



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PETRÓLEO - PPGCEP



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**APLICAÇÃO DE TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA
À ESPECTROMETRIA DE MASSAS PARA CARACTERIZAÇÃO
DE PETRÓLEO E DETERMINAÇÃO DA CURVA DE
EVOLUÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO**

Marcílio Pelicano Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Natal/RN, Fevereiro de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**APLICAÇÃO DE TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA
À ESPECTROMETRIA DE MASSAS PARA CARACTERIZAÇÃO
DE PETRÓLEO E DETERMINAÇÃO DA CURVA DE
EVOLUÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO**

Marcílio Pelicano Ribeiro

Natal/RN, Fevereiro de 2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Ribeiro, Marcílio Pelicano.

Aplicação de termogravimetria acoplada à espectrometria de massas para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico / Marcílio Pelicano Ribeiro. – Natal, RN, 2009.
96f.

Orientador: Antonio Souza de Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo.

1. Petróleo – Dissertação. 2. Gás sulfídrico – Dissertação. 3. Curva de evolução – Dissertação. I. Araújo, Antonio Souza de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.6(043.3)

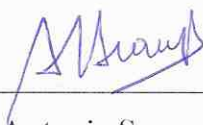
Marcílio Pelicano Ribeiro

Aplicação de termogravimetria acoplada à espectrometria de massas para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico

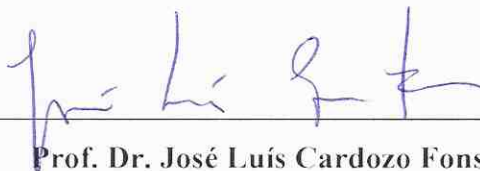
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como pré-requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo.

APROVADA EM 12/02/2009

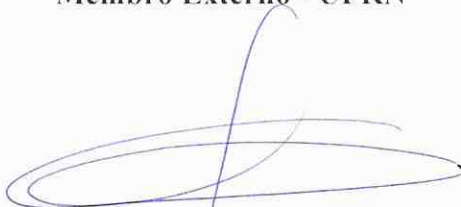
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo
Orientador - UFRN



Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca
Membro Externo - UFRN



Dr. Glauber José Turolla Fernandes
Membro Externo - CTGÁS

Título: Aplicação de termogravimetria acoplada à espectrometria de massas para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico

Autor: Marcílio Pelicano Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

RESUMO

Com as novas descobertas de petróleo e gás, a exploração de campos em várias bacias geológicas, a importação de outros óleos e o desenvolvimento de combustíveis alternativos, cada vez mais os laboratórios de pesquisa têm avaliado e caracterizado novos tipos de petróleo e derivados. Por consequência os investimentos em novas técnicas e equipamentos de análise para determinação na amostra das suas propriedades físico-químicas, da sua composição, de possíveis contaminantes, de especificação de produtos, entre outros, têm se multiplicado nos últimos anos, de modo que o desenvolvimento de técnicas rápidas e eficientes de caracterização é extremamente importante para um melhor aproveitamento econômico do petróleo. Com base neste contexto, este trabalho tem dois objetivos principais. O primeiro é caracterizar o petróleo através da análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS), e correlacionar esses resultados com dados de outros tipos de caracterizações previamente informados. O segundo é utilizar a técnica para desenvolver uma metodologia para a obtenção da curva de evolução do gás sulfídrico no petróleo. Assim, quatro amostras foram analisadas por TG-MS e por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Os resultados obtidos com a termogravimetria podem ser utilizados para indicar a natureza do petróleo, sua tendência à formação de coque, temperaturas de destilação e craqueamento, entre outras características. Nas curvas de evolução obtidas por espectrometria de massas se observam o comportamento dos principais constituintes do petróleo em função da temperatura, os cortes onde são volatilizadas determinadas frações e a geração do gás sulfídrico, que é comparada com a curva obtida pela Petrobrás utilizando outra metodologia.

Palavras-chave: Petróleo; gás sulfídrico; curva de evolução

ABSTRACT

With the new discoveries of oil and gas, the exploration of fields in various geological basins, imports of other oils and the development of alternative fuels, more and more research labs have evaluated and characterized new types of petroleum and derivatives. Therefore the investment in new techniques and equipment in the samples analysis to determine their physical and chemical properties, their composition, possible contaminants, especification of products, among others, have multiplied in last years, so development of techniques for rapid and efficient characterization is extremely important for a better economic recovery of oil. Based on this context, this work has two main objectives. The first one is to characterize the oil by thermogravimetry coupled with mass spectrometry (TG-MS), and correlate these results with from other types of characterizations data previously informed. The second is to use the technique to develop a methodology to obtain the curve of evaluation of hydrogen sulfide gas in oil. Thus, four samples were analyzed by TG-MS, and X-ray fluorescence spectrometry (XRF). TG results can be used to indicate the nature of oil, its tendency in coke formation, temperatures of distillation and cracking, and other features. It was observed in MS evaluations the behavior of oil main compounds with temperature, the points where the volatilized certain fractions and the evaluation gas analysis of sulfide hydrogen that is compared with the evaluation curve obtained by Petrobras with another methodology.

Keywords: Petroleum, sulfide gas, evaluation gas analysis.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o nosso criador e responsável por tudo em meu viver.

Aos meus pais, Airton e Marta, pelo amor incondicional e apoio constante. Espero um dia chegar à altura de todo tempo, trabalho e sacrifício investidos na nossa formação; e **irmãos**, Érica e Marcelo, por terem me confortado para que fosse possível superar todas as barreiras encontradas no decorrer da caminhada. Sem vocês quatro não teria alcançado esta grande conquista, obrigado por tudo.

A minha esposa, Edjane Pelicano, por todo amor e dedicação. Por ser minha mulher, minha amiga, minha colega de trabalho, minha professora, minha vida. Sem seu apoio, não estaria terminando este trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo, pela orientação segura, pela oportunidade dada, e pelo voto de confiança ao delegar a um aluno sem bagagem científica, um projeto tão importante. Espero ter correspondido.

Ao Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior, pelo apoio e informações valiosas durante o todo trabalho.

Ao Prof. Dr. Csaba Novak, que se tornou mais do que um consultor, “o cara” em espectrometria de massas, se tornou um amigo dos mais queridos.

À Petrobrás, pelo apoio financeiro do projeto e dos equipamentos, empresa para a qual tenho orgulho de trabalhar e pesquisar.

À Sonia Badaró e Fátima Santos do Cempes, pela grande colaboração no envio das amostras, dados de análises e documentos importantes, além de todo o apoio durante os últimos meses.

A todos do Departamento de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, meus sinceros agradecimentos pela paciência, compreensão e esforço de vocês em nos oferecer uma estrutura sólida, com ótimas instalações e professores altamente capacitados.

À secretária do programa, Viviane, que sempre demonstrou competência e dedicação para oferecer as melhores informações e apoio aos pós-graduandos.

Às Colegas Hellyda e Amanda, por ajudarem nas análises, e pela grande amizade conquistada.

Aos Técnicos de Operação da UPGN III, Orlando, Ricardo, Welbson, Naor e Igor, que alteraram suas escalas e trocas de turno para que eu pudesse desembarcar para assistir aulas e comparecer a reuniões.

A todos os colegas, que de alguma forma, mesmo que indireta, contribuíram para esta vitória. Especialmente aos meus colegas do Laboratório de Catálise e Petroquímica e do Laboratório de Combustível: Marcela, Patrícia, Solange, Joana, Késia, Maria, Ana Cláudia, Aline, Regina, Lívia, Geraldo, Stevie, Ricardo, Thiago, Adalgisa e especialmente Irani e Severino pelo carinho depositado.

E a todos os amigos que entenderam as ausências em animados momentos sociais, pois sabiam que era para um bem maior.

“Penso 99 vezes e nada descubro. Deixo de pensar, mergulho no silêncio, e a verdade me é revelada.”

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

Resumo	iv
Abstract.....	v
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
1. INTRODUÇÃO GERAL	01
2. ASPECTOS TEÓRICOS	04
2.1 PETRÓLEO.....	05
2.1.1 Hidrocarbonetos.....	05
2.1.2 Não- Hidrocarbonetos.....	07
2.1.3 Composição e classificação do petróleo.....	09
2.1.4 Parâmetros de caracterização do petróleo	11
2.2 H ₂ S NA CORRENTE DE PETRÓLEO	15
2.2.1 Origem do H ₂ S	15
2.2.2 Tratamento do H ₂ S	16
2.3 ANÁLISE TÉRMICA	17
2.3.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG e DTG).....	18
2.4 ESPECTROMETRIA DE MASSAS	20
2.4.1 Fonte iônica	22
2.4.2 Impacto de elétrons	23
2.4.3 Analisador de massa	24
2.4.4 Detector	26
2.4.5 Métodos de análise	26
2.5 ANÁLISE DE GÁS GERADO (EGA – <i>EVOLVED GAS ANALYSIS</i>).....	29
2.5.1 TG-MS.....	29
2.6 ESTUDO CINÉTICO.....	31
2.6.1 Método de Vyazovkin (<i>Model Free Kinetics</i>).....	33
2.7 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	37
3. ESTADO DA ARTE	39
3.1 APLICAÇÕES DA ANÁLISE DE GÁS GERADO.....	43

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
4.1 AS AMOSTRAS	47
4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA (DTG)	49
4.3 ESTUDO CINÉTICO.....	50
4.4. ANÁLISE TEMOGRAVIMÉTRICA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (TG-MS).....	51
4.5. DETERMINAÇÃO DO ENXOFRE POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1 ANÁLISE TÉRMICA TG/DTG	55
5.1.1 PETA	59
5.1.2 PETB	61
5.1.3 PETC	63
5.1.4 PETD	65
5.2 ESTUDO CINÉTICO.....	67
5.3 ANÁLISE GERAL DO PETRÓLEO POR TG-MS	69
5.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ENXOFRE.....	76
5.5 AJUSTE DA METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DA CURVA DE EVOLUÇÃO H ₂ S PELO MÉTODO MID	77
5.6 RESULTADOS DE TG-MS PARA A CURVA DE EVOLUÇÃO DE H ₂ S.....	80
5.7 ANÁLISE DOS PADRÕES NIST 2721 E 2722	81
5.8 CURVA DE EVOLUÇÃO DO H ₂ S: RELAÇÕES ENTRE METODOLOGIAS	83
6. CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2 – Aspectos Teóricos

Figura 2.1 Desenho esquemático da termobalança	19
Figura 2.2 Esquema básico da espectrometria de massas	20
Figura 2.3 Componentes de um espectrômetro de massas	22
Figura 2.4 Diagrama de uma fonte de ionização de elétrons	24
Figura 2.5 Analisador de massa quadrupolo	26
Figura 2.6 Exemplo de análise com o método Scan Analog.....	27
Figura 2.7 Exemplo de análise com o método Scan Bargraph.....	27
Figura 2.8 Exemplo de análise com o método MID.....	28
Figura 2.9 Diagrama de bloco do sistema de TG-MS.....	30
Figura 2.10 Curva de Arrhenius	35
Figura 2.11 Esquema de funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios X. 38	

Capítulo 4 – Metodologia Experimental

Figura 4.1 Termobalança.....	49
Figura 4.2 Termobalança acoplada ao espectrômetro de massas	52
Figura 4.3 Fluorescência de raios X por energia dispersiva.....	53

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

Figura 5.1 TG das amostras de petróleo	56
Figura 5.2 DTG das amostras de petróleo	57
Figura 5.3 TG do PET A	59
Figura 5.4 DTG do PET A	60
Figura 5.5 TG do PET B	61
Figura 5.6 DTG do PET B.....	62
Figura 5.7 TG do PET C	63
Figura 5.8 DTG do PET C.....	64
Figura 5.9 TG do PET D	65
Figura 5.10 DTG do PET D	66

Figura 5.11	Energia de ativação das amostras de petróleo na região de destilação	68
Figura 5.12	Energia de ativação das amostras de petróleo durante a degradação completa ..	68
Figura 5.13	Varredura por TG-MS da u.m.a 1 a 20	69
Figura 5.14	Varredura por TG-MS das massas separadas por grupos	71
Figura 5.15	Evolução da água nas quatro amostras	72
Figura 5.16	Evolução dos sinais 69 (Grupo C5), 81 (Grupo C6) e 95 (Grupo C7) no PETA	73
Figura 5.17	Evolução dos sinais 69 (Grupo C5), 81 (Grupo C6) e 95 (Grupo C7) no PETB	73
Figura 5.18	Evolução dos sinais 69 (Grupo C5), 81 (Grupo C6) e 95 (Grupo C7) no PETC	74
Figura 5.19	Evolução dos sinais 69 (Grupo C5), 81 (Grupo C6) e 95 (Grupo C7) no PETD	74
Figura 5.20	Relação entre o °API e o percentual de enxofre	76
Figura 5.21	Análise do PETB pelo método MID com tempo de detecção de 0,5 s	77
Figura 5.22	Análise do PETB pelo método MID com tempo de detecção de 1,0 s	78
Figura 5.23	Análise do PETB pelo método MID com tempo de detecção de 2,0 s	78
Figura 5.24	Comparativo entre os três tempos de detecção na análise do PETB	79
Figura 5.25	Evolução do sinal m/z 34 com a temperatura	80
Figura 5.26	MID do sinal m/z 34 do padrão 2721	82
Figura 5.27	MID do sinal m/z 34 do padrão 2722	82
Figura 5.28	Montagem do sistema de destilação para determinação da evolução de H ₂ S.....	83
Figura 5.29	Curva de evolução do H ₂ S por cortes segundo a metodologia Petrobrás	84
Figura 5.30	Áreas dos cortes em uma curva de evolução de H ₂ S do PETA	85
Figura 5.31	Áreas dos cortes em uma curva de evolução de H ₂ S do PETB	85
Figura 5.32	Áreas dos cortes em uma curva de evolução de H ₂ S do PETC	86
Figura 5.33	Áreas dos cortes em uma curva de evolução de H ₂ S do PETD	86
Figura 5.34	Evolução da concentração de H ₂ S por corte usando TG-MS	87

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2 – Aspectos Teóricos

Tabela 2.1	Características dos hidrocarbonetos.....	07
Tabela 2.2	Composição química de um petróleo típico	09
Tabela 2.3	Frações típicas do petróleo	12
Tabela 2.4	Modos de ionização	23

Capítulo 4 – Metodologia Experimental

Tabela 4.1	Nomenclatura utilizada nas amostras e o °API.....	47
Tabela 4.2	Caracterização geral dos petróleos	48

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

Tabela 5.1	Perda de massa, por região, das quatro amostras a 20°C/min	57
Tabela 5.2	Relação entre a massa a 600°C e o resíduo de carbono.....	58
Tabela 5.3	Perdas de massa e suas faixas de temperatura do PET A.....	60
Tabela 5.4	Perdas de massa e suas faixas de temperatura do PET B.....	62
Tabela 5.5	Perdas de massa e suas faixas de temperatura do PET C.....	64
Tabela 5.6	Perdas de massa e suas faixas de temperatura do PET D.....	66
Tabela 5.7	Frações de hidrocarbonetos detectadas pelo espectrômetro de massas	70
Tabela 5.8	Resultados de enxofre total via FRX obtidos no Laboratório e fornecidos pela Petrobrás	76

Capítulo 1

Introdução Geral

1. Introdução Geral

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, e sua concentração média é de 0,65% em masa, com uma faixa apresentando valores entre 0,02 e 4,00%. O enxofre ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro).

Os compostos sulfurados, além de indesejáveis, pois concorrem para aumentar a polaridade dos óleos (aumentando a estabilidade das emulsões), são os responsáveis pela corrosividade dos produtos do petróleo, contaminam os catalisadores utilizados nos processos de transformação e determinam a cor e o cheiro dos produtos finais. São tóxicos e produzem SO_2 e SO_3 por combustão, gases poluentes para a atmosfera, os quais formam H_2SO_2 e H_2SO_4 (ácido sulfúrico) em meio aquoso (Szklo, 2005).

Dentre esses compostos se destaca o H_2S , gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio, um gás incolor, mais denso que o ar, altamente tóxico que atua sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias, letal em altas concentrações.

O gás sulfídrico pode ocorrer sob a forma de gás livre ou dissolvido na água de formação nos campos de óleo e gás. Atualmente não se pode afirmar com precisão a origem do H_2S na corrente de petróleo, porém existem três mecanismos propostos para explicar sua ocorrência nos mais variados ambientes naturais, são eles: o craqueamento térmico da matéria orgânica, a redução dos íons sulfato por bactérias ou por reações termoquímicas (Rodriguez, 1993).

O craqueamento térmico da matéria orgânica se dá nos estágios iniciais da formação do hidrocarboneto, produzindo pequenas quantidades de H_2S , que servem como catalisadores para reações de oxidação mais efetivas. Ele acarreta a dessulfurização do petróleo, ou seja, formação do H_2S a partir do enxofre orgânico presente no óleo, em uma ampla faixa de temperaturas (Orr, 1974).

O sulfato dissolvido, pré-existente no reservatório, é reduzido nos mecanismos de BSR e TSR. São processos mutuamente exclusivos, uma vez que a indicação de valores das composições isotópicas do gás sulfídrico sugere diferentes níveis de temperatura, profundidade e maturação térmica para ambos. Ocorrem através de reações de redução do sulfato por hidrocarbonetos com concomitante oxidação de compostos orgânicos, seja por bactérias (BSR), seja de forma inorgânica (TSR.).

Assim, a identificação, a quantificação, a evolução com a temperatura e o tratamento do H₂S na corrente do petróleo são de fundamental importância para a indústria petrolífera, desde os primeiros estágios da exploração até seu processamento e especificação de produtos, visando proteger a vida dos seus trabalhadores, as instalações e, quando possível, explorar comercialmente esse composto.

Para a identificação e quantificação do enxofre total, sulfeto de hidrogênio e enxofre mercaptídico, a Petrobrás utiliza normas brasileiras como a NBR 14533 – Determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios X (energia dispersiva), além de normas internas baseadas em metodologias internacionais.

Já quanto a evolução do H₂S com a temperatura, atualmente se utiliza uma metodologia em que o petróleo é destilado em vários cortes de temperaturas pré-estabelecidas, e as concentrações de H₂S e enxofre mercaptídico são mensuradas, gerando a curva de evolução desses compostos. Essa metodologia requer elevada quantidade de amostra (500g), apresenta dificuldades operacionais, freqüentes interrupções e perdas de rendimento, além de ser uma análise demorada, levando cerca de 8 horas.

A proposta deste trabalho é caracterizar o petróleo por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), realizar um estudo cinético da decomposição de cada amostra e, principalmente, apresentar uma metodologia para determinação da curva de evolução do H₂S com a temperatura utilizando uma termobalança acoplada a um espectrômetro de massas (TG-MS). Assim, a determinação dos compostos de enxofre presentes em amostras de petróleo, pode ser realizada através da seleção do valor do sinal m/z (massa/carga) para esses compostos, objetivando a determinação de curvas de evolução em função da temperatura, conhecidas como curvas de análise de gás gerado, EGA (*Evolved Gas Analysis*).

As principais vantagens dessa técnica são a diminuição significativa do tempo de análise (entre 45 min e 1,5 h); maior precisão; utilização de uma pequena quantidade de amostra (entre 10 e 100 mg); os produtos de decomposição gerados podem ser monitorados simultaneamente (W. Xie & W. P. Pan, 2001), e sem interrupções.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2. Aspectos Teóricos

2.1 Petróleo

O petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil e é matéria prima da indústria petrolífera e petroquímica. O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características distintas, conforme cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre etc.

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (Szklo, 2005).

2.1.1 Hidrocarbonetos

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. De acordo com sua estrutura, são classificados em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados, também denominados de alcanos ou **parafinas** são aqueles cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituindo cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não. Os hidrocarbonetos insaturados, também denominados de **olefinas**, apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono, enquanto que os hidrocarbonetos aromáticos, também chamados de **arenos**, apresentam pelo menos um anel de benzeno em sua estrutura. Os grupos de hidrocarbonetos presentes no petróleo são:

- Hidrocarbonetos parafínicos normais (alcanos): possuem a fórmula geral C_nH_{2n+2} . Por exemplo: metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10})...

