92% da viscosidade do Óleo B, acima desse ponto a taxa de redução se torna mais discreta, o menor ponto de fluidez (-30 °C) dentre as amostras e uma redução de 22% para o NAT, 19% para o teor de enxofre total, elevando a densidade para 19,4 °API.

5.5. Reologia das diluições do Óleo B com Óleo C

Na Figura 5.3 são apresentadas as curvas de fluxo das seis diluições do óleo B com volumes de 1 a 50% de Óleo C (designados 1%C, 10%C, 20%C, 30%C, 40%C e 50%C), na qual é possível observar que até o volume de 20% de volume adicionado o comportamento de fluido newtoniano se mantém. A partir desse ponto já se observa na curva de 30%C que se perde o caráter linear das curvas de viscosidade e tensão de cisalhamento, o que poderia indicar que o equilíbrio composicional do Óleo B foi perdido, porém a amostra se manteve homogênea durante todo período de estudo.

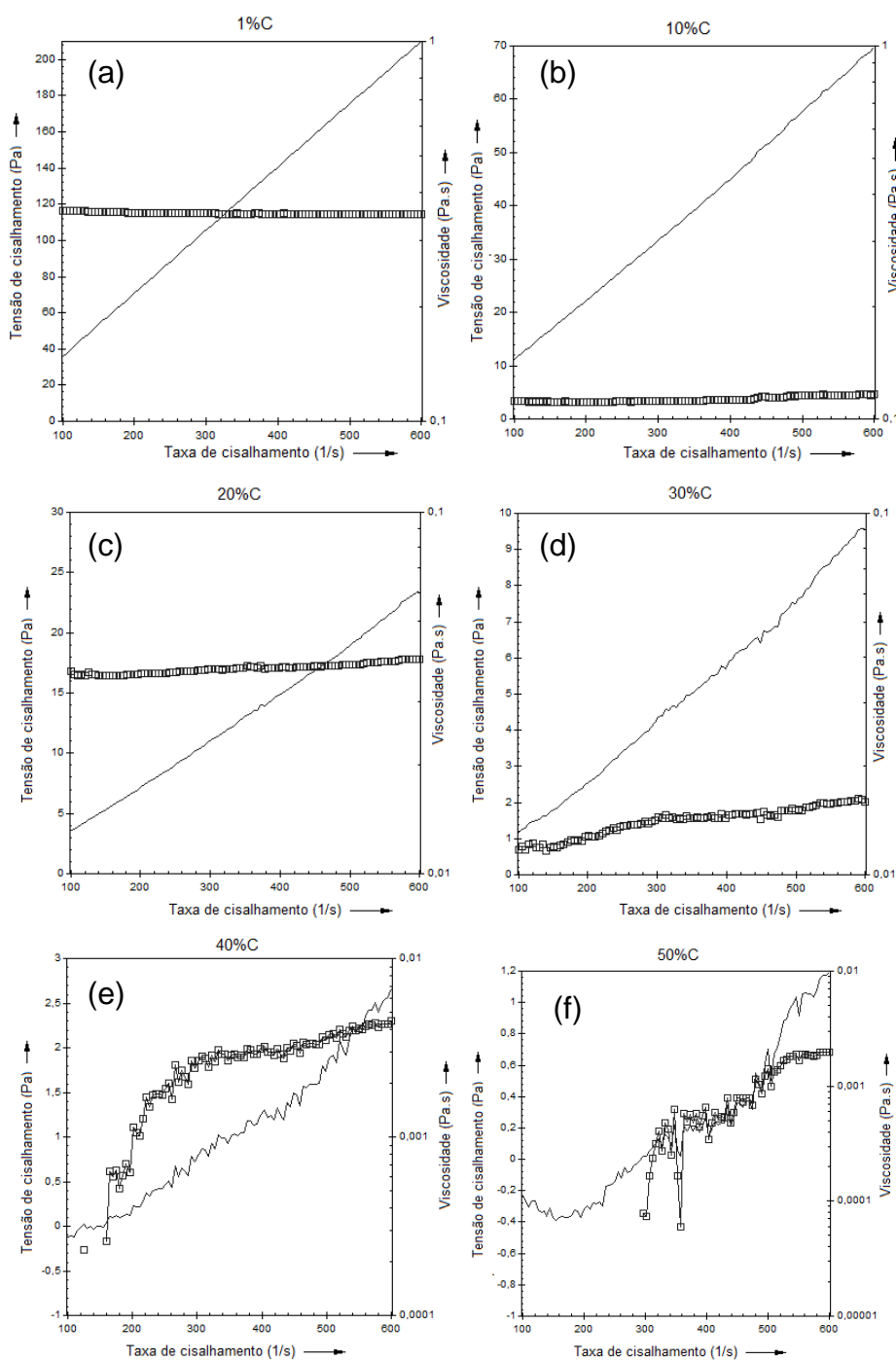


Figura 5.3. Curvas de fluxo (—) Tensão de cisalhamento (Pa) e (□) Viscosidade (Pa·s) vs Taxa de Cisalhamento (1/s) para as misturas do Óleo B com volume de (a) 1%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40% e (f) 50% de Óleo C adicionado

Essa homogeneidade está relacionada ao SAP dos petróleos. Segundo Gateau e colaboradores (2004)⁴⁰ apesar de os saturados diminuïrem a solubilidade dos asfaltenos, podendo levá-los a precipitar, quando a proporção de grupos

aromáticos é significativa o equilíbrio se mantém. Porém, se calcularmos o Índice de Instabilidade Coloidal (IIC) que considera a estabilidade dos asfaltenos de acordo com a proporção, em porcentagem, do SARA – e que é definido como (equação 6) a razão entre a proporção dos asfaltenos somado à dos componentes que desfavorecem a estabilidade (saturados) pela soma da proporção dos componentes que favorecem a estabilidade (resinas e aromáticos) – nenhuma das misturas deveria ter se mantido homogênea.

$$IIC = \frac{\%Asfaltenos + \%Saturados}{\%Resinas + \%Aromáticos} \quad (6)$$

Conforme as evidências experimentais de Asomaning (2003)⁶⁸ amostras com IIC > 0,9 seriam instáveis, e como é possível observar na Tabela 5.6 abaixo todos IIC estão acima de 0,9. Assim, estudos adicionais podem ser feitos para a determinação do ponto em que os asfaltenos começam a precipitar, quais são as características químicas dos componentes do SARA que possibilitam essa homogeneidade das amostras mesmo com o IIC desfavorável e o desenvolvimento de um cálculo de predição mais preciso.

Tabela 5.6. Resultados das proporções do SARA (%) e dos Índices de Instabilidade Coloidal das amostras com 1 - 50% de óleo C adicionado

	% Saturados	% Aromáticos	% Resinas	% Asfaltenos	IIC
1% C	0,45	0,31	0,22	0,02	0,90
10% C	0,49	0,29	0,20	0,02	1,04
20% C	0,53	0,27	0,18	0,02	1,22
30% C	0,56	0,25	0,15	0,01	1,44
40% C	0,60	0,23	0,13	0,01	1,71
50% C	0,64	0,21	0,11	0,01	2,06

6. CONCLUSÕES

A caracterização dos petróleos A, B e C proporciona comparações interessantes, quando se observa as grandes distinções que há entre a classe de óleos leves, representada pelo Óleo C, e a classe dos óleos pesados, A e B, quanto aos valores de densidade e viscosidade, tornando clara a ideia do porquê, em muitos casos, o processamento de petróleos pesados é problemático em comparação com os petróleos leves.