- Hidrocarbonetos parafínicos ramificados (isoalcanos): apresentam ramificações em um ou mais átomos de carbono e são também denominados de iso-parafinas. Têm a mesma fórmula geral dos alcanos normais. Ex: isobutano, isopentano, 3-metil-pentano, etc.
- Hidrocarbonetos parafínicos cíclicos (naftênicos): os átomos de carbono dispõem-se na forma de anéis, podendo apresentar radicais parafínicos normais ou ramificados ligados ao anel ou, mesmo, outro hidrocarboneto cíclico. Possuem menos ligações carbono-hidrogênio do que os outros parafínicos. Ex: ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, etc.
- Hidrocarbonetos insaturados: constituem um grupo extremamente reativo. Embora sejam biologicamente metabolizados em grande quantidade, dificilmente são preservados na natureza. No petróleo cru, quase não há hidrocarbonetos insaturados. Ex: eteno, propeno, etino, etc.
- Hidrocarbonetos aromáticos: são constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono. O composto mais simples é o benzeno, que é mais estável do que os hidrocarbonetos insaturados. Tal como ocorre com os naftênicos, existem hidrocarbonetos formados por mais de um anel benzênico e, hidrocarbonetos mistos, compostos de anéis benzênicos e radicais parafínicos ou naftênicos. Ex: benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, etc.

Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades, contudo. A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarbonetos varia muito de petróleo a petróleo, afetando as suas propriedades físico-químicas. A quantidade relativa dos compostos individuais dentro de cada grupo de hidrocarbonetos, no entanto, é aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes petróleos.

Dependendo da proporção de compostos de hidrocarbonetos na sua composição, o petróleo se mostra mais adequado para a produção de um ou outro derivado (ou produto final de uma refinaria). Assim, este é um ponto crucial para a formação da carga de entrada de uma refinaria, conforme o seu mercado focal. Por exemplo, uma refinaria como a REDUC (em Duque de Caxias no Rio de Janeiro), que produz lubrificantes para o mercado nacional,

importa o Árabe Leve, que é um petróleo parafínico (Szklo, 2005). Na tabela a seguir temos algumas características dos hidrocarbonetos:

Tabela 2.1. Características dos hidrocarbonetos

	Parafina	Isoparafina	Naftênico	Aromático
Densidade	Baixa	Baixa	média	Alta
Gasolina	Ruim	Boa	média	muito boa
Diesel	Bom	Médio	médio	Ruim
Lubrificantes	Ótimo	Bom	médio	Ruim
Resistentes à oxidação	Boa	Boa	boa	Má

2.1.2 Não-Hidrocarbonetos

O petróleo contém apreciável quantidade de constituintes que possuem elementos com enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Esses constituintes são considerados impurezas, que podem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (Thomas, 2004).

- *Compostos sulfurados:*

Os petróleos são classificados em termos do seu teor de enxofre, havendo, contudo, divergências em relação às classificações. Por exemplo, até 1992, o *American Petroleum Institute* (API) classificava óleos com alto teor de enxofre como aqueles com teor acima de 1,0%; e óleos com baixo teor de enxofre como aqueles com teor abaixo de 1,0%. Atualmente, costuma-se chamar petróleos azedos (*sour*) àqueles com teor acima de 2,5%; e petróleos doces (*sweet*) àqueles com teor inferior a 0,5%. A faixa intermediária compreende óleos “semi-doces” ou “semi-ácidos”.

- *Compostos nitrogenados:*

Os petróleos contêm em média 0,17% em massa de nitrogênio, com maior concentração nas frações pesadas. Os compostos nitrogenados apresentam-se quase que em sua totalidade na forma orgânica e são termicamente estáveis. Aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas, e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais.

Os compostos nitrogenados aumentam a capacidade do óleo de reter a água em emulsão. Durante o refino tornam instáveis os produtos finais, propiciando a formação de gomas e alterando a coloração, além de serem também responsáveis pela contaminação dos catalisadores.

- *Compostos oxigenados:*

Tal como os nitrogenados, aparecem no petróleo de uma forma mais ou menos complexa, tais como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos.

De um modo geral, eles tendem a se concentrar na frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez e coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações do petróleo.

- *Resinas e asfaltenos:*

Resinas e asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (de 6,9 a 7,3%). A estrutura básica é constituída de 3 a 10 ou mais anéis, geralmente aromático, em cada molécula.

As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes. Asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal. As resinas, ao contrário, são facilmente solúveis. Asfaltenos puros são sólidos escuros e não voláteis; e as resinas puras, além de serem líquidos pesados ou sólidos pastosos, são tão voláteis como um hidrocarboneto do mesmo tamanho. As resinas de alto peso molecular são avermelhadas, enquanto que as mais leves são menos coloridas.

- *Compostos metálicos:*

Apresentam-se de duas formas: como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada do petróleo, facilmente removidos através do processo de dessalgação, e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

Os metais que podem ocorrer no petróleo são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, sendo os dois últimos de maior incidência. O teor varia de 1 a 1200 ppm.

Os compostos metálicos são também responsáveis pela contaminação dos catalisadores. A presença de sódio em combustíveis para fornos reduz o ponto de fusão dos tijolos refratários; e o vanádio nos gases de combustão pode atacar os tubos de exaustão.

2.1.3 Composição e classificação do petróleo

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos.

Os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo, formado por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos). No petróleo são encontradas parafinas normais e ramificadas, que vão do metano até 45 átomos de carbono. As parafinas normais usualmente apresentam cerca de 15 a 20% do petróleo, variando, no entanto, entre limites bastante amplos (3 a 35%).

Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os aromáticos propriamente ditos, os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados (que contêm heterociclos com enxofre). A tabela a seguir apresenta a composição química de um petróleo típico.

Tabela 2.2. Composição química de um petróleo típico

Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

O petróleo, de acordo com seus constituintes, pode ser classificado nas seguintes classes:

- *Classe parafínica (75% ou mais de parafinas):*

Nesta classe estão os óleos leves, fluidos com alto ponto de fluidez, com densidade relativa inferior a 0,85, teor de resinas e asfaltenos menor que 10% e viscosidade baixa, exceto nos casos de elevado teor de n-parafinas com alto peso molecular (alto ponto de fluidez). Os aromáticos presentes são de anéis simples ou duplos e o teor de enxofre é baixo. A maior parte dos petróleos produzidos no Nordeste brasileiro é classificada como parafínica. Produz QAV e diesel de boa qualidade e gasolina de má qualidade.

- *Classe parafínico-naftênica (50 a 70% de parafinas, >20% de naftênicos):*

Os óleos dessa classe são os que apresentam um teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%, baixo teor de enxofre (menos de 1%), teor de naftênicos entre 25 e 40%. A densidade e

viscosidade apresentam valores maiores do que os parafínicos, mas ainda são moderados. A maioria dos petróleos produzidos na Bacia de Campos, RJ, é deste tipo. São excelentes para a produção de gasolina, nafta petroquímica, QAV e lubrificantes

- *Classe naftênica (>70% de naftênicos):*

Nesta classe enquadra-se um número muito pequeno de óleos. Apresentam baixo teor de enxofre e se originam da alteração bioquímica dos óleos parafínicos e parafínico-naftênicos. Alguns óleos da América do Sul, da Rússia e do Mar do Norte pertencem a esta classe. Produz lubrificantes, gasolina e asfalto de boa qualidade, mas QAV e diesel de má qualidade.

- *Classe aromática intermediária (>50% de hidrocarbonetos aromáticos):*

Compreende óleos freqüentemente pesados, contendo de 10 a 30% de asfaltenos e resinas e teor de enxofre maior que 1%. O teor de monoaromáticos é baixo e em contrapartida o teor de tiofenos e de dibenzotiofenos é elevado. A densidade usualmente é maior que 0,85.

Alguns óleos do Oriente Médio (Arábia Saudita, Catar, Kuwait, Iraque, Síria e Turquia), África Ocidental, Venezuela, Califórnia e Mediterrâneo (Sicília, Espanha e Grécia) são desta classe. Produz gasolina e solventes de excelente qualidade, mas QAV, diesel e lubrificantes de péssima qualidade.

- *Classe aromático-naftênica (>35% de naftênicos):*

Óleos deste grupo sofreram processo inicial de biodegradação, no qual foram removidas as parafinas. Eles são derivados dos óleos parafínicos e parafínico-naftênicos, podendo conter mais de 25% de resinas e asfaltenos, e teor de enxofre entre 0,4 e 1,0%. Alguns óleos da África Ocidental são deste tipo.

- *Classe aromático-asfáltica (>35% de asfaltenos e resinas):*

Estes óleos são oriundos de um processo de biodegradação avançada em que ocorreria a reunião de monocicloalcenos e oxidação. Podem também nela se enquadrar alguns poucos óleos verdadeiramente aromáticos não degradados da Venezuela e da África Ocidental. Entretanto, ela compreende principalmente óleos pesados e viscosos, resultantes da alteração do óleos aromáticos intermediários.

Desta forma, o teor de asfaltenos e resinas é elevado, havendo equilíbrio entre ambos. O teor de enxofre varia de 1 a 9% em casos extremos. Nesta classe encontram-se os óleos do Canadá ocidental, Venezuela e sul da França (Thomas, 2004).

2.1.4 Parâmetros de caracterização do petróleo

A seguir são explicados os principais parâmetros de caracterização do petróleo:

- *Curvas de destilação:*

Cada petróleo tem uma curva típica de destilação. Normalmente, quanto maior for seu teor de carbono, maior será sua temperatura de ebulição. Isto significa que compostos de hidrocarbonetos maiores, ou de maior massa molecular, têm maior temperatura de ebulição ou são menos voláteis. Significa também que petróleos mais pesados são constituídos por hidrocarbonetos mais pesados. Aliás, a diferença de volatilidade entre os compostos que constituem o petróleo é a base fundamental para a sua separação dentro desta “cesta” de hidrocarbonetos que é o petróleo.

Em uma curva de destilação típica de um petróleo qualquer, identifica-se o percentual de cada produto que se pode extrair para uma faixa de corte (temperatura especificada). O perfil de destilação deste produto é dado por índices como T10, T50 e T90, ou índices como ET1, ET2, etc., onde T1 e T2 são temperaturas de corte para um derivado de petróleo.

Por exemplo, a gasolina é composta por uma série de compostos químicos, que entram em ebulição a diferentes temperaturas. Esta característica é medida em termos da fração percentual do material que entra em ebulição (ou se destila) a uma dada temperatura. Neste caso, T50 é a temperatura em que 50% da gasolina evapora, nas condições da sua destilação. Analogamente, o perfil de destilação pode ser descrito em termos de percentual do produto que evapora a uma dada temperatura. Por exemplo, E200 e E300 são os volumes percentuais do produto que se evaporam a 200°F e 300°F, respectivamente.

- *Frações ou cortes:*

Frações ou cortes na curva de destilação representam os grupos de hidrocarbonetos cujo ponto de ebulição se encontra dentro de determinada faixa de temperatura (caracterizada por duas temperaturas ou “pontos de corte” – exemplificada na Tabela 2.3 abaixo).

Tabela 2.3. Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C ₁ -C ₂	gás combustível
Gás liquefeito de petróleo - (GLP)	Até 40	C ₃ -C ₄	gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	combustível de automóveis, solventes
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	iluminação, combustíveis de aviões a jato
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅	combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ -C ₃₈	óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	asfalto, piche, impermeabilizantes

Quando comparamos dois petróleos diferentes, para uma mesma especificação de produto final (ou um mesmo perfil de destilação), o que muda não é a temperatura de corte, mas sim quanto de cada produto se obtém nas faixas de corte pré-determinadas.

- *Grau API:*

O Grau API é uma forma de expressar a densidade do petróleo através de um índice adimensional. Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será o seu grau API, ou mais pesado será o petróleo, como mostra a Equação (1) abaixo:

$$API = \frac{141,5}{dr(60/60)} - 131,5 \quad (1)$$

onde $dr(60/60)$ é a densidade da amostra a 60°F (~15,56°C), em relação à densidade da água a 60°F (densidade relativa).

Com o valor do grau API é possível classificar um tipo de petróleo. A classificação mais adotada atualmente é a do *American Petroleum Institute* – API, que classifica os óleos de acordo com a sua densidade volumétrica ou com seu grau API, da seguinte forma (sendo ambas as unidades equivalentes):

- Petróleos Leves: densidade inferior a 870 kg/m^3 ou $\text{API} > 31,1$;
 - Petróleos Médios: densidade entre 920 kg/m^3 e 870 kg/m^3 ou API entre 22,3 e 31,1;
 - Petróleos Pesados: densidade entre 1000 kg/m^3 e 920 kg/m^3 ou API entre 10,0 e 22,3;
 - Petróleos Extrapesados: densidade superior a 1000 kg/m^3 ou $\text{API} < 10,0$;
-
- *Ponto de fluidez:*

Parâmetro que descreve uma propriedade física do petróleo, correspondendo à temperatura abaixo da qual o óleo não flui sob a ação gravitacional, e as propriedades reológicas do petróleo mudam drasticamente, passando a comportar-se como substância semi-sólida. Esta mudança de comportamento está associada à formação e ao crescimento dos cristais de parafina no seio do petróleo.

- *TIAC:*

Temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), que representa a temperatura na qual os primeiros cristais de parafina saem de solução, provocando mudanças no comportamento reológico do petróleo. A TIAC também pode ser determinada por medidas de densidade ou por calorimetria exploratória diferencial (DSC), sendo extremamente útil na previsão do processo de deposição orgânica. A partir deste parâmetro, é possível afirmar com segurança se um petróleo apresenta, ou não, tendência à formação de depósitos orgânicos.

- *Viscosidade:*

O parâmetro viscosidade mede as forças internas de atrito do fluido em movimento, ou a perda de carga em tubulações. Quanto mais viscoso for o petróleo, mais energia será demandada para sua movimentação.

- *Resíduo de carbono micro:*

Mede a quantidade de resíduo de carbono formado após a evaporação e pirólise de derivados de petróleo sob certas condições. Fornece a indicação da tendência à degradação térmica e formação de coque destes derivados.

- *Fator de caracterização (KUOP):*

É um fator proposto pela *Universal Oil Products* (UOP) definido pela Equação (2):

$$KUOP = \sqrt[3]{T_B / d} \quad (2)$$

onde T_B é o ponto de ebulição médio molar em graus rankine ($F + 460$), e d é a densidade 60/60°F. Essa correlação indica a natureza do óleo. Valores iguais ou superiores a 12,0 indicam material predominantemente parafínico; iguais ou inferiores a 10,0, indicam produtos predominantemente aromáticos; petróleos naftênicos têm KUOP inferior a 11,8.

- *Número de acidez total:*

É um índice que mede a acidez naftênica do petróleo. É alto quando está cima de 1,0. Ácidos naftênicos podem atacar as unidades da refinaria.

- *Outras caracterizações:*

Outras caracterizações também são citadas na literatura especializada para a caracterização, distinção e precificação de petróleos:

- Teor de sais e sedimentos: afeta basicamente o refino devido à formação de depósitos e de corrosão.
- Cor e odor;
- Teor de enxofre e nitrogênio;
- Índice de correlação; entre outros (Szklo, 2005).

2.2 H₂S NA CORRENTE DE PETRÓLEO

Os compostos sulfurados estão presentes em todos os tipos de petróleo, são indesejáveis para o processo, pois concorrem para aumentar a polaridade dos óleos (aumentando a estabilidade das emulsões). Tais compostos são os responsáveis pela corrosividade em produtos de petróleo, contaminam os catalisadores utilizados nos processos de transformação e determinam a cor e o cheiro dos produtos finais. São altamente tóxicos e produzem SO₂ e SO₃ por combustão, gases poluentes da atmosfera, os quais formam H₂SO₃ e H₂SO₄ (ácido sulfúrico) em meio aquoso (SZKLO, 2005)

O H₂S, gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio, é um composto encontrado na maioria das bacias petrolíferas em concentrações que variam desde mínimas detectáveis até mesmo comerciais de sulfetos em mais de 90% da fase gasosa. Ele pode ocorrer sob a forma de gás livre ou dissolvido na água de formação, nos campos de óleo e gás, de forma que sua acumulação acarreta sérias implicações na perfuração, avaliação e produção de hidrocarbonetos (Krouse et al., 1998, Zarpelon, 1989).

2.2.1 Origem do H₂S

Atualmente existem três mecanismos que explicam a origem do sulfeto de hidrogênio nas formações: i) o craqueamento térmico da matéria orgânica; ii) a redução do sulfato associada à oxidação do metano, por atividade bacteriana (BSR); e iii) a redução do sulfato por reações termoquímicas (TSR).

O craqueamento térmico da matéria orgânica se dá pela decomposição de compostos orgânicos sulfurados, e se relaciona com a maturação do óleo, betume e querogênio, sendo um processo termocatalítico que degrada as moléculas complexas em menores, formando misturas de baixo peso molecular, eliminando heteroátomos (N, S, O) e gerando metano (CH₄), compostos carbonosos e H₂S. A quantidade de gás gerada é função direta do balanço de material entre os elementos C, H e S. Logo, a quantidade de gás sulfídrico que pode ser formada a partir deste processo é questionável, segundo Orr, 1977.

Este mecanismo de geração de H₂S normalmente está presente nos processos de maturação, formando pequenas quantidades (Machado, 1991). Porém, este percentual gerado poderá posteriormente ser utilizado como catalisador das reações de redução do sulfato por bactérias ou por ação termoquímica (Machel, 1987).

O sulfato, que é reduzido nesses mecanismos que geram o H_2S , é derivado da água do mar, da água da formação e/ou da dissolução de sulfato de cálcio sólido (principalmente gipsita $CaSO_4[2.H_2O]$ e anidrita $CaSO_4$) das formações do reservatório (Machel, 1998).

O processo de redução de íons sulfato por bactérias (BSR) normalmente ocorre em reservatórios com baixa temperatura (máxima de $80^\circ C$) e profundidades menores que 2000-2600m, onde a produção de H_2S resulta da redução dos sulfatos intersticiais dissolvidos pela bactéria que se utiliza da matéria orgânica como agente redutor e fonte de energia respiratória, gerando teores de H_2S inferiores a 10000 ppm.

Já no mecanismo TSR a redução inorgânica de sulfato ao reagir com compostos orgânicos ocorre, de maneira geral, em temperaturas mais elevadas ($100-180^\circ C$), e em maiores profundidades, 2000-6000m, onde as grandes concentrações de H_2S são atribuídas a esse mecanismo.

Os processos de BSR e TSR são favorecidos pela pré-existência de H_2S no reservatório devido ao craqueamento térmico da matéria orgânica ocorrido durante a formação do hidrocarboneto (Rodriguez, 1993).

2.2.2 Tratamento do H_2S

O gás sulfídrico é encontrado na corrente de petróleo na forma gasosa e dissolvido na emulsão água-óleo. Seus impactos incluem a corrosão de equipamentos, a emissão de poluentes na atmosfera, o envenenamento dos catalisadores e a perda da qualidade dos derivados. Sua concentração tende a aumentar com o peso molecular do corte de hidrocarbonetos, obtido no refino de petróleo (SZKLO, 2005). Assim, existem diversos processos de tratamento do óleo e do gás a fim de retirar esse contaminante de forma segura e sem riscos para o meio ambiente. Para o gás podemos citar as peneiras moleculares, unidades de recuperação de enxofre; para o óleo existem os seqüestrantes de H_2S , as unidades de recuperação de óleo; Para certificação de derivados existem a hidrodessulfurização (HDS) normalmente utilizada para melhorar a qualidade do diesel e o tratamento cáustico no tratamento do GLP.

2.3 Análise térmica

Segundo o *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), Análise Térmica significa a “análise da mudança da propriedade de uma amostra, à qual é relacionada a alteração controlada da temperatura” (Brown, 2001). Ou seja, um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (Giolito, 1987).

As vantagens da Análise Térmica são muitas: necessita de uma pequena quantidade de amostra para os ensaios, variedade de resultados em um único gráfico, não há necessidade de preparo da amostra, e sua aplicabilidade ocorre em diversas áreas. Mas há algumas desvantagens como o custo relativamente alto dos equipamentos e por ser uma técnica destrutiva (Mothé, 2002).

Todos os instrumentos de análise térmica possuem componentes em comum. A amostra, contida em um cadinho selecionado, é inserida em um *forno* e sujeita a uma programação de temperatura. Durante este procedimento, uma ou mais propriedades da amostra são monitoradas por *sensores* que convertem essas propriedades em grandezas elétricas: voltagens ou correntes.

As análises são normalmente contínuas e a razão de aquecimento é geralmente, mas não necessariamente, linear com o tempo. Os resultados são as curvas de análise térmica, e as características dessas curvas (picos, discontinuidades, mudanças de extremos, etc.) são relacionados a *eventos térmicos* na amostra (Brown, 2001).

As técnicas termoanalíticas empregadas com maior frequência são:

- termogravimetria (TG);
- análise térmica diferencial (DTA);
- calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- análise termomecânica (TMA);
- análise termodinâmico-mecânica (DMTA);
- análise termodielétrica (DETA).

Neste trabalho foram utilizadas a técnica de termogravimetria, que é abordada a seguir.

2.3.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG e DTG)

Medições das mudanças da *massa* da amostra em função da temperatura são realizadas utilizando uma termobalança ou analisador termogravimétrico. Termobalança é uma combinação de microbalança eletrônica, forno, programador de temperatura e computador de controle, Figura 2.1. Esse conjunto permite à amostra ser simultaneamente pesada e aquecida (ou resfriada) de forma controlada, e que os dados de massa, tempo e temperatura sejam capturados. A balança deve estar em um sistema fechado de forma que o ambiente e a pressão ao redor da amostra possam ser controlados (Brown, 2001)

Na termogravimetria o parâmetro a ser medido é a massa, enquanto que na termogravimetria derivativa mede-se a variação da massa, ambos em função do tempo ou da temperatura.

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por conseqüência, as propriedades físicas e químicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma variação programada de temperatura.

Os resultados das curvas de variação de massa versus temperatura possuem vários sinônimos, tais como: curva termólise, curva pirólise, termograma, curva de análise termogravimétrica; assim sugere-se curva(s) termogravimétrica(s). Essas curvas apresentam informações sobre estabilidade térmica e composição de algum composto intermediário que pode ter sido formado e ainda a composição de resíduos, se houver.

Curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente dos seguintes parâmetros: amostra e tipo de equipamento usado.

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita de ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele executar.

Como em qualquer técnica experimental, existem na termogravimetria alguns fatores que afetam a natureza, precisão e acurácia nos resultados experimentais. A TG tem um grande número de variáveis devido à natureza dinâmica da variação da temperatura na amostra.

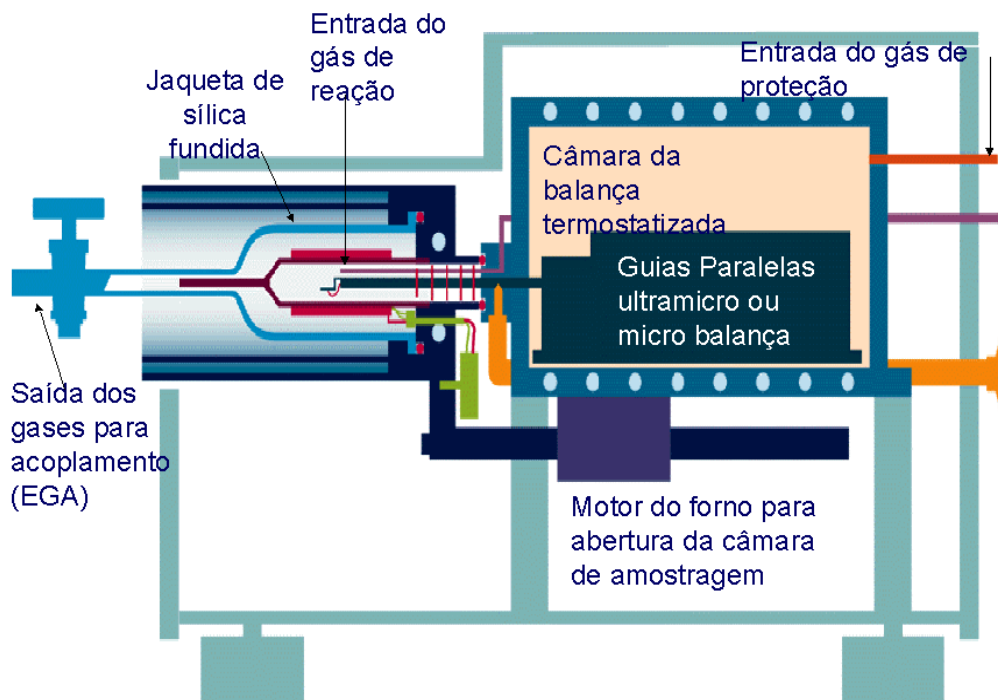


Figura 2.1 Desenho esquemático da termobalança.

Basicamente, os fatores que podem influenciar a curva de variação de massa da amostra são classificados em duas categorias: Os fatores relacionados com o equipamento e as características da amostra (Mothé, 2002):

Os fatores instrumentais:

- Atmosfera do forno;
- Composição do conteúdo da amostra;
- Geometria do forno e do amostrador;
- Razão de aquecimento;
- Sensibilidade do mecanismo da balança.

Características da amostra:

- Calor de reação;
- Condutividade térmica;
- Empacotamento da amostra;
- Natureza da amostra;
- Solubilidade de gás gerado na amostra;
- Tamanho da partícula.

2.4 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas (MS) é uma técnica analítica que mede individualmente massas moleculares de átomos e compostos, convertendo-as em íons carregados. A espectrometria de massas também pode deduzir a estrutura de uma molécula; fornecer uma informação quantitativa de um analito; permitir um estudo de reações dinâmicas e químicas dos íons para fornecer dados de propriedades físicas como energia de ionização, entalpia da reação, afinidades de prótons e íons; além de verificar cálculos de orbitais moleculares baseados em teorias.

Medições de MS são realizadas com íons, porque ao contrário das espécies neutras, é fácil manipular o movimento e a direção dos íons e detectá-los experimentalmente. Três passos básicos estão envolvidos em uma análise por espectrometria de massas (Figura 2.2)

1. Ionização: converte moléculas ou átomos do analito em espécies iônicas em fase gasosa. Esse passo requer a remoção ou adição de elétron(s) ou próton(s). O excesso de energia transferida durante um evento de ionização deve quebrar a molécula em fragmentos característicos;
2. Analizador de massa: separa e analisa os íons das moléculas e seus fragmentos carregados de acordo com seu sinal m/z (massa/carga);
3. Deteção: a corrente iônica gerada devido aos íons separados por massa é medida, amplificada e mostrada em forma de um espectro de massas.

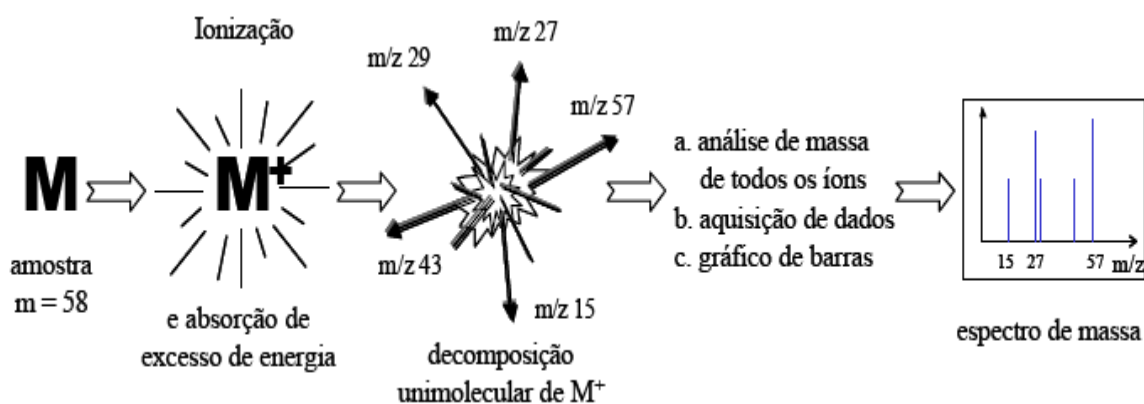


Figura 2.2. Esquema básico da espectrometria de massas

Os primeiros dois passos ocorrem sob alto vácuo, o que permite que os íons se movam livremente no espaço sem colidirem ou interagirem com outras espécies. Colisões podem gerar a fragmentação dos íons moleculares e produzir diferentes espécies através de reações íon-molécula. Esses processos reduzem a sensibilidade e aumentam a ambigüidade da análise, reduzindo a resolução.

Uma visão geral dos componentes principais de um espectrômetro de massas é dada na Figura 2.3. São eles:

- Sistema de entrada: transfere a amostra para a fonte iônica. Um requisito essencial é manter a integridade das moléculas das amostras durante sua transferência da pressão atmosférica para o vácuo na fonte iônica;
- Fonte iônica: converte as moléculas neutras da amostra em íons na fase gasosa. Várias técnicas de ionização são utilizadas para esse propósito;
- Analizador de massa: separa e analisa as massas das espécies iônicas. Campos magnéticos e/ou elétricos são usados em analisadores de massa para controlar o movimento dos íons;
- Detector: mede e amplifica a corrente dos íons analisados;
- Sistema de dados: recebe, processa, armazena e mostra dados na forma que o olho humano pode facilmente reconhecer;
- Sistema de vácuo: mantém uma pressão muito baixa no espectrômetro. A região da fonte iônica é normalmente mantida em pressões de 10^{-4} a 10^{-8} torr. A região do analisador requer uma pressão ainda menor, em torno de 10^{-8} torr. Muitos instrumentos utilizam um sistema de bombeio diferencial para manter um vácuo ótimo;
- Sistema eletrônico: controla a operação das várias unidades (Dass, 2007).

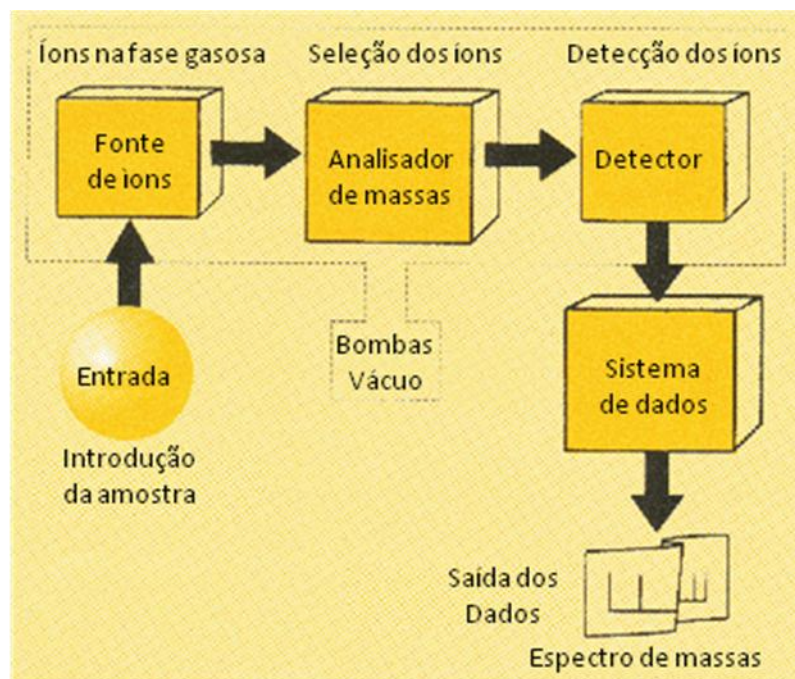


Figura 2.3. Componentes de um espectrômetro de massas

A seguir são detalhados os principais componentes do espectrômetro de massas, bem como os utilizados no equipamento existente no laboratório.

2.4.1 Fonte iônica

A função da fonte iônica é converter amostras de moléculas ou átomos em espécies iônicas na fase gasosa. Isso é condição essencial para a espectrometria de massas, já que é fácil manipular experimentalmente o movimento e a direção de íons. Aplicando forças elétricas e magnéticas, a energia e velocidade de espécies iônicas podem ser controladas, e ambas ajudam na separação e detecção. Ao contrário, espécies neutras na fase gasosa movem-se aleatoriamente e sua separação por força gravitacional é impraticável.

Diferentes tipos de fontes iônicas são utilizadas atualmente, algumas operam em pressões muito baixas, outras sob pressão atmosférica, como mostra a Tabela 2.4. Elas devem ter as seguintes características: i) alta eficiência de ionização (requisito para uma alta sensibilidade de detecção); ii) um feixe de íons estável; iii) baixa energia de expansão no feixe de íons secundário; iv) mínimo ruído na corrente iônica; v) contaminação mínima entre amostras sucessivas (Dass, 2007).

Tabela 2.4 Modos de ionização

Ionização Atômica	Ionização Molecular		
	Fase da amostra	Modo	Pressão*
Ionização térmica Fonte de chama Descarga de luz Plasma acoplado por indução Ionização por ressonância	Gasosa	Ionização elétrica	AV
		Ionização química (CI)	IV
		Fotoionização (PI)	AV
		Ionização de campo	AV
		Bombardeio de átomo metaestável	AV
	Solução	Spray térmico	BV
		Pressão atmosférica (CI)	PA
		Pressão atmosférica (PI)	PA
		Spray elétrico	PA
		Dessorção de plasma	AV
	Sólida	Dessorção de campo	AV
		MS de íon-secundário	AV
		Bombardeio de átomo	AV
		Dessorção a laser matriz-assistida	AV

*AV, alto vácuo; IV, intermediário vácuo; BV, baixo vácuo; PA, pressão atmosférica

2.4.2 Impacto de elétrons

O modo de ionização utilizado no MS do laboratório é o de impacto de elétrons (EI – *electron impact*). É a mais popular técnica de ionização para compostos orgânicos com massas moleculares menores que 600 u.m.a. (unidades de massa atômica). É, no entanto, restrito a compostos relativamente voláteis e termicamente estáveis.

No processo de EI, a amostra vaporizada é bombardeada por um feixe de elétrons energéticos a baixa pressão ($\approx 10^{-5}$ a 10^{-6} torr). Um elétron da molécula bombardeada (M) é expelido durante o processo de colisão para converter a molécula em um íon positivo. Esse íon, chamado de *íon molecular* ou *radical cátion*, é representado pelo símbolo $M^{+\bullet}$:



Para a ionização ocorrer é essencial que a energia cinética de bombardeamento de elétrons exceda a energia de ionização da molécula da amostra. Convencionalmente é empregado um feixe de elétrons de 70 eV. Devido a massa do elétron perdido ser insignificante, o valor do sinal massa-carga (m/z) do íon molecular é uma medida direta da sua massa molecular.

Um desenho esquemático é apresentado na Figura 2.4 onde mostra uma caixa metálica com um buraco onde é a entrada da amostra. Os elétrons são produzidos pelo aquecimento de um fino filamento de rênio (cátodo) e entram na câmara de ionização para bombardearem as amostras. A diferença de potencial aplicada, normalmente 70V, entre o filamento e o coletor de elétrons acelera os elétrons com a energia cinética desejada. O coletor de elétrons (anodo) é carregado com um potencial ligeiramente positivo em relação à caixa metálica. Após cruzarem a câmara de ionização, os elétrons não utilizados são coletados.

Os íons positivos formados são empurrados através de uma pequena fenda para uma região de aceleração através de um potencial positivo no repelidor. Antes de chegarem ao analisador os íons positivos devem ser acelerados para uma determinada energia cinética com a aplicação de um potencial (Dass, 2007).

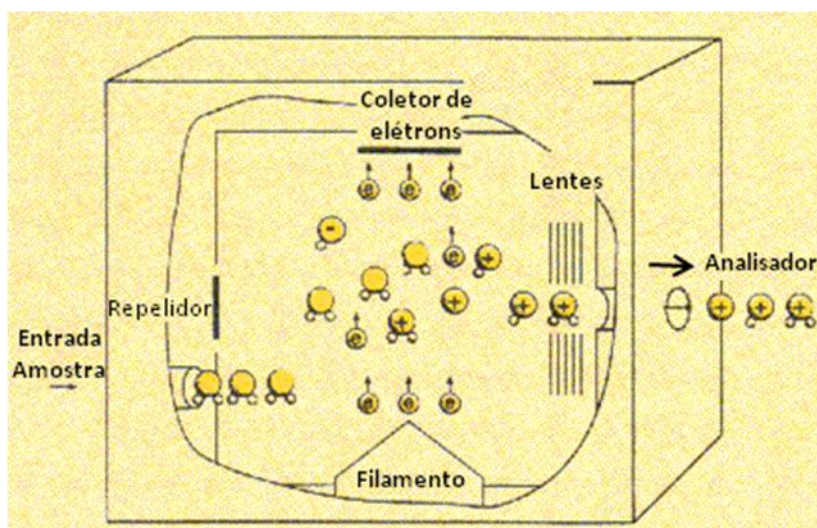


Figura 2.4. Diagrama de uma fonte de ionização de elétrons

2.4.3 Analisador de massa

O analisador de massa realiza duas funções vitais: selecionar todos os íons em função de suas razões massa/carga (m/z); e direcionar todos os íons já selecionados pela massa em um único ponto. Além disso, ele maximiza a transmissão dos íons que entram no analisador, vindos da fonte iônica. Uma partícula carregada em movimento pode ser distingüida de outra com base nas diferenças entre seus momentos, energia cinética e velocidade. O analisador de massa utiliza essas propriedades para selecionar e direcionar os íons.

Assim como a fonte iônica, também existem vários tipos de analisadores que usam essas propriedades. Os mais conhecidos são (escritos como são conhecidos no mercado):

magnetic sector, quadrupole, quadrupole ion trap (QIT), quadrupole linear ion trap (LIT), orbitrap, time-of-flight (TOF), e íon cyclotron resonance (ICR). A performance de um analisador de massa é avaliada com base nas seguintes características desejáveis:

- *Range de massa:* a máxima razão massa-carga que é possível analisar. O maior valor é um recurso para análises de compostos de maiores massas;
- *Resolução:* habilidade em separar duas massas de íons vizinhos;
- *Eficiência:* a transmissão multiplicada pelo ciclo (definida como a fração de íons de interesse formada em um único evento de ionização);
- *Precisão da massa:* o erro medido dividido pela precisão das massas-carga;
- *Range linear dinâmico:* intervalo no qual o sinal do íon é linear com o sinal do analito;
- *Velocidade:* número de espectros realizados por unidade de tempo. Uma velocidade rápida de *scan* é desejada para eventos que acontecem rapidamente: por exemplo, monitorar eluentes de cromatografia ou para gravar um evento de pulso. Uma velocidade lenta é desejada em experimentos precisos de medição de massa;
- *Sensibilidade:* expressa como abundância ou sensibilidade de detecção. *Sensibilidade de abundância* é o inverso da quantidade obtida pela divisão da abundância de um pico largo pela abundância de um pico de ruído de um sinal massa-carga menor ou maior. *Sensibilidade de detecção* é a menor quantidade de um analito que pode ser detectada em um determinado nível de confiança.

O analisador mais utilizado é o analisador de massa quadrupolo. Consiste de quatro barras de metal paralelas precisamente emparelhadas, como mostra a Figura 2.5. A separação das massas é realizada pelo estável movimento vibratório dos íons em um campo elétrico oscilatório de alta frequência que é criado aplicando-se potenciais nesses eletrodos de corrente contínua (dc) e rádio frequência (rf). Sob um valor definido de potenciais de corrente contínua e rádio frequência, íons de um valor de massa-carga específico atravessam a geometria das barras do quadrupolo. Um espectro de massas é obtido pela mudança dos potenciais dc e rf enquanto se mantém sua razão constante (Dass, 2007).

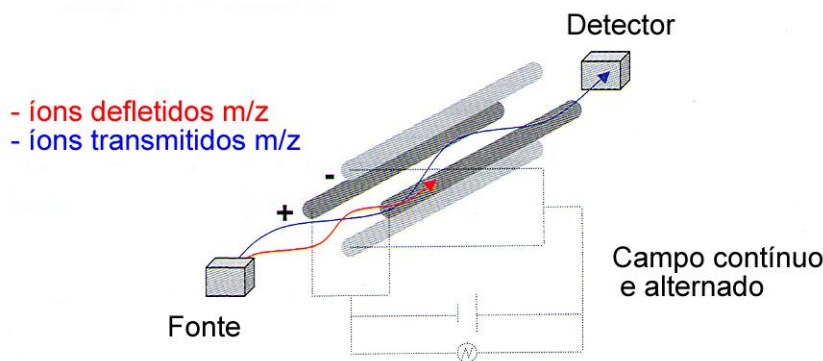


Figura 2.5. Analisador de massa quadrupolo

2.4.4 Detector

Um detector fornece informação do fluxo de íons ou da abundância dos íons após eles saírem do analisador. Um detector converte um feixe de íons em um sinal elétrico que pode ser amplificado, gravado e mostrado por um sistema de dados. Sensibilidade, precisão, resolução, tempo de resposta, estabilidade e baixo ruído são as características mais importantes em qualquer detector de íons.

Existem duas categorias principais de detectores: i) ponto-focal: detecta os íons um de cada vez por seu sinal de massa-carga, são utilizados para varredura em analisadores de massa e a corrente de íons que não está sendo mensurada naquele momento é descartada; ii) plano-focal: monitora todos os íons desde o momento da chegada ao longo de um plano e é utilizado em analisadores de massa com sinais massa-carga dispersos no espaço.

O detector mais utilizado é o do tipo *Faraday*, um dispositivo muito simples e robusto, que detecta íons pela medição direta da carga com um eletrodo condutor, o qual normalmente é feito de um metal de forma cônica ou um eletrodo coletor inclinado cercado por uma gaiola de metal. O eletrodo coletor é conectado a um amplificador de alta impedância através de uma resistência. Um feixe de íons que chega do analisador colide com o eletrodo coletor e gera uma tensão na resistência. A corrente resultante é amplificada pelo amplificador de alta impedância, o sinal é interpretado por um sistema eletrônico e transformado em gráfico (Dass, 2007).