Observando a propriedade ponto de fluidez (PF) fica clara sua importância, visto petróleos pesados poderem apresentar resultados tão distintos como o Óleo A que apresenta PF positivo, 12 °C, enquanto que B apresenta PF negativo, -18 °C, além de ser possível perceber a importância em ser utilizada essa propriedade junto a viscosidade no estudo do escoamento do fluido, pois observa-se que o Óleo C apresenta baixa viscosidade e densidade, porém para de fluir a uma temperatura de 3 °C.

Quanto à acidez, foi possível observar como a natureza do petróleo está relacionada a essa propriedade, os óleos pesados A e B apresentaram valores superiores de NAT em relação ao valor para o óleo leve C (1,18, 3,35 e 0,10, respectivamente), assim como para os teores de enxofre total (0,348, 0,601 e 0,004, respectivamente).

Os resultados para as propriedades físico-químicas das misturas entre o Óleo B e C indicam que há um ponto ótimo de adição de um petróleo leve em um pesado, no caso 20%, pois acima desse valor não há melhorias significativas na viscosidade, pois essa já obteve redução de 92% da viscosidade do petróleo B pesado, assim como a partir desse ponto a influência no ponto de fluidez passa a ser desvantajosa, além de o escoamento passar a ter caráter turbulento.

Comparando os resultados obtidos para a redução da viscosidade e da acidez entre as amostras com produtos naturais, observa-se que a redução máxima ficou em torno de 10% para os dois parâmetros. Além de não exercer influência no ponto de fluidez do petróleo para nenhum dos produtos. Logo, apesar de serem pesquisas interessantes no ponto de vista ambiental, dado que a lignina e saponina são produtos biodegradáveis, os resultados não indicam melhorias significativas para a

utilização deles como produtos para o tratamento e valorização de petróleos pesados, principalmente se compararmos os resultados com a técnica de diluição de petróleo pesado com petróleo leve. Pois o petróleo C não só diminuiu drasticamente o valor de viscosidade do petróleo pesado B, 92%, com apenas 20% de volume adicionado, como também provocou decaimento de 22% no valor de NAT, 19% no teor de enxofre total e elevou a densidade a 19,4 °API. Porém, talvez podendo ser aplicáveis na área da exploração do petróleo, em que o volume de produto adicionado será bem acima de 1%.

Logo, o estudo de propriedades físico-químicas que é obrigatório na indústria, se mostrou também eficaz em avaliar se os métodos de melhoramento dos petróleos pesados seriam vantajosos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTÍNEZ-PALOU, R.; MOSQUEIRA, M. DE L.; ZAPATA-RENDÓN, B.; MAR-JUÁREZ, E.; BERNAL-HUICOCHEA, C.; DE LA CRUZ CLAVEL-LÓPEZ, J.; & ABURTO, J. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *J. Pet. Sci. Eng.* **75**, 274–282, 2011.
2. HART, A. A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* **4**, 327–336, 2014.
3. 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 and Fuels* **27**, 6560–6566, 2013.
4. SANTOS, R. G.; LOH, W.; BANNWART, A. C.; & TREVISAN, O. V. an Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. *Brazilian J. Chem. Eng.* **31**, 571–590, 2014.
5. GUO, K.; LI, H.; & YU, Z. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. *Fuel* **185**, 886–902, 2016.
6. ANP. Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural. Novembro de 2017. Rio de Janeiro:, 2017.
7. ARCINIEGAS, L. M.; & BABADAGLI, T. Asphaltene precipitation, flocculation and deposition during solvent injection at elevated temperatures for heavy oil recovery. *Fuel* **124**, 202–211, 2014.
8. CARNEIRO, G. F.; SILVA, R. C.; BARBOSA, L. L.; FREITAS, J. C. C.; SAD, C. M. S.; TOSE, L. V.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W.; DE CASTRO, E. V. R.; NETO, A. C.; & LACERDA, V. Characterisation and selection of demulsifiers for water-in-crude oil emulsions using low-field ¹H NMR and ESI-FT-ICR MS. *Fuel* **140**, 762–769, 2015.
9. MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. S.; FILGUEIRAS, P. R.; & CASTRO, E. V. R. Artigo. *Quim. Nova* **33**, 607–612, 2010.
10. VIEIRA, L. V.; RAINHA, K. P.; DE CASTRO, E. V. R.; FILGUEIRAS, P. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; & BRANDÃO, G. P. Exploratory data analysis using API gravity and V and Ni contents to determine the origins of crude oil samples from petroleum fields in the Espírito Santo Basin (Brazil). *Microchem. J.* **124**, 26–30, 2016.
11. BARROS, E. V.; DIAS, H. P.; GOMES, A. O.; RODRIGUES, R. R. T.; MOURA, R. R.; SAD, C. M. S.; FREITAS, J. C. C.; NETO, A. C.; AQUIJE, G. M. F. V.; & ROMÃO, W. Study of degradation of acid crude oil by high resolution analytical techniques. *J. Pet. Sci. Eng.* **154**, 194–203, 2017.
12. STRATIEV, D.; SHISHKOVA, I.; NEDELICHEV, A.; KIRILOV, K.; NIKOLAYCHUK, E.; IVANOV, A.; SHARAFUTDINOV, I.; VELI, A.; MITKOVA, M.; TSANEVA, T.; PETKOVA, N.; SHARPE, R.; YORDANOV, D.; BELCHEV, Z.; NENOV, S.; RUDNEV, N.; ATANASSOVA, V.; SOTIROVA, E.; SOTIROV, S.; & ATANASSOV, K. Investigation of Relationships between

- Petroleum Properties and Their Impact on Crude Oil Compatibility. *Energy and Fuels* **29**, 7836–7854, 2015.
13. SPEIGHT, J. G. Petroleum asphaltenes - Part 2: The effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining processes. *Oil Gas Sci. Technol.* **59**, 479–488, 2004.
 14. SHIGEMOTO, N.;AL-MAAMARI, R. S.;JIBRIL, B. Y.;& HIRAYAMA, A. A study of the effect of gas condensate on the viscosity and storage stability of Omani heavy crude oil. *Energy and Fuels* **20**, 2504–2508, 2006.
 15. BASSANE, J. F. P.;SAD, C. M. S.;NETO, D. M. C.;SANTOS, F. D.;SILVA, M.;TOZZI, F. C.;FILGUEIRAS, P. R.;DE CASTRO, E. V. R.;ROMÃO, W.;SANTOS, M. F. P.;DA SILVA, J. O. R.;& LACERDA, V. Study of the effect of temperature and gas condensate addition on the viscosity of heavy oils. *J. Pet. Sci. Eng.* **142**, 163–169, 2016.
 16. DEHAGHANI, A. H. S.;& BADIZAD, M. H. Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha. *Petroleum* **2**, 415–424, 2016.
 17. TOZZI, F. C.;SAD, C. M. S.;BASSANE, J. F. P.;DOS SANTOS, F. D.;SILVA, M.;FILGUEIRAS, P. R.;DIAS, H. P.;ROMÃO, W.;DE CASTRO, E. V. R.;& LACERDA, V. Improving the physicochemical properties of Brazilian onshore and offshore crude oils using the production of blends. *Fuel* **159**, 607–613, 2015.
 18. BACHMANN, R. T.;JOHNSON, A. C.;& EDYVEAN, R. G. J. Biotechnology in the petroleum industry: An overview. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **86**, 225–237, 2014.
 19. BRITO, G. F.;AGRAWAL, P.;ARAÚJO, E. M.;& MÉLO, T. J. A. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **6**, 127–139, 2011.
 20. PATEL, J.;BORGHAIN, S.;KUMAR, M.;RANGARAJAN, V.;SOMASUNDARAN, P.;& SEN, R. Recent developments in microbial enhanced oil recovery. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **52**, 1539–1558, 2015.
 21. HAJIMOHAMMADI, R.;HOSSEINI, M.;AMANI, H.;& NAJAFPOUR, G. D. Production of Saponin Biosurfactant from *Glycyrrhiza glabra* as an Agent for Upgrading Heavy Crude Oil. *J. Surfactants Deterg.* **19**, 1251–1261, 2016.
 22. CAO, S. C.;BATE, B.;HU, J. W.;& JUNG, J. Engineering behavior and characteristics of water-soluble polymers: Implication on soil remediation and enhanced oil recovery. *Sustain.* **8**, 205–221, 2016.
 23. RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. 1st, Philadelphia:, American Society for Testing and Materials, 2005.
 24. MARCO ANTÔNIO FARAH. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. 1st, Rio de Janeiro:, LTC, 2012.
 25. JOSÉ EDUARDO THOMAS. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2, Rio de Janeiro:, Interciência, 2001.
 26. SPEIGHT, J. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. **140**, Hoboken:,