2.4.5 Métodos de análise

Os métodos de análise utilizados no MS são o *Scan Analog*, *Scan Bargraph* e o *Multiple Ion Detection (MID)*:

Scan Analog: A corrente iônica é medida continuamente como uma função do sinal massa-carga (isto é, a massa isoladamente de cada íon carregado). A intensidade e a massa dos íons do fragmento fornecem a informação na natureza do material sob investigação. Utilizado para descobrir do que é constituída a amostra, pois varre um intervalo de massas pré-determinado até o limite de detecção do equipamento, como mostra a Figura 2.6:

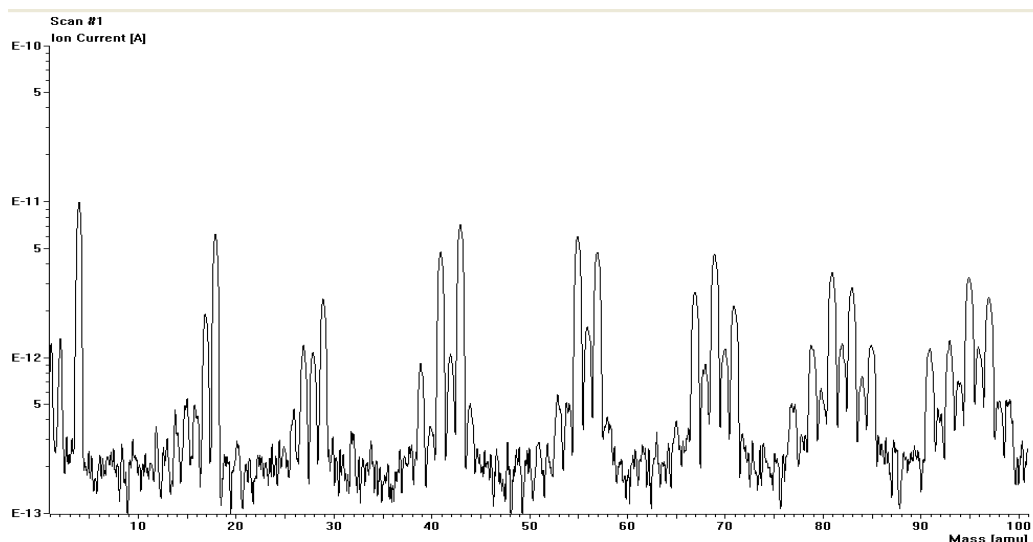


Figura 2.6. Exemplo de análise com o método Scan Analog

Scan Bargraph: Só são exibidas as massas cujas intensidades dos sinais excedem um valor particular (i.e. que estão acima de um valor definido), Figura 2.7. O incremento em m/z não é então contínuo. O espectro pode ser transformado em curvas dependentes da intensidade e do tempo.

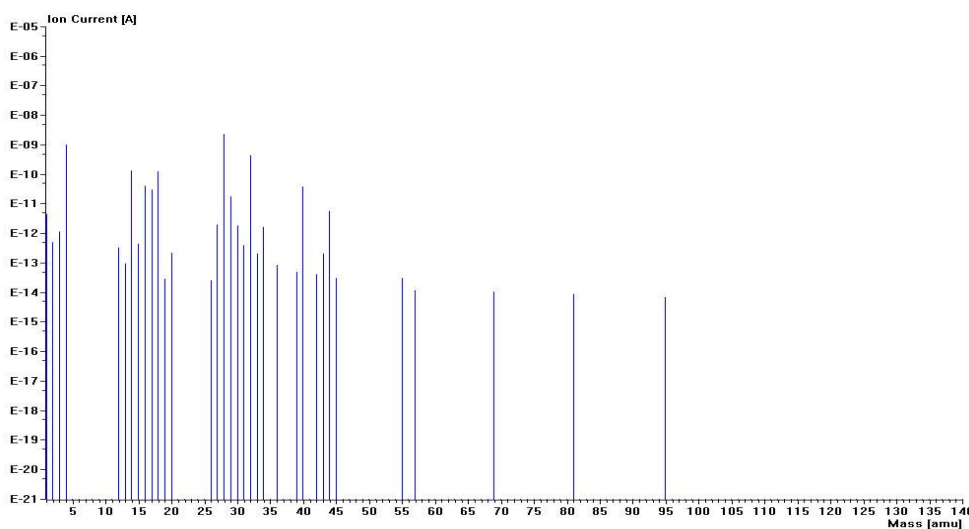


Figura 2.7. Exemplo de análise com o método Scan Bargraph

MID: A detecção múltipla do íon (conhecida também como a monitoração selecionada do íon, SIM), permite monitorar continuamente a intensidade dos íons em valores definidos de m/z . Nesta técnica não é realizada a varredura completa do espectro de massas, somente um número selecionado de íons com valores particulares de m/z é analisado e o instrumento comuta rapidamente entre os íons selecionados até que as medidas sejam terminadas. A quantidade de tempo (o tempo de detecção, assim chamado) que o analisador permanece em um valor dado de m/z é extremamente aumentada. Isto aumenta a fração dos íons que alcançam o detector, resultando em uma maior precisão, Figura 2.8.

Assim, enquanto que o método Scan consegue detectar massas da ordem de subnanogramas (10^{-10} a 10^{-9} g) dos compostos, o método MID pode abaixar o limite da detecção à escala do picograma (10^{-12} a 10^{-11}). MID é aplicado frequentemente às misturas dos compostos onde uma análise quantitativa ou qualitativa sensível é requerida.

Um espectro de massas consiste em um grande número de sinais de intensidade diferente que correspondem à abundância do íon molecular e dos diferentes íons do fragmento. É conseqüentemente característica particular da substância sob a investigação. Alguns elementos importantes têm mais de um isótopo com abundância significativa (por exemplo, C, Si, Cl, Br). Estes picos dos isótopos são gravados também e rende frequentemente uma informação adicional valiosa. Infelizmente, no geral, o poder de resolução dos espectrômetros usados para técnicas combinadas não são suficientes para distinguir entre íons da mesma relação nominal de m/z (por exemplo. N^{2+} e CO^+ , ambos aparecem em m/z 28) (Darribère, 2001).

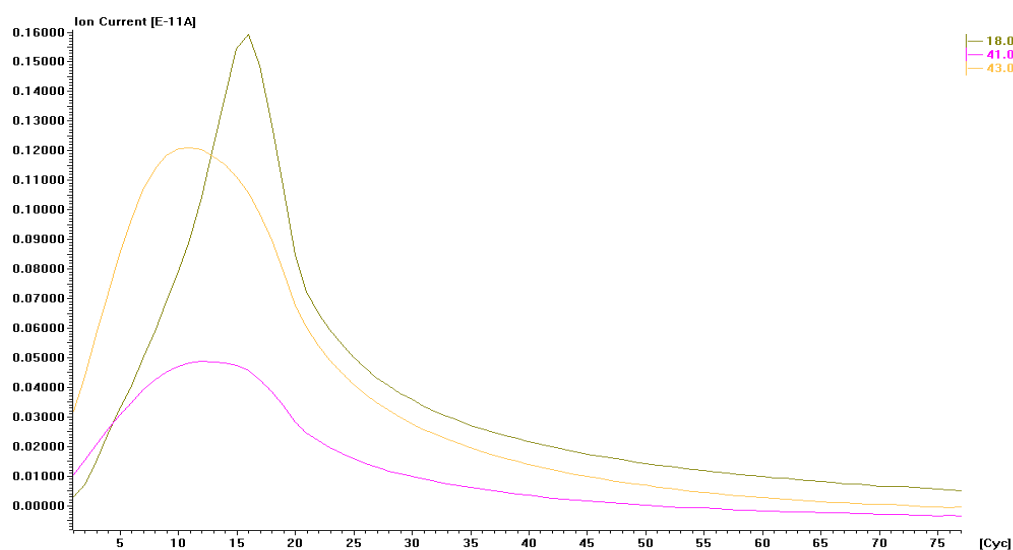


Figura 2.8. Exemplo de análise com o método MID

2.5 Análise de gás gerado (EGA – *Evolved Gas Analysis*)

Como foi visto, a análise termogravimétrica é uma técnica quantitativa utilizada para medir a variação da massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura sob uma atmosfera controlada. Porém, a termogravimetria não é uma técnica de identificação, ela não é capaz de identificar ou caracterizar a natureza de produtos gasosos gerados durante uma análise. A combinação da termogravimetria com a espectrometria de massas (TG-MS) ou com a espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (TG-FTIR) torna isso possível. As duas técnicas fornecem informações complementares que podem ser relacionadas diretamente com a perda de massa (Darribère, 2001).

A análise de gás gerado (EGA) é o termo usado para descrever a análise de gases ou componentes voláteis que se desprendem de uma amostra durante a análise térmica. De acordo com o ICTAC (2004), EGA é definida como “uma técnica na qual a natureza e/ou a quantidade de gás ou vapor gerado de uma amostra é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto que a temperatura da amostra, em uma atmosfera específica, é programada” Essa técnica envolve um forno e um analisador de gás ou detector. Normalmente, os gases desprendidos são analisados usando um MS ou um FTIR.

2.5.1 TG-MS

A termobalança é acoplada ao espectrômetro de massas através de um capilar fundido de sílica incluído em uma linha de transferência aquecida. Como o espectrômetro opera com vácuo elevado, somente algo em torno de 1% do gás vindo da termobalança é permitido passar ao espectrômetro de massas (se não o vácuo deixaria de existir). Esta quantidade pequena é, porém, perfeitamente adequada, pois a sensibilidade do espectrômetro é extremamente alta. O gás restante da termobalança é exalado (a um tubo de coleção). O capilar de transferência é geralmente mantido a aproximadamente 200°C para impedir a condensação de produtos gasosos. A diferença de pressão entre a TG (pressão geralmente atmosférica) e o espectrômetro (sob o vácuo elevado, pressão menor que 10^{-5} mbar) faz com que o efluente seja sugado, como mostra a Figura 2.9. (Darribère, 2001).

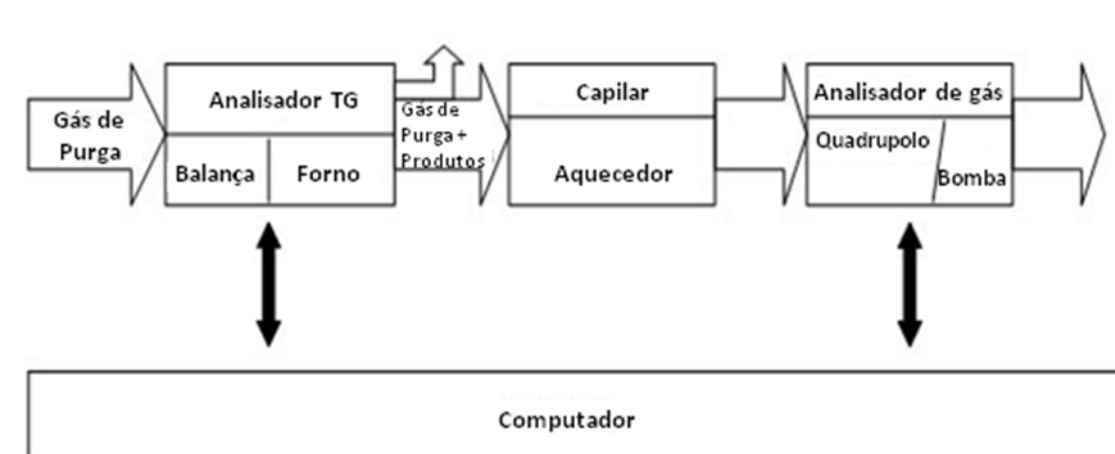


Figura 2.9. Diagrama de bloco do sistema de TG-MS

2.6 Estudo cinético

Os métodos mais utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos em óleos pesados são: Arrhenius, Coats e Redfern, Michelson e Eirnhorn (*Ratio model*), Ingraham e Marrier, Freeman e Carrol, Flynn e Wall, e Free Kinetics.

Svante Arrhenius (1889) estabeleceu que somente aquelas moléculas possuindo energia maior que uma certa quantidade de energia de ativação iriam reagir quimicamente.

Define-se energia de ativação (E_a) como sendo a energia necessária para que uma reação química ocorra, isto é, a energia necessária para mover os reagentes através de uma “barreira energética” de forma que a reação possa iniciar (Kuo, 1986).

Além da energia de ativação, outros parâmetros cinéticos são normalmente utilizados para se prever o comportamento térmico de um sistema reacional, tais como o fator pré-exponencial (A) que representa a frequência das colisões efetivas entre as moléculas e K , a constante da taxa a uma determinada temperatura.

A energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (A) e a constante específica de taxa de reação (k) podem ser obtidos a partir de ensaios experimentais, e a análise térmica apresenta-se como uma ferramenta útil possibilitando tais determinações.

Para isso, vários modelos descritivos destes processos foram criados para explicar a cinética das reações complexas, porém a expressão de Arrhenius ainda é largamente utilizada:

$$K = A.exp(-E/RT) \quad (4)$$

Burnham e Braun (1999) relatam que há grande discussão na literatura relativa sobre qual modelo cinético é mais adequado para diferentes processos reativos de materiais complexos, tais como óleos pesados, polímeros, minerais, entre outros. Conseqüentemente, uma variedade de técnicas matemáticas, freqüentemente denominadas por análise cinética global foi desenvolvida para caracterizar o comportamento cinético desse tipo de reação.

As reações de interesse muitas vezes envolvem complexas séries de reações químicas uni-moleculares e bi-moleculares seqüenciais e paralelas, as quais são muitas vezes impossíveis de caracterizar algum nível significativo de detalhes. A análise cinética deve capturar a essência nas séries complexas de reações e tratá-las de maneira matemática.

Há os denominados modelos convencionais, e aqueles assumindo reatividade distribuída. Nos primeiros buscam-se energias de ativação constantes, representativas de um

dados processos em ampla faixa de temperatura. Nos modelos distribuídos propõem-se distribuições pré-estabelecidas de energias de ativação em função da temperatura.

Ozawa (1965) salienta que muitos métodos propõem a obtenção de parâmetros cinéticos por meio de termogravimetria e, podem ser classificados em duas categorias, de modo que, em ambas, as taxas de decomposição devem seguir a seguinte forma,

$$dW/dt = A.exp(-E/RT).W^n \quad (5)$$

Sendo W a fração residual da massa da amostra e n a ordem de reação.

Na primeira classe integram-se equações de taxa global de reação em função da temperatura, gerando relações que, com a inclusão de dados empíricos termoanalíticos, permitem a determinação dos parâmetros cinéticos. O outro procedimento, mais comum, consiste em transformar as equações de taxa global de reação para formas lineares, e então obter parâmetros cinéticos por regressão linear. Esses métodos são aplicáveis apenas quando a decomposição é expressa através da Equação (5).

Nos sistemas de reações complexas de serem caracterizados de maneira fundamental, assume-se que as concentrações absolutas não são importantes, assim, todas as espécies podem ser caracterizadas em termos de fração inicial ou final. Portanto, a base de todos os modelos de processos reativos de materiais complexos é a denominada reação pseudo unimolecular, cuja taxa de reação é descrita por:

$$dx/dt = -k.f(x) \quad (6)$$

Sendo que x representa a fração de material não reagido, $f(x)$ é uma função considerando a ordem de reação a x , k representa um coeficiente de taxa de reação e t é o tempo. Segundo esse modelo, são propostos diferentes mecanismos onde reações ocorrem em paralelo e/ou em série. A forma mais comum de $f(x)$ é aquela para reações de pseudo primeira ordem em relação a x , isto é:

$$f(x) = x \quad (7)$$

Para reações de pseudo ordem n tem-se:

$$f(x) = x^n \quad (8)$$

Entre os denominados modelos cinéticos, a literatura apresenta modelos para reações de pseudo primeira ordem e pseudo ordem n aplicando a equação de Arrhenius e similares. Friedman (1963), Coats & Redfern (1964), Michelson & Einhorn (1970) descrevem vários destes modelos, os quais dão origem a equações do tipo descrito pela Equação (9) (e.g. para cinética de Arrhenius de primeira ordem).

$$\ln(-dx/x.dt) = -E/RT + \ln(A) \quad (9)$$

Por meio de relações como a Equação (9), e aplicando regressão linear, constróem-se as denominadas curvas de Arrhenius e determina-se A e E .

Há dois tipos básicos de estudos cinético-químicos aplicando técnicas de análise térmica, os isotérmicos e os não isotérmicos. Os ensaios isotérmicos são posto que em muitos sistemas de combustão, o combustível é rapidamente aquecido e o processo reativo ocorre, na sua maior parte, em condições aproximadamente isotérmicas. Contudo, quando aplicados a materiais complexos, durante a fase de aquecimento da amostra até que o desejado patamar isotérmico seja alcançado, desenvolvem-se processos reativos descaracterizando o material inicial. No caso de óleos pesados, por exemplo, ocorre a vaporização de frações mais leves, e o material sujeito a análise isotérmica não é mais o material inicial.

Embora os ensaios isotérmicos pareçam representativos em condições de rápido aquecimento dos combustíveis, é fato que em qualquer sistema de combustão, o combustível desenvolve uma história de aquecimento sob reação, desde sua temperatura inicial até a temperatura de processo. Esse histórico aparenta mais compatível com estudos não isotérmicos.

2.6.1 Método de Vyazovkin (*Model Free Kinetics*)

Em vários processos, a determinação da taxa de reação específica depende da conversão (α), temperatura (T) e do tempo (t). A taxa de reação apresentada como função da conversão $f(\alpha)$ é diferente para cada processo e o modelo de reação deve ser determinado experimentalmente. Para reações simples, o valor estimado de $f(\alpha)$ com ordem de reação n é possível. Para reações complexas, a $f(\alpha)$ é complicada e geralmente desconhecida, neste caso o algoritmo de ordem n causa dados imprecisos.

O emprego do modelo *Free Kinetics* com base na teoria de Vyazovkin (Vyazovkin, 1996; Vyazovkin e Sbirrazzuoli, 1997 e Vyazovkin, 1999), permite obter informações cinéticas de reações complexas.

Este modelo é baseado em técnicas isoconversionais para o cálculo de energia de ativação efetiva (E) como uma função da conversão (α) da reação química, $E = f(\alpha)$. Assim, em sua aproximação seguem-se todas as conversões obtidas a partir de múltiplos experimentos. A teoria é baseada assumindo que:

$$d\alpha/dt = k(T).f(\alpha) \quad (10)$$

sendo t o tempo, T a temperatura e α a extensão de conversão, $f(\alpha)$ representa o modelo de reação e $k(T)$ o coeficiente da taxa de reação de Arrhenius, então:

$$d\alpha/dt = A.exp(-E/ RT).f(\alpha) \quad (11)$$

Sendo R a constante universal dos gases.

As taxas globais de um processo de múltiplos passos podem ser representadas por meio da combinação de uma equação de um único passo, portanto, a Equação (7) é representativa para todo o processo. Na prática, a taxa global do processo é aproximada pela combinação de poucas (normalmente duas a três) taxas de equação (*rate equation*) e cada uma delas influencia toda a região de temperatura (região T) e a extensão da reação (Vyazovkin, 2002).

Tomando por base a Equação (10) e dividindo pela razão de aquecimento $\beta = dT/dt$ obtém-se:

$$d\alpha/dt = k.f(\alpha) \Rightarrow d\alpha/dT = (k/\beta).f(\alpha) \quad (12)$$

Sendo $d\alpha/dt$ a taxa de reação (s^{-1}), k a constante de velocidade (s^{-1}). Substituindo a Equação (12) na Equação (11), têm-se:

$$d\alpha/f(\alpha) = (A/\beta).exp(-E/ RT).dT \quad (13)$$

Integrando até a conversão α (na temperatura T),

$$\int_0^{\alpha} d\alpha/f(\alpha) = g(\alpha) = (A/\beta).exp(-E/ RT).dT \quad (14)$$

Desde que $E/2RT \gg 1$, a integral da temperatura poderá ser aproximada por,

$$\int_{T_0}^T exp(-E/ RT).dT \approx (R/E).T^2.exp(-E/ RT) \quad (15)$$

Substituindo a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica,

$$\ln(\beta/T^2) = \ln[(R.A)/(E.g(\alpha))] - E/(RT) \quad (16)$$

Sendo,

$$\int_0^{\alpha} 1/f(\alpha) = g(\alpha) \quad (17)$$

Uma das principais vantagens desse método é a possibilidade de isolar a função $g(\alpha)$ do coeficiente linear. A determinação desta função em processos complexos é difícil de ser determinada (Vyazovkin e Wight, 1999).