- Wiley-Interscience, 2002.
27. SOLOMONS, G.; & FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7, Rio de Janeiro:, LTC, 2001.
 28. SPEIGHT, J. G. Petroleum asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil Gas Sci. Technol.* **59**, 467–477, 2004.
 29. ILYIN, S.; ARININA, M.; POLYAKOVA, M.; BONDARENKO, G.; KONSTANTINOV, I.; KULICHIKHIN, V.; & MALKIN, A. Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *J. Pet. Sci. Eng.* **147**, 211–217, 2016.
 30. RAJAGOPAL, K.; ROBAINA, A. A.; MORAES, G. F.; & CORREIA, V. S. L. A. A Viscosidade de Óleos Pesados com Diluentes. 1–9, 2007.
 31. MOURA, L. G. M.; SANTOS, M. F. P.; ZILIO, E. L.; ROLEMBERG, M. P.; & RAMOS, A. C. S. Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils. *J. Pet. Sci. Eng.* **74**, 77–87, 2010.
 32. FUHR, B.; BANJAC, B.; BLACKMORE, T.; & RAHIMI, P. Applicability of total acid number analysis to heavy oils and bitumens. *Energy and Fuels* **21**, 1322–1324, 2007.
 33. SAD, C. M. S.; JR, V. L.; FILGUEIRAS, P. R.; RIGONI, V. S.; BASSANE, J. F. P.; CASTRO, E. V. R.; PEREIRA, K. S.; & SANTOS, M. F. P. Limitations of the Pour Point Measurement and the Influence of the Oil Composition on Its Detection Using Principal Component Analysis. *Energy & Fuels* **28**, 1686–1691, 2014.
 34. QIAN, K.; EDWARDS, K. E.; DECHERT, G. J.; JAFFE, S. B.; GREEN, L. A.; & OLMSTEAD, W. N. Measurement of Total Acid Number (TAN) and TAN boiling point distribution in petroleum products by electrospray ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **80**, 849–855, 2008.
 35. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. *Annual Book of ASTM Standards* **5**, 1–7, 2004.
 36. YÉPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel* **84**, 97–104, 2005.
 37. SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. 1st, São Paulo:, Artliber, 2006.
 38. MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos : Ênfase na Indústria de Petróleo**. 1, Rio de Janeiro:, Interciência, 2002.
 39. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D5853. Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils. *Annu. B. ASTM Stand.* **95**, 1–7, 2000.
 40. GATEAU, P.; HÉNAUT, I.; BARRÉ, L.; & ARGILLIER, J. F. Heavy oil dilution. *Oil Gas Sci. Technol.* **59**, 503–509, 2004.
 41. SHAH, A.; FISHWICK, R.; WOOD, J.; LEEKE, G.; RIGBY, S.; & GREAVES, M. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading. *Energy Environ. Sci.* **3**, 700, 2010.
 42. DONALDSON, E. C.; CHILIONGARIAN, G. V.; & YEN, T. F. **Enhanced Oil Recovery**

II: Processes and Operations. Elsevier Science Ltd, 1989.