A equação (15) é definida como equação dinâmica, que é usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

A equação (16) permite obter a energia de ativação e o fator pré-exponencial. A figura abaixo ilustra a obtenção da energia de ativação e o fator pré-exponencial a partir da curva de Arrhenius (regressão linear). Sendo a equação da reta $y = a_0 + a_1.x$ temos que

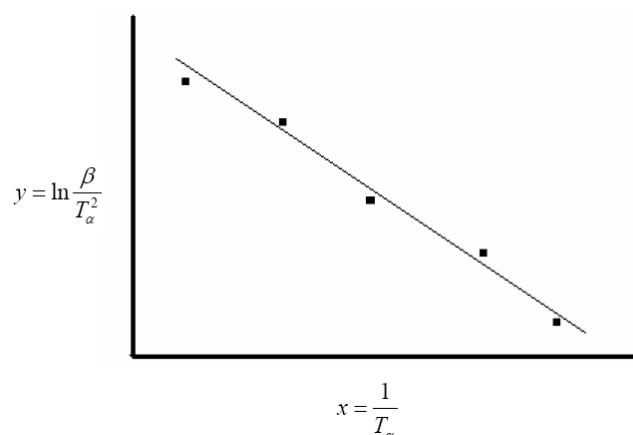


Figura 2.10. Curva de Arrhenius

Por regressão linear ajusta-se a melhor reta $y = a_0 + a_1.x$. tem-se que $a_0 = \ln[(R.A)/(E.g(\alpha))]$ e $a_1 = -E/R$. Da equação (16) obtém-se que $E = -R.a_1$. Em experimentos típicos é necessário obter pelo menos três razões de aquecimento (β) diferentes e as respectivas curvas de conversão são avaliadas a partir da curva TG. Para cada conversão (α), plotando-se $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ obtém-se uma reta cuja inclinação é $-E/R$ e o fator pré-exponencial (A) é obtido por meio de cálculos que dependem do intercepto da extrapolação da reta no eixo y. Assim, tanto E quanto A são obtidos em função da conversão (Leiva, 2005).

2.7 Espectrometria de fluorescência de raios X (energia dispersiva)

A fluorescência por raios X corresponde à energia liberada pela transição de elétrons de orbitais externos para orbitais internos de um átomo e é característica de cada elemento (Ohlweiler, 1981; Settle, 1997). Esta propriedade permite quantificar a concentração de determinado elemento em um material.

O analisador de fluorescência de raios X por energia dispersiva utilizado para determinar o teor de enxofre deve conter as seguintes características:

- Fonte de excitação de raios X com energia significativamente superior a 2,5 KeV;
- Célula de amostra, equipada com janelas de filme plástico removível, transparente aos raios X;
- Detector de raios X com sensibilidade de 2,3 KeV e um valor de resolução que não exceda 800 eV. O detector deve ser convenientemente resfriado;
- Filtros ou outros dispositivos de diferenciação entre a radiação $K\alpha$ do enxofre e outros raios X;
- Condicionadores de sinal e manipuladores de dados eletrônicos;
- Tela ou impressora que registre a quantidade ou percentual de enxofre;

A Figura 2.11. mostra um esquema do funcionamento de um espectrômetro de fluorescência por raios X, onde podem ser observados os seguintes componentes:

- Tubo de raios X: fonte geradora de raios X, constituída de um tubo de cromo ou de tungstênio;
- Colimadores: placas paralelas de níquel ou molibdênio, que absorvem a radiação que não for paralela as suas superfícies, de modo a melhorar a resolução dos espectros obtidos;
- Cristal analisador: dispositivo difratador dos raios X de interesse;
- Detectores: convertem a energia do feixe de raios X difratados em sinal elétrico, que é amplificado e registrado na estação de dados;
- Estação de dados: consiste de uma estação de trabalho computadorizada responsável pelo controle do equipamento, além do registro e tratamento dos dados obtidos nas análises.

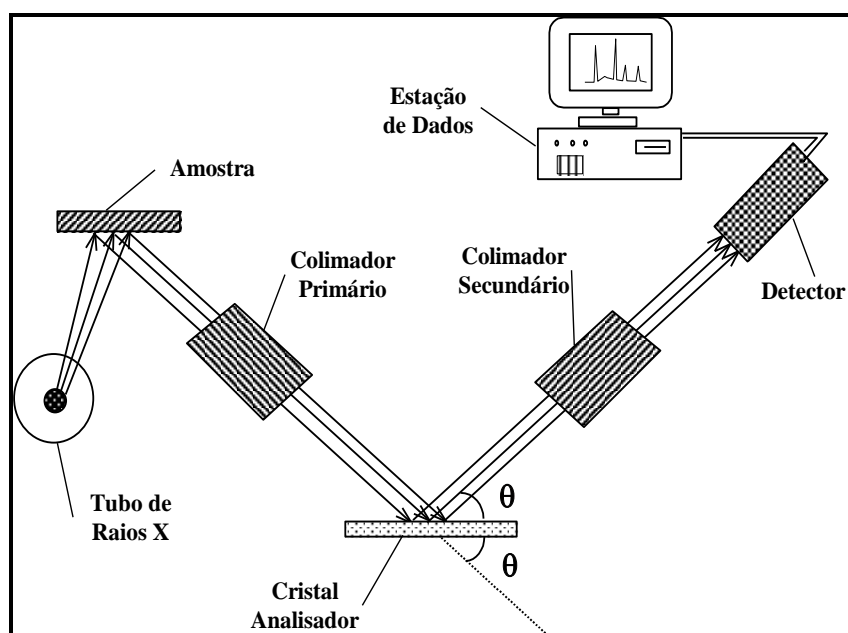


Figura 2.11 Esquema de funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios X

O procedimento de calibração do espectrômetro de fluorescência de raios X envolve o ajuste do instrumento para gravar a intensidade líquida do raio X de elemento a ser medido, seguida pela medida de padrões conhecidos. Devem ser obtidas duas leituras do padrão usando a contagem de tempo recomendada para o instrumento. Com uma demora mínima, o procedimento deve ser repetido usando células preparadas e porções novas de padrão. Quando todos os padrões forem analisados, a curva de calibração deve ser gerada baseada na contagem líquida para cada padrão que tenha sido analisado quatro vezes. Imediatamente após completar a calibração, a concentração do elemento de uma ou mais amostras de verificação de calibração deve ser determinada. Os valores medidos devem estar dentro de 3% do valor relativo certificado. Caso isto não ocorra, a calibração deve ser refeita.

Capítulo 3

Estado da Arte

3. Estado da Arte

Durante as últimas décadas, a análise térmica tem sido utilizada para o estudo e caracterização do petróleo e seus derivados. Para petróleos crus, as técnicas são normalmente empregadas para avaliar sua pirólise e combustão. A termogravimetria auxilia o estudo do efeito da composição do óleo e cinética de degradação, e os resultados são correlacionados com as propriedades físico-químicas e outras técnicas de caracterização.

Kök (1993) utilizou análises de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e TG/DTG (Termogravimetria) em um equipamento da Du Pont para caracterizar a pirólise, as propriedades de combustão e o estudo cinético de dois óleos crus pesados de campos da Turquia, com °API de 18.7 e 12.9.

Durante a pirólise, quando o óleo cru estava aquecido em uma atmosfera de nitrogênio, dois mecanismos diferentes que causam perda de massa foram observados. A primeira região entre a temperatura ambiente e 400°C onde ocorre a destilação. E uma segunda região entre 400 e 800°C envolvendo craqueamento térmico e *visbreaking*, processo não-catalítico que reduz a viscosidade do óleo por aquecimento, e produz hidrocarbonetos leves. Na combustão foram identificadas três regiões de diferentes reações, conhecidas como oxidação a baixa temperatura, depósito de combustível, e oxidação a alta temperatura.

Em outro trabalho, Kök e Karacan (1998) estudaram a pirólise e o comportamento cinético de seis diferentes óleos crus através de DSC e termogravimetria.

Na pirólise foram observadas as mesmas duas regiões do trabalho anterior: a primeira entre a temperatura ambiente e 400°C onde ocorre a destilação das frações de menor peso molecular; e a segunda entre 400 e 600°C onde se observa o *visbreaking* e o craqueamento térmico.

Além disso, a quantidade de saturados existente no petróleo foi relacionada com a perda de massa nas duas regiões, sendo que as amostras com maior quantidade de saturados perdeu mais massa na primeira região, a de destilação.

Durante o estudo cinético, realizado através do modelo de primeira ordem de Arrhenius, verificou-se que a quantidade de material consumido na região de craqueamento e sua energia de ativação são dependentes da proporção de asfaltenos no óleo cru e sua natureza pesada.

Kök e Pamir (2001) determinaram as características térmicas e os parâmetros cinéticos de oito tipos de óleos turcos através de termogravimetria (TG-DTG) em condições de

aquecimento não-isotérmicas para investigar a pirólise e os processos de combustão. Um programa de computação geral foi desenvolvido, e os métodos comparados com relação à precisão e à facilidade de interpretação da cinética de decomposição térmica. As energias de ativação das amostras foram determinadas por cinco métodos diferentes e os resultados são discutidos.

Entre os modelos cinéticos estudados, o método de Coats e Redfern envolveu um procedimento de tentativa e erro, onde a ordem da reação é estimada até que o melhor valor seja obtido.

Gonçalves *et al.* (2001) estudaram a decomposição térmica dos asfaltenos, principais responsáveis pela formação de coque durante o processamento de petróleo, precipitados de um petróleo brasileiro. Foram aplicadas técnicas de análise térmica para estudar parâmetros cinéticos, através do modelo cinético de Flynn e Wall.

Na decomposição de asfaltenos sob condições controladas, foram caracterizadas as frações voláteis por termogravimetria e análise térmica diferencial acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (TG-DTA/GC/MS). O coque formado também foi estudado depois de decomposto em moléculas menores usando oxidação seletiva.

Foi observado que a decomposição térmica de asfaltenos é uma reação de primeira ordem e a formação de coque ocorre rapidamente a temperaturas maiores que 440°C.

Em Gonçalves *et al.* (2005), a termogravimetria foi aplicada para avaliar o comportamento térmico de cinco resíduos atmosféricos de destilação (RAT), obtidos de diferentes óleos crus brasileiros. Os asfaltenos foram extraídos de cada amostra e sua influência na formação de coque foi estudada. Foi observado que eles têm uma grande contribuição na formação de resíduos de carbono durante a pirólise e que quanto mais pesado for o RAT (menor °API), maior é a contribuição de outros componentes pesados nas amostras.

A decomposição térmica de asfaltenos extraídos de amostras de 12 a 19°API é analisada. Os asfaltenos extraídos da amostra mais leve (28°API) apresentam perda de massa na região de baixa temperatura (200-350°C) devido à volatilização de parafina que co-precipita com os asfaltenos. A pequena quantidade de asfaltenos (0.2%) é o responsável por este evento.

Gonçalves *et al.* (2005) avaliaram, através de análise térmica, resíduos de destilação de petróleo obtidos na destilação de óleo cru. As análises foram realizadas variando as razões de aquecimento (2.5, 5, 10, 20°C/min), as massas das amostras (10, 15, 20, 30, 50 e 100 mg), e o fluxo de gás (N₂ a 50, 100 e 180 ml/min). Foram retiradas amostras de um único tipo de

petróleo (16°API) em diferentes momentos de seu fracionamento. Nenhuma diferença foi observada nos rendimentos dos produtos formados durante a pirólise a condições analíticas diferentes. Os produtos finais não dependem do comportamento da reação. Uma correlação linear foi encontrada entre os resultados de termogravimetria e os métodos de análise padrão para a predição das frações leves obtidas pelas pirólises.

Em 2006, Gonçalves *et al.* Aplicaram a termogravimetria para analisar o comportamento de resíduos pesados de destilação de diferentes óleos brasileiros. As amostras foram submetidas a um aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio de 35 a 1000°C. Foram observadas correlações lineares entre os resultados obtidos por TG e outras metodologias já empregadas na caracterização de petróleos. Além disso, foi possível antecipar informações dos materiais voláteis e do coque formado durante o craqueamento térmico em um curto período de tempo.

Em Gonçalves *et al.* (2008), amostras de um determinado petróleo brasileiro (19°API) em diferentes momentos de sua destilação foram analisadas por termogravimetria e calculados os parâmetros cinéticos pelo modelo de Ozawa–Flynn–Wall. As energias de ativação aparentes encontradas para as frações leves e medianas estavam na faixa de 62–74 kJ/mol e para resíduos de destilação pesados estavam na faixa de 80–100 kJ/mol para conversões mais baixas e de 100–240 kJ/mol para conversões mais altas.

Os valores de energia de ativação encontrados estavam dentro um nível constante para frações leves. Para uma fração pesada, como resíduo de vácuo, ocorre uma variação contínua devido possivelmente às diferenças nas tendências de formação entre os componentes desta fração pesada. Já os valores de energia de ativação para a fração de resíduo atmosférico (RAT), há uma inflexão clara a aproximadamente 50% de perda de massa indicando a ocorrência de fenômenos diferentes.

MEDEIROS *et al.*(2008) analisaram amostras de dez tipos de petróleo cru brasileiro por TG entre 25-600°C, onde a perda de massa foi observada até 500°C. As frações voláteis das amostras petróleo na faixa de 25-150°C foram recuperadas borbulhando os produtos gasosos de saída das experiências de TG em diclorometano. Cada fração volátil obtida foi analisada por GC-MS para identificação e quantificação dos principais componentes.

Seguindo este procedimento a classificação das amostras de petróleo foi realizada de acordo com as perdas de massa obtidas entre 25-150°C (as quais variaram de 1.76 a 21.89%) e de acordo com os conteúdos de parafina normal, aromáticos e naftenos.

A análise termogravimétrica apresentou grandes vantagens em relação aos procedimentos habituais de destilação para análise de temperaturas na faixa de 25 a 150°C: era rápida, era

possível encontrar a fração desejada em 15 minutos, requeria quantias pequenas de uma amostra, não mais de 500 mg, e era eficiente porque permitia um número grande de amostras ser analisado diariamente, usando só um equipamento.

3.1 Aplicações da análise de gás gerado

A análise de gás gerado, ou EGA- Evolved Gas Analysis, é uma técnica utilizada para determinar a natureza e quantidade de um produto volátil ou os produtos formados durante a degradação térmica de materiais. Essa técnica envolve a análise de espécies gasosas durante a combustão e/ou pirólise, na qual uma série de reações químicas ocorre em função da temperatura, e são analisadas utilizando métodos analíticos térmicos e/ou outras técnicas. EGA é normalmente utilizada para avaliar a rota química das reações de degradação pela determinação da composição dos produtos voláteis de diversos materiais.

Duas abordagens são geralmente utilizadas para EGA, análise simultânea e análise combinada. Na análise simultânea, dois métodos são empregados ao mesmo tempo para analisar os materiais, como por exemplo, os equipamentos acoplados de TG/FTIR e TG/MS, em que os produtos de decomposição que evoluem a partir de materiais pirolisados podem ser monitorados simultaneamente. A técnica de análise combinada, por outro lado, emprega mais de uma amostra para cada instrumento, e não é possível analisar em tempo real (W. Xie e W. P. Pan, 2001).

Lu *et al.* (1999) utilizaram técnicas térmicas analíticas complementares para analisar os produtos gasosos gerados durante a combustão de carvão e combustíveis derivados. Foram empregadas as técnicas de TG-FTIR e TG-MS para estudar os caminhos da reação de formação de produtos gasosos durante combustão, como também para identificar o cloro molecular, HCl, CO, CO₂, H₂O e vários outros compostos orgânicos. A descoberta do cloro molecular indicou a possível formação de compostos de cloro orgânico no processo de combustão. Foi observado que o cloro e as espécies de hidrocarbonetos são liberadas dentro da mesma faixa de temperatura e em concentrações mais altas em maiores razões de aquecimento em comparação com razões menores.

T. Kaljuvee e R. Kuusik. (1999) estudaram a emissão de SO₂ durante a oxidação térmica de um óleo de xisto da Estônia, seus semicoques, além de diferentes amostras de carvão e suas misturas. Os experimentos foram realizados em um equipamento

termogravimétrico sob condições de aquecimento não isotérmicas de 5°C/min, em uma atmosfera de ar seco, com simultânea medição da EGA.

Foi observado que a emissão de SO₂ dos combustíveis se inicia entre 200 a 320°C, dependendo do tipo de enxofre (orgânico, piritita ou sulfato). A emissão ocorre em dois ou três estágios e continua até 580-650°C, em que 35-75% do total de enxofre foi transformado na fase gasosa.

GARCÍA, R. *et al.* (2002) realizaram um estudo comparativo por TG-MS do comportamento da carbonização de diferentes amostras de piche. Diferentes condições operacionais foram utilizadas durante o processo de carbonização na tentativa de cobrir graus diferentes de formação de mesofase. As amostras iniciais, bem como os semicoques obtidos, foram analisadas por análise elementar, microscopia óptica e FTIR. As amostras foram submetidas à decomposição térmica sob condições controladas da temperatura ambiente até 850 °C em um analisador termogravimétrico e um espectrômetro de massas acoplado. Isso proporcionou dados adicionais sobre o processo de volatilização, rendendo informações sobre a evolução de diferentes produtos voláteis como H₂, CH₄, H₂O, CO e CO₂, e sobre possíveis reações químicas que acontecem durante decomposição térmica. Assim, uma visão do processo de formação de mesofase foi obtida.

Com o aumento da temperatura, puderam ser distinguidas várias fases no processo de carbonização das amostras. Em uma amostra de carvão de baixa-temperatura, a volatilização de componentes leves, especialmente fenóis, representou a perda de massa mais significativa.

ARENILLAS, A. *et al.* (2004) caracterizaram um modelo de compostos e um carvão sintético por TG/MS/FTIR para representar o comportamento pirolítico do carvão. Foi preparado um carvão sintético contendo características macroscópicas de um carvão altamente volátil. A caracterização por FTIR revelou a presença de grupos funcionais semelhante aos do carvão. Foram executados testes de pirólise com temperatura controlada em uma termobalança acoplada a um espectrômetro de massas e um analisador infravermelho por transformada de Fourier (TG/MS/FTIR). O comportamento térmico do carvão sintético, (razão de perda de massa e a evolução dos perfis dos compostos gasosos durante testes de pirólise, através de EGA), foi bem parecido ao do carvão betuminoso altamente volátil que foi usado como um material de referência. A grande vantagem de usar a amostra sintética está no fato de sua composição e estrutura poderem ser determinadas com precisão e empregadas em subseqüentes estudos de mecânica;

Capítulo 4

Metodologia Experimental

4. Metodologia Experimental

As atividades realizadas foram as análises de quatro amostras de petróleo por termogravimetria, sendo possível realizar também um estudo cinético da sua degradação; termogravimetria acoplada a espectrometria de massas (TG-MS) utilizando os métodos *MID* e *Scan Analog*; e o teor de enxofre foi mensurado através de fluorescência de Raios X. A metodologia foi realizada nas seguintes etapas:

- Características de TG/DTG das 4 amostras e uma comparação com suas propriedades já caracterizadas;
- Estudo cinético utilizando os dados de TG em três razões de aquecimento, 5, 10 e 20°C/min;
- Análise geral da evolução do petróleo com a temperatura por TG-MS através do método *Scan Analog* e da evolução dos principais compostos com sinais de massa/carga pré-definidos;
- Determinação da concentração total de enxofre das amostras via fluorescência de raios X (ASTM D4294) e comparação com os resultados fornecidos pela Petrobrás;
- Ajuste da metodologia de obtenção da curva de evolução H₂S pelo método MID;
- Apresentação dos resultados de TG-MS para a curva de evolução de H₂S;
- Análise dos padrões de petróleo NIST 2721 e 2722;
- Comparação entre a metodologia utilizada pela Petrobrás para a obtenção da curva de evolução do H₂S, e os resultados de TG-MS.

4.1 As amostras

As amostras analisadas foram fornecidas pela Petrobrás e compreendem quatro tipos diferentes de petróleos. Elas foram analisadas na ordem crescente do seu °API (informado previamente). São elas:

Tabela 4.1 Nomenclatura utilizada nas amostras e o °API

Amostra	°API
PETA	11,0
PETB	15,4
PETC	25,2
PETD	32,7

Foi também fornecida pela Petrobrás a caracterização de cada petróleo por métodos convencionais, sendo de fundamental importância para a análise dos resultados experimentais. Dentre as informações recebidas, a Tabela 4.2 mostra os tipos de hidrocarbonetos que constituem as amostras, seus respectivos percentuais de enxofre, fator de caracterização, resíduo de carbono micro, entre outros.