43. ZOBELL, C. E. Bacteriological Process for the Treatment of Fluid-Bearing Earth Formations. 1946.
44. DE ALMEIDA, D. G.; SOARES DA SILVA, R. DE C. F.; LUNA, J. M.; RUFINO, R. D.; SANTOS, V. A.; BANAT, I. M.; & SARUBBO, L. A. Biosurfactants: Promising molecules for petroleum biotechnology advances. *Front. Microbiol.* **7**, 1–14, 2016.
45. OLIVEIRA, F. DE. Lignopoliuretanos: preparação, caracterização e aplicação em compósitos de sisal. Universidade de São Paulo, 2014.
46. LAURICHESSE, S.; & AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 1266–1290, 2014.
47. ORIBAYO, O.; FENG, X.; REMPEL, G. L.; & PAN, Q. Synthesis of lignin-based polyurethane/graphene oxide foam and its application as an absorbent for oil spill clean-ups and recovery. *Chem. Eng. J.* **323**, 191–202, 2017.
48. PALAZZOLO, M. A.; & KURINA-SANZ, M. Microbial utilization of lignin: available biotechnologies for its degradation and valorization. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **32**, 2016.
49. GUNDERSEN, S. A.; SATHER, Ø.; & SJÖBLOM, J. Salt effects on lignosulfonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of electrical conductivity and video-enhanced microscopy. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **186**, 141–153, 2001.
50. ASKVIK, K. M.; ARE GUNDERSEN, S.; SJÖBLOM, J.; MERTA, J.; & STENIUS, P. Complexation between lignosulfonates and cationic surfactants and its influence on emulsion and foam stability. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **159**, 89–101, 1999.
51. TU, Y.; YANG, C.; CHENG, Y.; ZENG, G.; LU, L.; & WANG, L. Effect of saponins on n-hexane removal in biotrickling filters. *Bioresour. Technol.* **175**, 231–238, 2015.
52. URUM, K.; & PEKDEMIR, T. Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing. *Chemosphere* **57**, 1139–1150, 2004.
53. URUM, K.; GRIGSON, S.; PEKDEMIR, T.; & MCMENAMY, S. A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. *Chemosphere* **62**, 1403–1410, 2006.
54. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D5854. Standard Practice for Mixing and Handling of Liquid of Petroleum and petroleum products. *Annu. B. ASTM Stand.* 2002.
55. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D4377. Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. *Annu. B. ASTM Stand.* 2000.
56. BRUTTEL, P.; & SCHLINK, R. Determinação de água por titulação Karl Fischer. Herisau:, 2003.
57. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D5002. Standard test method for density of crude oils by digital density analyzer. *Annu. B. ASTM Stand.* 1999.

58. RABE, C. Estudo Experimental da Interação Folhelho-Fluido Através de Ensaio de Imersão. PUC-Rio, 2003.
59. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D1250. Standard Guide for Petroleum Measurement Tables. *Annu. B. ASTM Stand.* 2008.
60. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). ISO12185:1996. Crude Petroleum and Petroleum Products-Determination of Density-Oscillating U-tube Method. 1996.
61. DIAS, J. C. M.; & AGUIAR, P. F. A statistical method for acceptance of crude oil viscosity-temperature curves. *Brazilian J. Pet. gas* **5**, 19–24, 2011.
62. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; & CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8, Stamford:, Cengage Learning, 2005.
63. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D4294. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Annu. B. ASTM Stand.* 2008.
64. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D4402. Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer. *Annu. B. ASTM Stand.* 2015.
65. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D6560. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. *Annu. B. ASTM Stand.* 2012.
66. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D2549. Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography. *Annu. B. ASTM Stand.* 2002.
67. SILVA, L. G. DA. Produção e caracterização de complexos de carboximetil lignina-metais a partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas. Universidade Federal de Uberlândia, 2014.
68. ASOMANING, S. Test method for determining asphaltene stability in crude oils. *Pet. Sci. Technol.* **21**, 581–590, 2003.