Tabela 4.2 Caracterização geral dos petróleos

	PETA	PETB	PETC	PETD
DENSIDADE (°API)	11,0	15,4	25,2	32,7
Densidade relativa (a 20/4 °C)	0,9889	0,9592	0,8996	0,8579
TIAC (°C)	-	-	15,87	24,51
Viscosidade (mm ² /s)	50°C 10184 60°C 3790	20°C 15470,0 30°C 4963,0 50°C 907,3	20°C 64,79 30°C 40,09 40°C 26,40 50°C 18,35	20°C 29,460 30°C 17,740 50°C 8,808
Resíduo de carbono micro (% m/m)	14,0	9,7	5,3	3,2
Fator de caracterização Hidrocarbonetos (% m/m)	11,5	11,7	11,8	12,1
saturados	39,50	41,20	48,30	72,10
aromáticos	27,50	26,30	31,00	16,00
resinas	21,90	28,70	18,79	11,10
asfaltenos	11,10	3,84	1,91	0,85
Enxofre (% m/m)	0,510	0,770	0,568	0,226
Enxofre mercaptídico (mg/kg)	360	194	14	10
Nitrogênio (% m/m)	0,41	0,40	0,35	0,12
Nº de acidez total (mg KOH/g)	3,14	1,60	0,25	0,08
Sal (mg NaCl/l)	9445,8	48,0	173,6	296,8
Água e sedimentos (% v/v)	14,0	< 0,05	< 0,05	< 0,05

4.2 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG)

A análise termogravimétrica se deu em uma termobalança **TGA/SDTA 851 – Mettler Toledo**. Amostras com massas de aproximadamente 30 mg foram colocadas num cadinho de alumina de 900 μL . O gás de arraste escolhido para a pirólise foi o hélio a uma vazão controlada de 15 mL/min.

O método de análise consistiu em submeter cada tipo de petróleo a três razões de aquecimento não isotérmicas, da temperatura ambiente até 900°C: 5, 10 e 20°C/min. No final de cada corrida, o fluxo de gás de arraste continuava por mais cinco minutos, enquanto a balança resfriava, para arrastar impurezas existentes no forno.

Os dados de DTG são obtidos pelo próprio software do equipamento e calculados através da razão de perda de massa em relação à variação da temperatura.



Figura 4.1. Termobalança

4.3 Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado a partir dos dados gerados pelas três diferentes curvas utilizando as razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, onde as informações de TG e DTG foram sobrepostas para se escolher uma região de perda de massa comum a todos os petróleos e poder fazer uma comparação da energia de ativação necessária para que um determinado evento ocorresse. Escolhidas as regiões, mostradas nos resultados e discussões, utilizou-se o software StarE, adquirido junto com a termobalança, para a obtenção das curvas de conversão e cálculo da energia de ativação através do modelo *Free Kinetics*, baseado na teoria de Vyazovkin (Vyazovkin & Wight, 1999), que permite obter informações cinéticas de reações complexas.

4.4 Análise Termogravimétrica acoplada à um Espectrômetro de Massas (TG-MS)

Os estudos de decomposição e evolução de gases foram realizados em uma termobalança acoplada a um espectrômetro de massas. As amostras, de aproximadamente 30 mg, foram submetidas a diferentes razões de aquecimento não isotérmica a partir da temperatura ambiente, sob fluxo de hélio a 15 ml/min.

A análise geral dos petróleos com o método de Scan Analog foi realizada a 10°C/min até 500°C para não deteriorar o capilar com temperaturas muito altas. Assim, com os resultados foi possível observar os sinais massa-carga mais evidentes e, empregando o método MID, foi obtida a curva de evolução desses sinais.

Já a evolução do H₂S no petróleo, também com o método MID, foi realizada a 20°C/min até 900°C. Visando aperfeiçoar o método de análise, foram definidas algumas mudanças na metodologia, a principal delas foi a mudança do tempo de detecção, que era de 0,2 segundos, para 0,5, 1,0 e 2,0 segundos, objetivando eliminar o ruído e gerar um sinal mais visível.

Para entender melhor, o tempo de detecção é o tempo em que, em um ciclo, o detector passa recebendo íons de sinal m/z (massa/carga) definidos. Por exemplo, no método MID que é utilizado, foi escolhido que o MS iria detectar a curva de evolução dos seguintes sinais m/z: 32, 33, 34, 35, 36. Assim, o analisador filtra o sinal 32 e manda para o detector, em seguida filtra o 33 e manda para o detector e assim por diante, até chegar no 36, completando um ciclo e retornando para o sinal 32 novamente. Logo, o tempo de detecção é o tempo em que o detector passa recebendo o sinal 32 do analisador, e depois o 33, o 34, e assim sucessivamente.

Deve-se também ter o cuidado para não colocar um tempo muito grande, pois vai demorar muito para que um ciclo seja completado a evolução vai ter temperaturas de análise bem diferentes.

Padrões NIST contaminados com enxofre também foram analisados com a melhor metodologia encontrada, visando encontrar uma curva padrão para a quantificação do H₂S.

Além disso, os resultados da curva de evolução de sulfeto de hidrogênio foram comparados com os dados das curvas de evolução utilizando outra metodologia, informados pela Petrobrás.



Figura 4.2. Termobalança acoplada ao espectrômetro de massas

4.5 Determinação do enxofre por espectrometria de fluorescência de raios X

O teor de enxofre das amostras foi determinado utilizando-se um equipamento de fluorescência de raios X por energia dispersiva da Shimadzu, modelo EDX-800 (Figura 4.3). As análises foram realizadas em ambiente de gás hélio (pressão de 700 a 800 Kpa, pureza de 99,995%). Adotou-se uma curva de calibração com três pontos, baseada na contagem líquida de enxofre em padrões conhecidos.

O enxofre foi determinado com base na norma ABNT NBR 14533: “Produtos de petróleo – Determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios X (energia dispersiva.” Esse método é utilizado em hidrocarbonetos, tais como diesel, nafta, querosene, combustíveis residuais, óleos básicos lubrificantes, óleos hidráulicos, combustíveis de aviação, petróleos, gasolina sem chumbo e outros destilados. Esta norma se aplica para concentrações entre 0,0150 e 5,0% em massa.

A amostra é submetida a um feixe emitido por uma fonte de raios X. A radiação X característica, resultante da excitação dos átomos de enxofre, é medida. A contagem acumulada de pulsos é comparada com as contagens resultantes de amostras de calibração, que compreendem a faixa de concentração de interesse para obter a concentração de enxofre em porcentagem mássica.



Figura 4.3 Fluorescência de raios X por energia dispersiva

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e discussões

5.1 Análise térmica TG/DTG

O estudo consistiu em estabelecer relações e conclusões entre os resultados encontrados na caracterização dos petróleos fornecida pela Petrobrás, na análise térmica e nos parâmetros cinéticos. Para isso, foi escolhida uma curva padrão (20°C/min) de todos os petróleos e, em seguida, plotados os gráficos de TG e DTG que representam o comportamento geral das amostras.

Pode-se perceber nas curvas de TG, Figura 5.1, que elas possuem uma inclinação que praticamente coincide com a ordem do °API, sendo que o petróleo mais leve (maior °API) apresenta perdas de massa maiores do que os petróleos mais pesados num primeiro momento da degradação, em uma região chamada de região de destilação que vai da temperatura ambiente até em torno de 388°C. A segunda região, denominada de região de craqueamento e *visbreaking*, (Kök, 1993; Kök & Karacan, 1998), ocorre entre 388 e 527°C. Após 527°C as perdas de massa permanecem em valores muito baixos até 900°C, onde termina a pirólise e os resíduos formados foram medidos.

Na primeira região, a perda de massa é principalmente atribuída à destilação, onde os hidrocarbonetos leves e médios se vaporizam devido ao aquecimento. Foi observado que uma relação aproximada pode ser feita entre a quantidade de perda de massa inicial e a proporção de hidrocarbonetos saturados no petróleo.

Nas reações de pirólise, conforme a temperatura vai aumentando, começam a ocorrer reações químicas como craqueamento e *visbreaking*. Nesta região se inicia a recuperação de asfaltenos e a formação de coque quando essa recuperação chega a um valor máximo. Nessa região de craqueamento, as ligações C-C, C-H e C-heteroátomo são quebradas, produzindo radicais livres e reativos. Esses radicais podem não só continuar seu próprio craqueamento, como também contribuir na separação de materiais de carbono com baixa relação H/C (Kök, 1993). Foi observado que a quantidade de material consumido nessa região está diretamente relacionada com a quantidade de resinas mensuradas na caracterização, porém não foi possível realizar uma boa relação entre o material consumido e a quantidade de asfaltenos.

Ao final da pirólise, a quantidade de resíduo de carbono obtida foi comparada com as informações da caracterização e se observou uma relativa concordância, levando em

consideração que os valores são muito próximos. Foi possível também obter uma boa relação entre a quantidade de asfaltenos e o coque formado.

Analisando o gráfico da DTG, Figura 5.2, pode-se perceber bem essas duas regiões, destilação e craqueamento, como sendo os dois principais eventos de perda de massa.

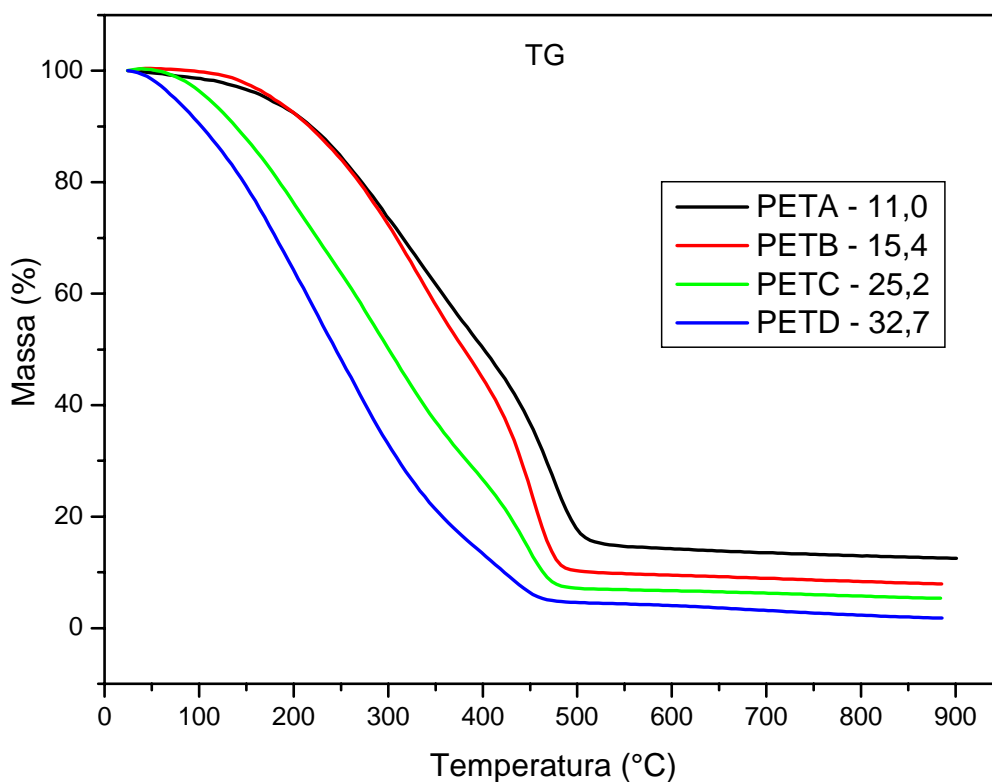


Figura 5.1 TG das amostras de petróleo

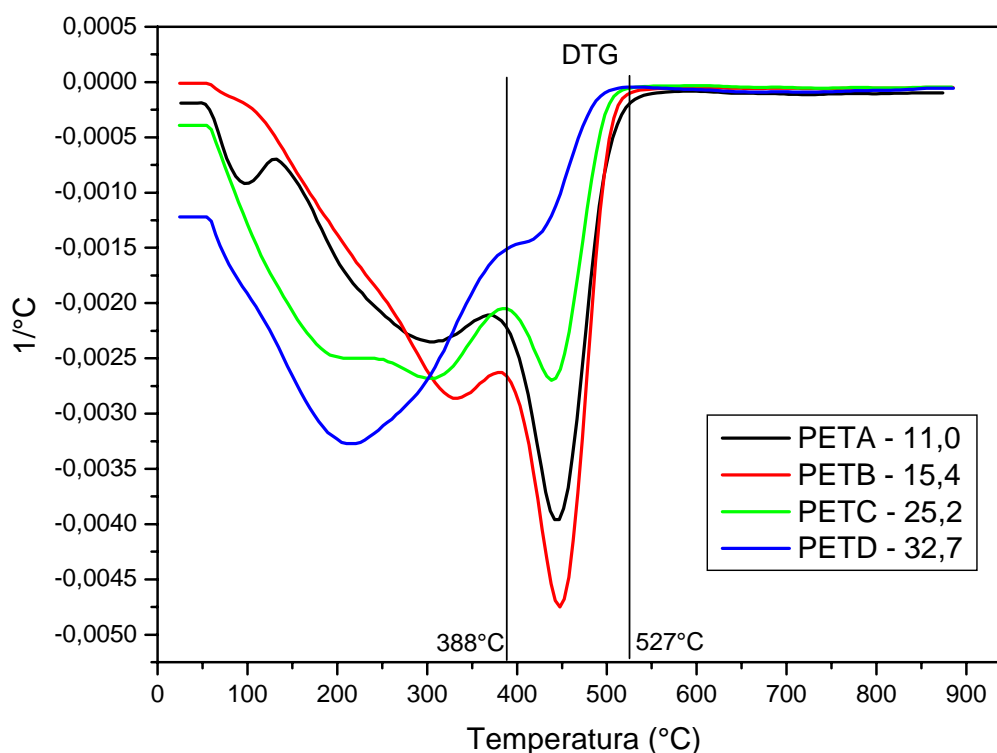


Figura 5.2 DTG das amostras de petróleo

Tabela 5.1. Perda de massa por região das quatro amostras a 20°C/min

Amostra	1ª Região 30 - 388°C	2ª Região 388 - 527°C	527 - 900°C	Resíduo 900°C
PETA	47,1	37,8	2,5	12,6
PETB	52,1	38,0	2,0	7,9
PETC	71,0	22,0	1,7	5,3
PETD	85,0	10,6	2,6	1,8

Comparando os dados obtidos nos gráficos TG/DTG e na Tabela 5.1 com os dados de caracterização informados na Tabela 4.2 da metodologia experimental, podem-se observar correlações diretas entre:

- O percentual de asfaltenos e o resíduo formado a 900 °C;
- O percentual de saturados e a perda de massa na região de destilação;
- O °API e a perda de massa na região de destilação;
- O percentual de resinas e a perda de massa na região de craqueamento;

Além disso, a massa da amostra a 600°C foi comparada com o resíduo de carbono micro, sendo observada uma relação muito próxima, como mostra a Tabela 5.2:

Tabela 5.2. Relação entre a massa a 600°C e o resíduo de carbono

	Massa a 600°C	Resíduo de carbono
PETA	14,20	14,0
PETB	9,5	9,7
PETC	6,7	5,3
PETD	4,0	3,2

Com análise de cada petróleo através do estudo comparativo dos resultados de TG/DTG nas três razões de aquecimento: 5, 10 e 20°C/min, Figuras 5.3 a 5.10, foi possível não só delimitar os dois eventos de perda de massa, as regiões de destilação e de craqueamento, como também agrupar esses dados de cada razão de aquecimento em tabelas, Tabelas 5.3 a 5.6.

Foi possível concluir que apesar desses eventos ocorrerem em faixas de temperaturas diferentes, os valores de perda de massa do primeiro evento tendem a se manter próximos: Por exemplo: PETA perdeu em média 51% de massa na região de destilação nas três razões de aquecimento, enquanto que o PET B perdeu 52%, o PET C 71% e o PET D 88%.

Foi observado em todos os tipos de petróleos que, em pelo menos uma das curvas de aquecimento, ocorre a presença de um terceiro evento de perda de massa, tornando o segundo evento menos expressivo. Esse fenômeno ocorre normalmente após 500°C, e não foi encontrada na literatura pesquisada, qualquer referência a este fato observado, ficando como uma proposta para um estudo posterior. A princípio se entende esse fenômeno como um craqueamento de frações mais pesadas através de um aquecimento mais lento como 5 e 10°C/min.

Assim, não foi encontrada uma relação de perda de massa média na região de craqueamento, já que esse terceiro evento citado acima acaba por minimizar o efeito do segundo.

5.1.1 PETA

O PETA é o petróleo mais denso, ou seja, de menor $^{\circ}$ API (11,0), considerado um óleo pesado. Seus altos valores de resíduo de carbono micro (14% m/m), de resinas (21,9%) e asfaltenos (11,1%) apontam um alto potencial na formação de coque, já que sua massa a 600°C é de 14%. Seu fator de caracterização (KUOP) de 11,5 e seu número de acidez total de 3,14 mg KOH/g indicam uma natureza naftênica do petróleo e uma alta acidez naftênica.

Como possui uma grande quantidade de água e sedimentos 14%, muito maior do que os outros petróleos, o PETA apresentou uma primeira perda de massa entre 30 e 120°C, evento que não foi observado em nenhum outro óleo, como mostram as Figuras 5.3 e 5.4.

Ocorreu uma perda de massa média de 51% na primeira região de destilação, sendo observado que desses 51%, 6% em média foram perdidos até 130°C, o que indica a perda de água nesse intervalo. Assim, na Tabela 5.3 só foi considerada a massa perdida no evento de destilação, o que foi gerado após 130°C. Já no evento de craqueamento, a perda média foi de 35%.

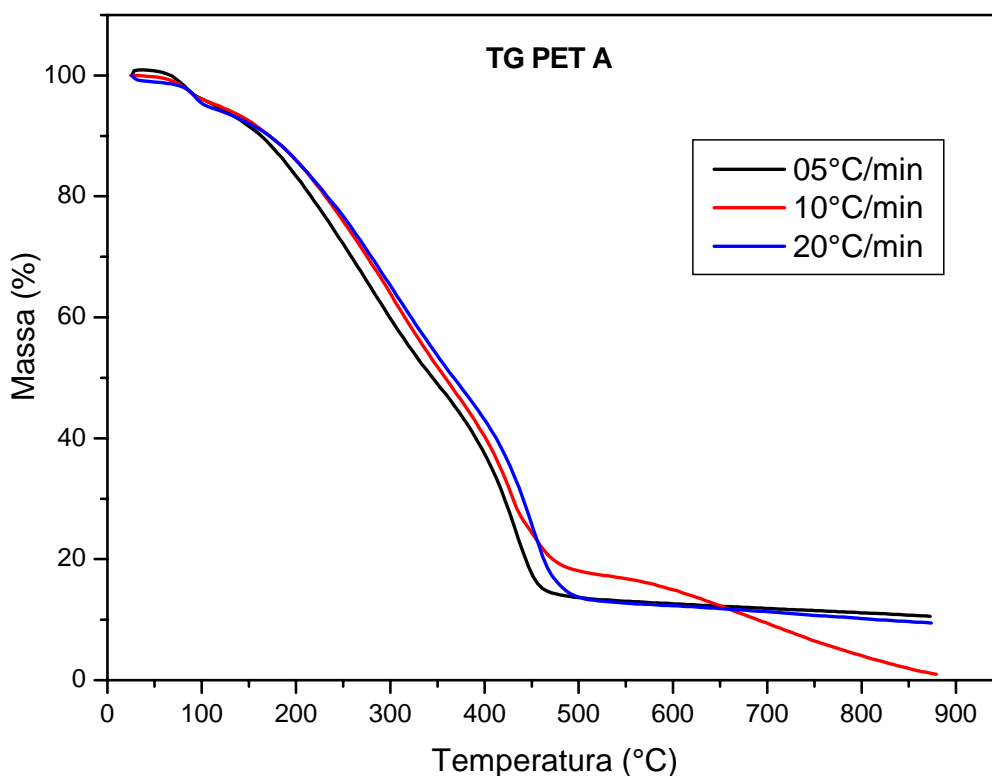


Figura 5.3. TG do PET A

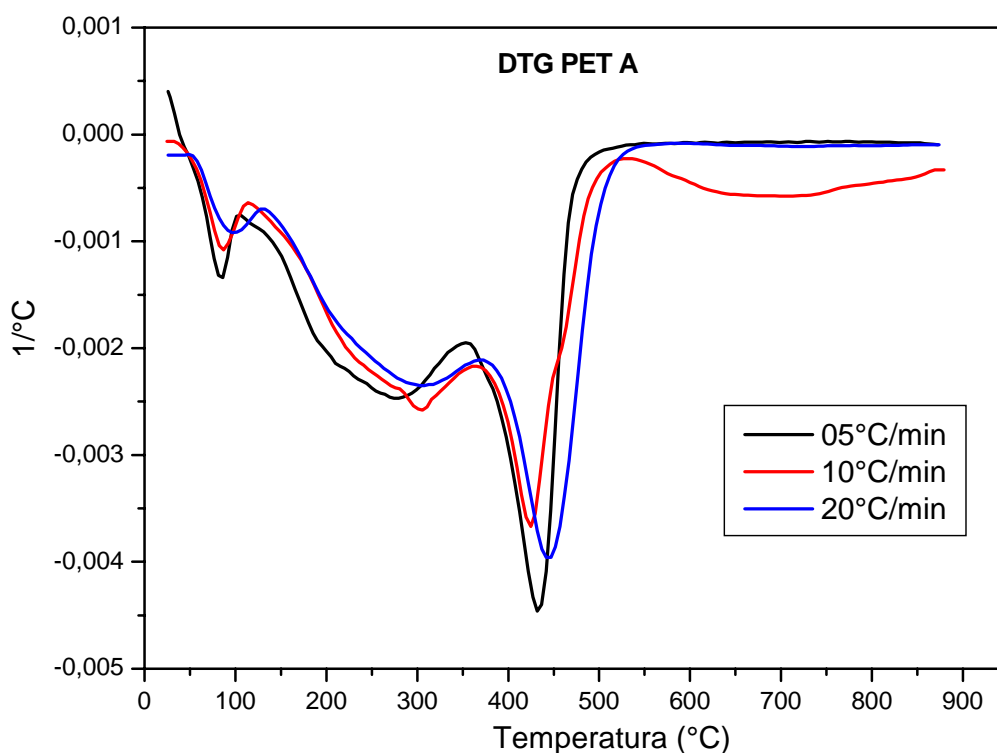


Figura 5.4. DTG do PET A

Tabela 5.3. Perdas de massa e suas faixas de temperatura do PET A

PET A Razão	Faixa de Temperatura (°C)		Perda de Massa (%)	
	Evento I	Evento II	Evento I*	Evento II
05°C/min	30-353	353-515	47	35
10°C/min	30-363	363-521	46	32
20°C/min	30-373	373-531	44	38

* Já desconsiderada a perda de água até 130°C

5.1.2 PETB

O PETB possui grau API de 15,4, o que o caracteriza também como um petróleo pesado. Por possuir um alto número de resíduo de carbono micro (9,7% m/m), de resinas principalmente (28,7%), e de asfaltenos (3,84%), pode-se perceber uma tendência à formação de coque em sua massa a 600°C de 9,7%.

Os valores de fator de caracterização de 11,7 e de acidez total, 1,6 mg KOH/g, indicam uma natureza naftênica do petróleo e também uma acidez, porém não tão acentuada quanto o PETA. Essa natureza naftênica pesada dos petróleos PETA e PETB revelam propriedades como a de resistência à oxidação, e de produzir derivados como gasolina, diesel e lubrificantes com média qualidade.

Nos gráficos de TG e DTG abaixo, Figuras 5.5 e 5.6, foram observadas perdas um pouco maiores nas duas regiões se comparadas às do PETA. De 52% durante a destilação, possivelmente causada pela maior quantidade de hidrocarbonetos saturados; e de 37% na segunda, indicando que as resinas têm influência no craqueamento, já que o PETB possui 28,7% desse tipo de hidrocarboneto, enquanto que o PETA possui 21,9% e perdeu 35%.

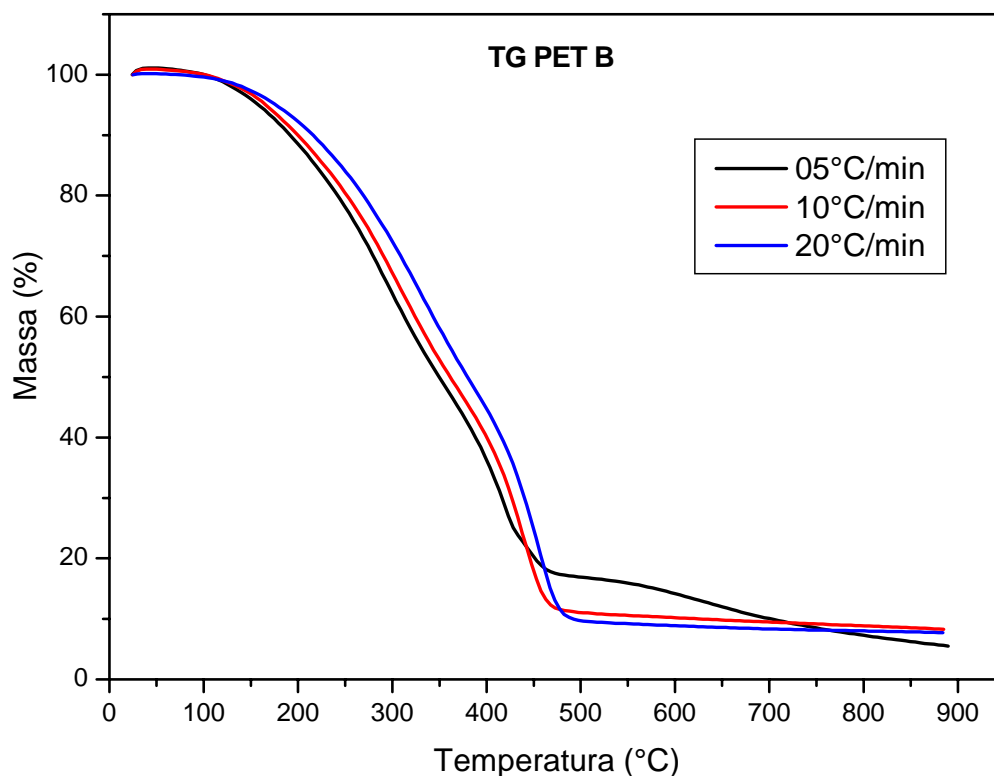


Figura 5.5. TG do PET B

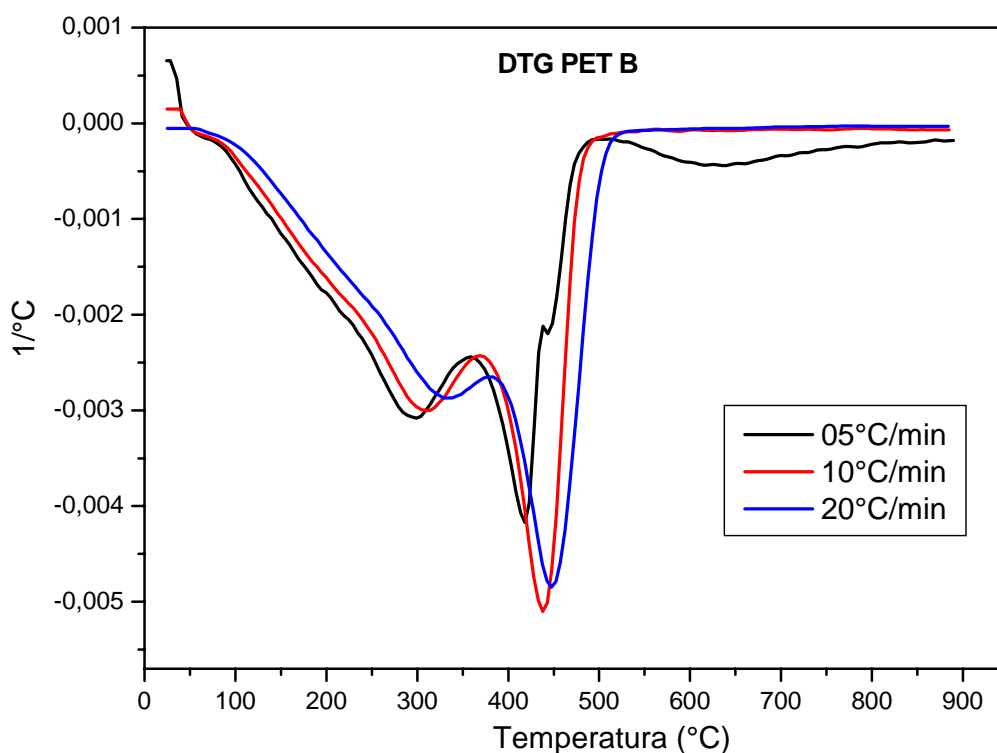


Figura 5.6 DTG do PET B

Tabela 5.4. Perdas de massa e suas faixas de temperatura do PET B

PET B Razão	Faixa de Temperatura (°C)		Perda de Massa (%)	
	Evento I	Evento II	Evento I	Evento II
05°C/min	30-355	355-488	54	32
10°C/min	30-368	368-492	52	37
20°C/min	30-379	379-516	50	40

5.1.3 PET C

O PETC, segundo o *American Petroleum Institute*, é um petróleo do tipo médio, já que seu grau API é de 25,2. Seu fator de caracterização revela que sua natureza não é nem naftênica, nem parafínica, além disso, apresenta uma baixa acidez naftênica. Por possuir aromáticos em grandes quantidades, o PETC se destaca por produzir gasolina de ótima qualidade.

Os gráficos de TG e DTG, Figuras 5.7 e 5.8, e sua considerável composição de hidrocarbonetos saturados mostram uma destilação com maior intensidade se comparada aos dois primeiro petróleos, já que o PETC perde em média 71% de massa nessa região, enquanto que perde apenas cerca de 20% na fase de craqueamento.

Além disso, sua massa a 600°C de 6,7% indica uma fraca tendência à formação de coque, representada também pelo baixo valor de asfaltenos, 1,91%.

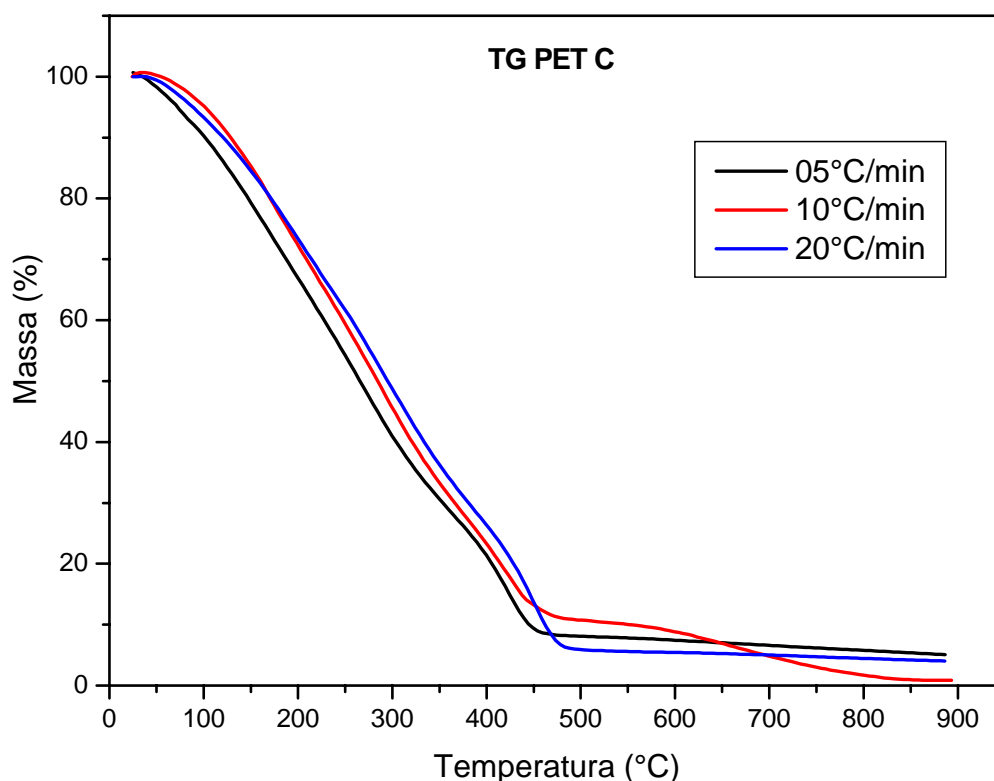


Figura 5.7. TG do PET C

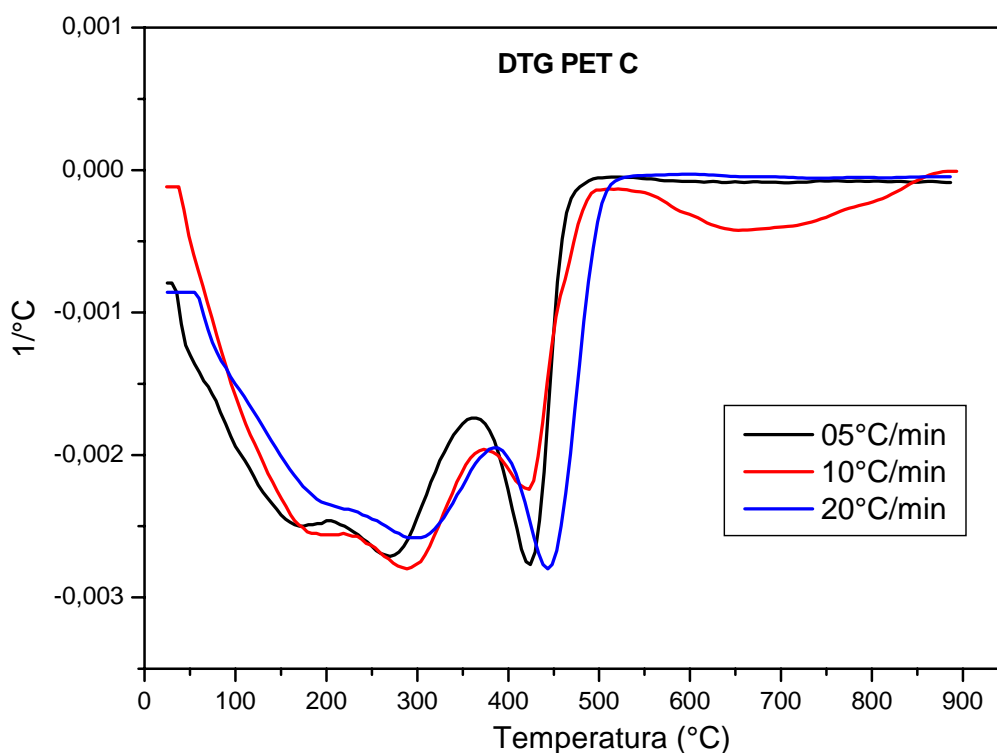


Figura 5.8. DTG do PET C

Tabela 5.5. Perdas de massa e suas faixas de temperatura do PET C

PET C Razão	Faixa de Temperatura (°C)		Perda de Massa (%)	
	Evento I	Evento II	Evento I	Evento II
05°C/min	30-359	359-479	71	20
10°C/min	30-374	374-494	72	17
20°C/min	30-382	382-515	70	25

5.1.4 PET D

O PETD é o menos denso de todos, com $^{\circ}\text{API}$ de 32,7, e é classificado como petróleo leve. Seu fator de caracterização de 12,1 indica um material predominantemente parafínico, o que é ratificado pela sua composição de hidrocarbonetos saturados, 72%. Os parafínicos tendem a produzir QAV e diesel de boa qualidade. É um óleo com poucos contaminantes e uma acidez natfênica desprezível, 0,08 mg KOH/g.

Assim, era de se esperar que o PETD fosse quase todo consumido durante a destilação, em torno de 88% de sua massa, como mostram as Figuras 5.9 e 5.10. Ainda é observado um discreto evento de craqueamento, volatilizando cerca de 6% da massa; e um resíduo de 4% a 600°C comparável ao resíduo de carbono micro.

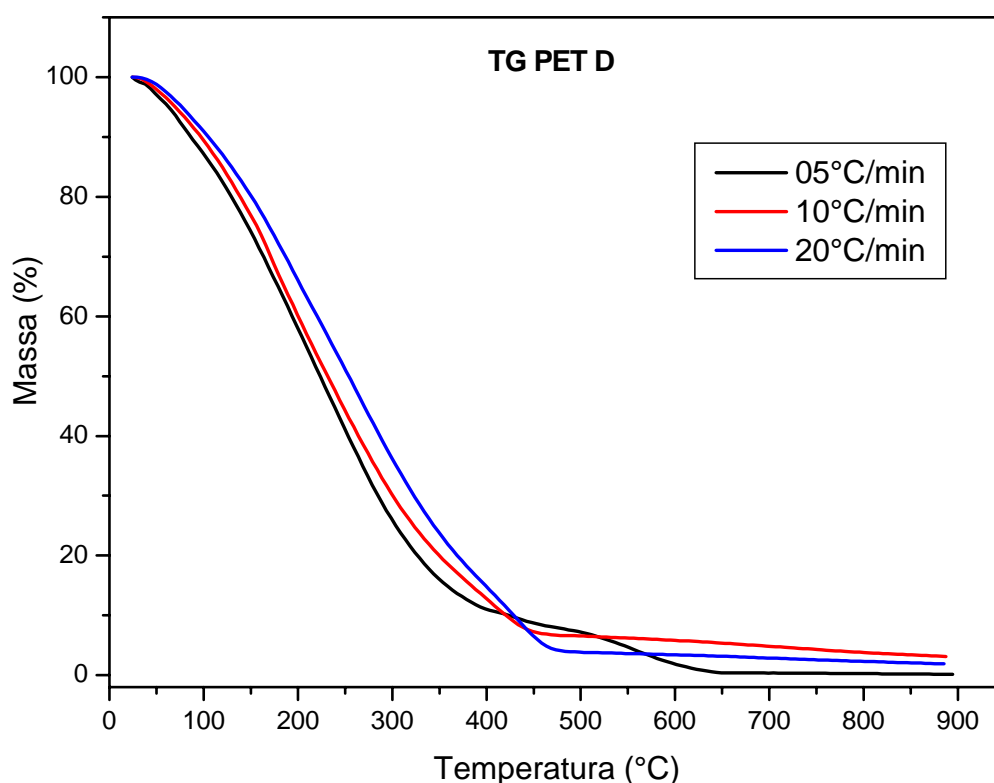


Figura 5.9. TG do PET D

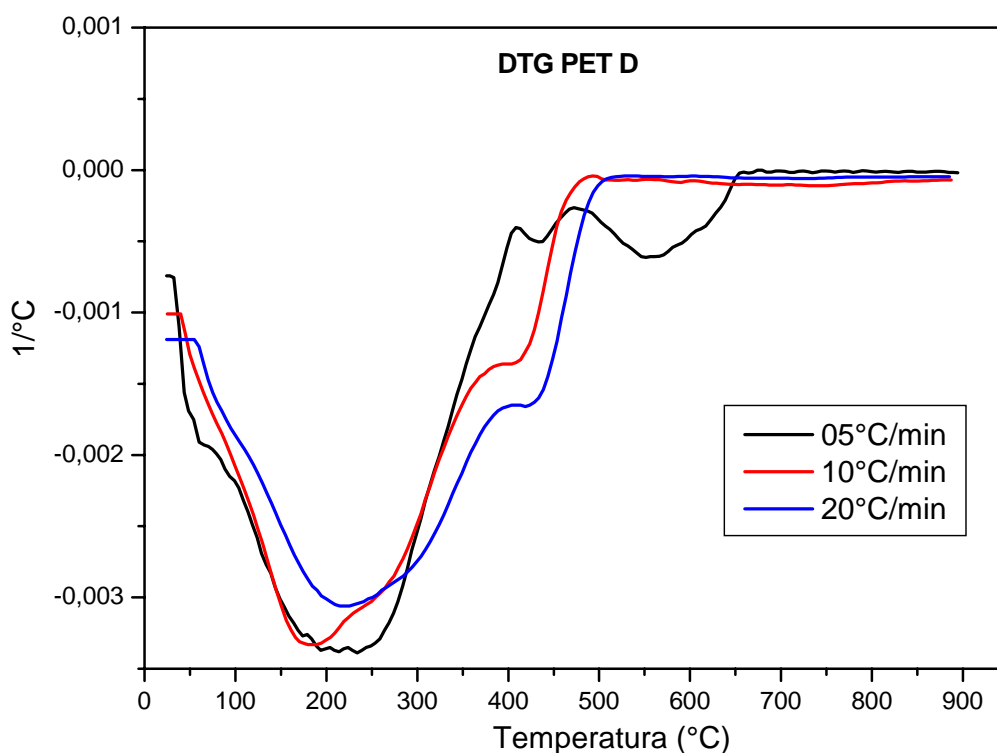


Figura 5.10. DTG do PET D

Tabela 5.6. Perdas de massa e suas faixas de temperatura do PET D

PET D Razão	Faixa de Temperatura (°C)		Perda de Massa (%)	
	Evento I	Evento II	Evento I	Evento II
05°C/min	30-405	405-472	89	03
10°C/min	30-407	407-487	88	05
20°C/min	30-410	410-507	87	09

5.2 Estudo Cinético

O cálculo da energia de ativação aparente se dá através da conversão em três curvas de aquecimento por amostra, pelo modelo *Free Kinetics* de Vyazovkin, apresentadas na seção anterior. Foram plotados dois gráficos de energia de ativação, Figuras 5.11 e 5.12. O primeiro trata da energia na região de destilação de cada amostra delimitada pelo gráfico de DTG no primeiro evento de perda de massa, ou seja, de 30 até aproximadamente 388°C; e o segundo foi gerado a partir de toda a degradação térmica, de 30 a 900°C.

Observa-se que cada curva de energia de ativação aparente em relação à conversão apresenta um perfil distinto, e isso ocorre em função da composição de cada amostra. Diferentes substâncias participam do processo tanto em relação à destilação, quanto à formação de novas substâncias nos estágios de decomposição.

No primeiro gráfico, a energia de ativação aparente das duas primeiras amostras, PETA e PETB, possuem perfis parecidos a partir de uma conversão de 25%, já que são petróleos pesados com características semelhantes. O PETD manteve-se praticamente constante durante a conversão, e com uma energia muito menor do que os dois primeiros, já que é composto em maior quantidade por hidrocarbonetos saturados, que volatilizam naturalmente nessa região. O PETC, que não tem uma característica marcante, apresentou uma inclinação com o aumento da conversão.

No segundo gráfico, as amostras mantiveram uma tendência horizontal, ou com leve inclinação, e em seguida apresentaram pontos de inflexão. Esses resultados sugerem que os valores de energia de ativação aparente não distinguem com clareza um óleo do outro, mas apontam uma tendência de comportamento.

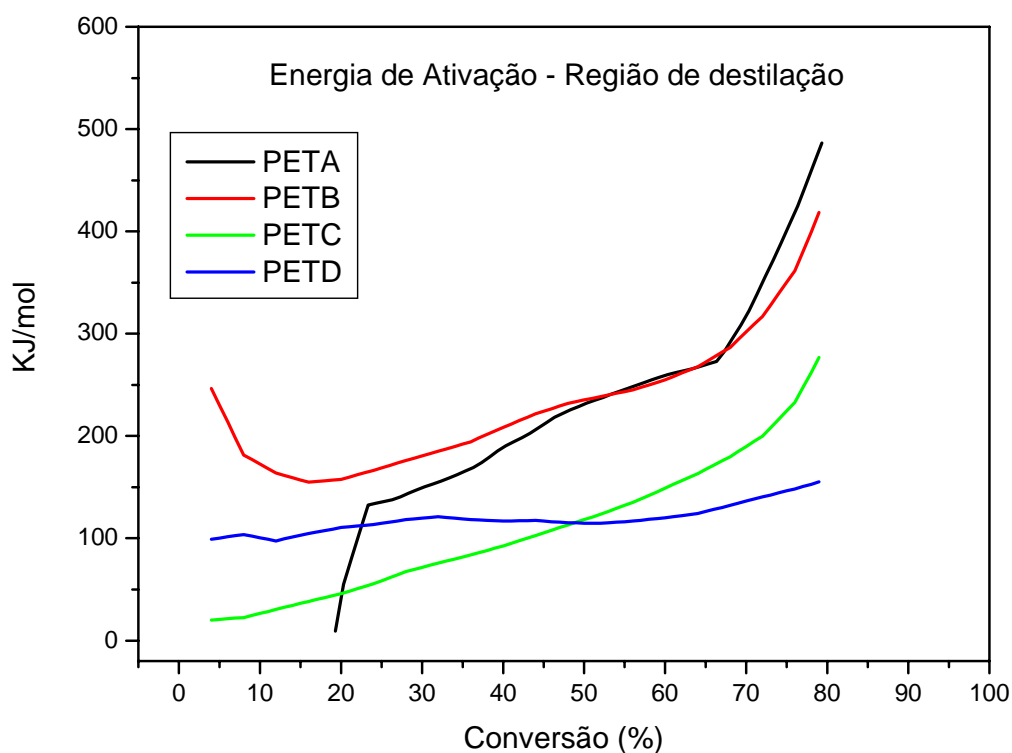


Figura 5.11. Energia de ativação aparente das amostras de petróleo na região de destilação

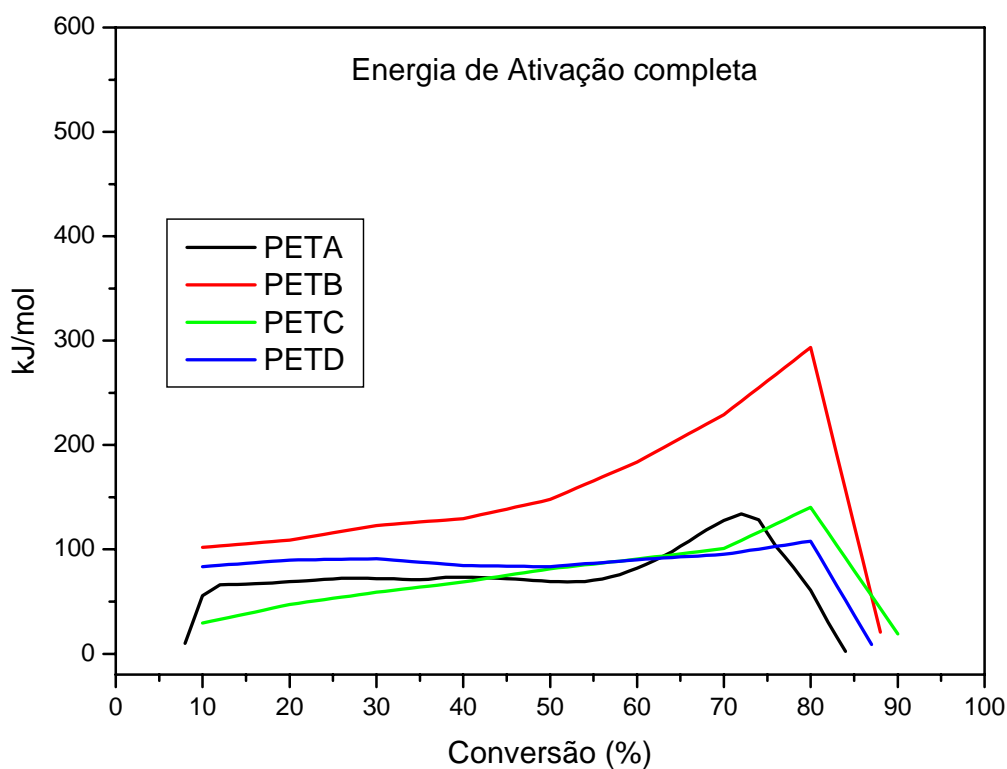


Figura 5.12. Energia de ativação aparente das amostras de petróleo durante toda degradação

5.3 Análise geral do petróleo por TG-MS

Em um primeiro momento, as amostras foram analisadas para se descobrir as massas constituintes do petróleo que o espectrômetro encontrava, para então fazer as escolhas dos principais sinais massa-carga e analisar as evoluções. Como essas evoluções apresentaram o mesmo perfil, é mostrado apenas o resultado de uma amostra.

Foi realizada a varredura de 1 até a 100 u.m.a. (unidade de massa atômica), e a Figura 5.13 mostra a varredura da unidade 1 até a 20 do PETA onde apareceram os seguintes sinais: 1 e 2 do Hidrogênio (H^+ e H_2^+); 4 do Hélio (He_2^+); e 17 e 18 provavelmente de $[OH]^+$ e H_2O^+ . É preciso lembrar que o sinal positivo é referente à ionização da substância antes de ser separada e detectada.

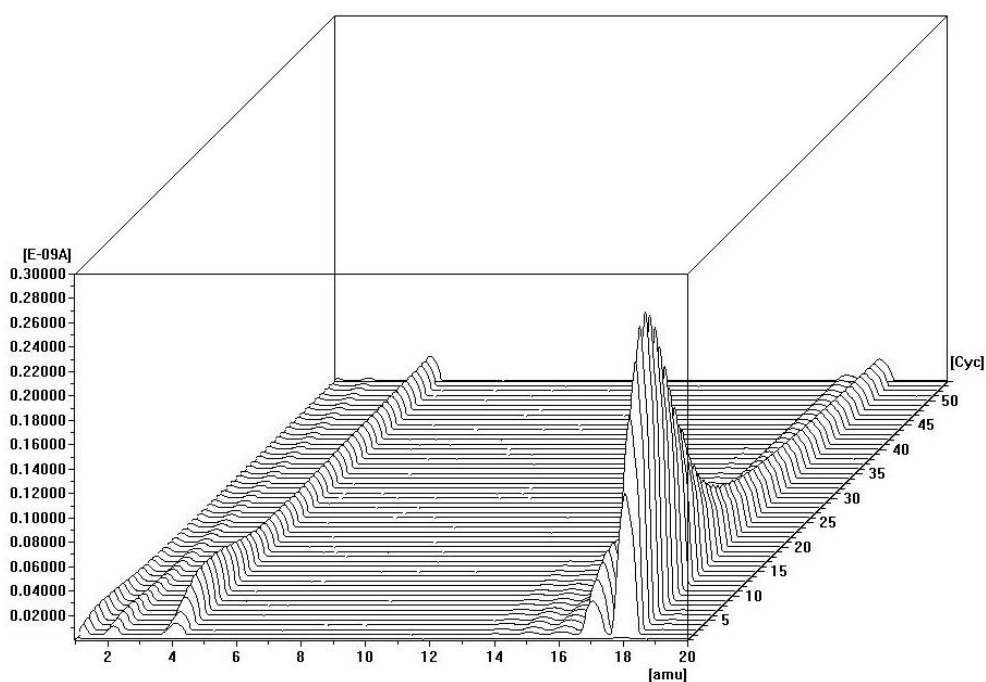


Figura 5.13. Varredura por TG-MS da u.m.a. 1 a 20

Nos resultados de evolução dos compostos de u.m.a. superior a 20 foram observados intervalos de sinais onde não se detectava nenhuma massa, e intervalos em que se detectavam sinais consecutivos, como mostra a Figura 5.14.

Devido à complexidade da composição do petróleo, não é possível dizer quais compostos estão evoluindo de cada sinal massa-carga detectado, muito menos o tipo de cadeia, ou até mesmo diferenciar compostos diferentes com a mesma massa. Porém sabe-se que o petróleo é formado basicamente por cadeias de carbono e hidrogênio com ligações

simples, podendo ser de cadeias lineares, ramificadas ou aromáticas. E, ao se degradar, libera frações voláteis que são classificadas de acordo com o número de átomos de carbono e em intervalos de temperatura.

Foi observado nos gráficos que o último sinal de cada intervalo é igual à massa de um hidrocarboneto saturado, por exemplo: o butano (C_4H_{10}) tem massa molecular de 58 u.m.a. Localizando o sinal 58 no espectro da Figura 5.14 (c), percebe-se uma pequena evolução, enquanto que os sinais imediatamente anteriores como 57, 56, 55, 54 e 53, apresentam evoluções bastante consideráveis, o que indica a presença de moléculas de hidrocarbonetos com quatro átomos de carbono (de qualquer tipo de cadeia) que, com a ionização e/ou com o aumento da temperatura tiveram as ligações com o hidrogênio quebradas, formando compostos de massa menores do que a do hidrocarboneto saturado.

Usando esse pensamento, o espectro de massas foi dividido em seis grupos denominados de C2 até C7, de modo que o algarismo indica o número de carbonos existente em cada intervalo de massas encontrada, a Tabela 5.7 mostra esses grupos. Observa-se que conforme aumenta o número de carbonos, aumenta também o número de fragmentos detectados.

É importante considerar que no petróleo não existem apenas compostos formados por carbono e hidrogênio, existem também contaminantes como o oxigênio, o nitrogênio e o enxofre, formando compostos orgânicos e inorgânicos que evoluem com a temperatura e são detectados pelo espectrômetro. Esses sinais podem possuir a mesma massa de moléculas esperadas, ou suas frações, na análise e mascarar os resultados, como por exemplo o CO_2 que possui 44 u.m.a., a mesma quantidade que o propano C_3H_8 . Por isso, neste estudo foi analisado o caráter geral de grupos de hidrocarbonetos, e não um sinal específico.

Tabela 5.7. Frações de hidrocarbonetos detectadas pelo espectrômetro de massas

Grupo	Hidrocarboneto Saturado	Sinais encontrados
C2	C_2H_6 – M.M. = 30 u.m.a.	30, 29, 28, 27, 26, 25
C3	C_3H_8 – M.M. = 44 u.m.a.	44, 43, 42, 41, 40, 39
C4	C_4H_{10} – M.M. = 58 u.m.a.	58, 57, 56, 55, 54, 53
C5	C_5H_{12} – M.M. = 72 u.m.a.	72, 71, 70, 69, 68, 67, 66, 65
C6	C_6H_{14} – M.M. = 86 u.m.a.	86, 85, 84, 83, 82, 81, 80, 79, 78, 77
C7	C_7H_{16} – M.M. = 100 u.m.a.	100, 99, 98, 97, 96, 95, 94, 93, 92, 91

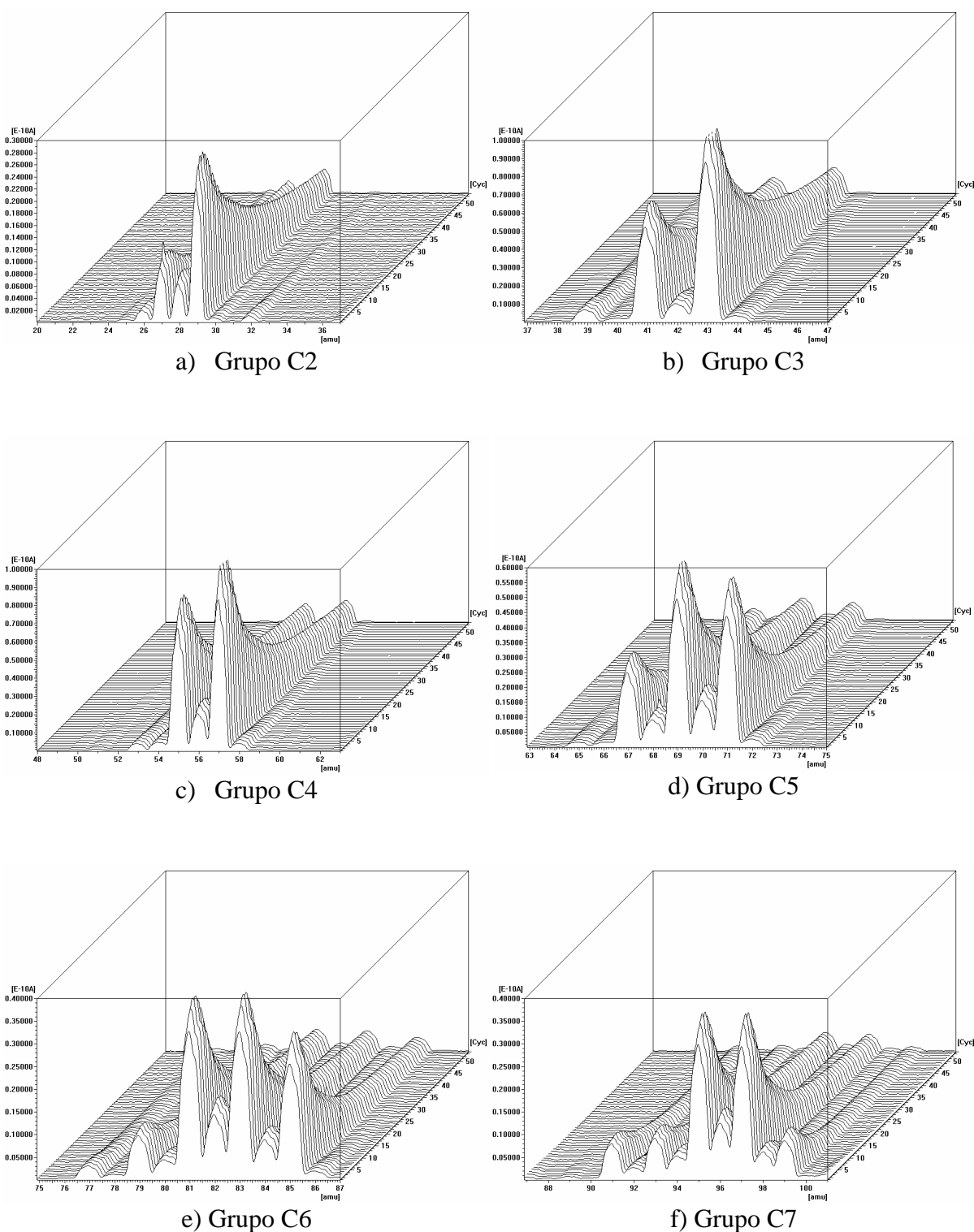


Figura 5.14 Varredura por TG-MS das massas separadas por grupos: a) C2: de 20 a 37; b) C3: de 37 a 47; c) C4: de 48 a 63; d) C5: de 63 a 75; e) C6: de 75 a 87; f) C7: de 87 a 100.

Em seguida, as amostras foram analisadas pelo método de massas conhecidas (MID), de modo que foram selecionados para detecção todos os sinais encontrados na coluna “sinais encontrados”, na Tabela 5.7, a fim de se obter a curva de evolução desses compostos com a temperatura com maior precisão.

O primeiro sinal analisado foi o 18, que corresponde basicamente à evolução da água. Para plotar o gráfico foi preciso aumentar a escala das curvas do PETB, C e D, que está do lado direito, enquanto que a do PETA está lado esquerdo. Os resultados comprovam os dados da caracterização preliminar informada de que o PETA é composto de 14% de água, enquanto que os outros petróleos possuem menos de 0,05%.

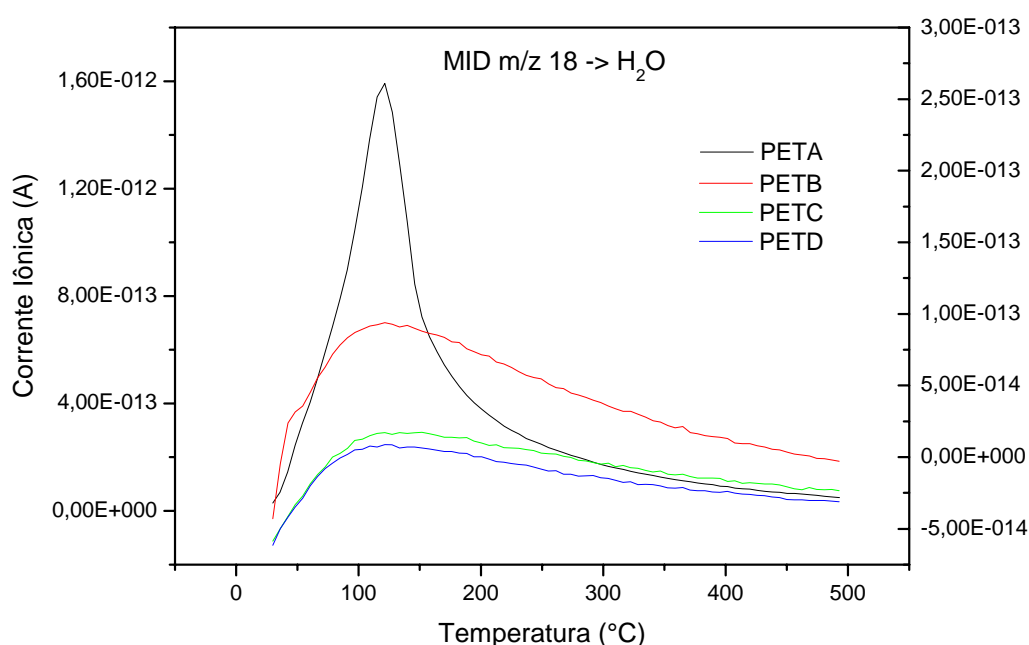


Figura 5.15 Evolução da água nas quatro amostras

Uma proposta de aplicação do TG-MS é apresentada a seguir. Foi observado pelo método MID, que os sinais dos compostos dos mesmos grupos tinham curvas bem parecidas, porém com intensidades diferentes. Assim, foram selecionados e plotados os maiores sinais dos grupos C5, C6 e C7, que correspondem basicamente ao grupo de hidrocarbonetos constituintes da gasolina, com o objetivo de fazer uma relação com as características pré-determinadas das amostras. Assim, em cada gráfico abaixo (Figuras 5.16 a 5.19), as curvas referentes ao C5, C6 e C7 são os seus respectivos sinais massa-carga de maior intensidade. No grupo do C5 foi utilizado o sinal 69, no do C6 o 81, e no C7 o 95.

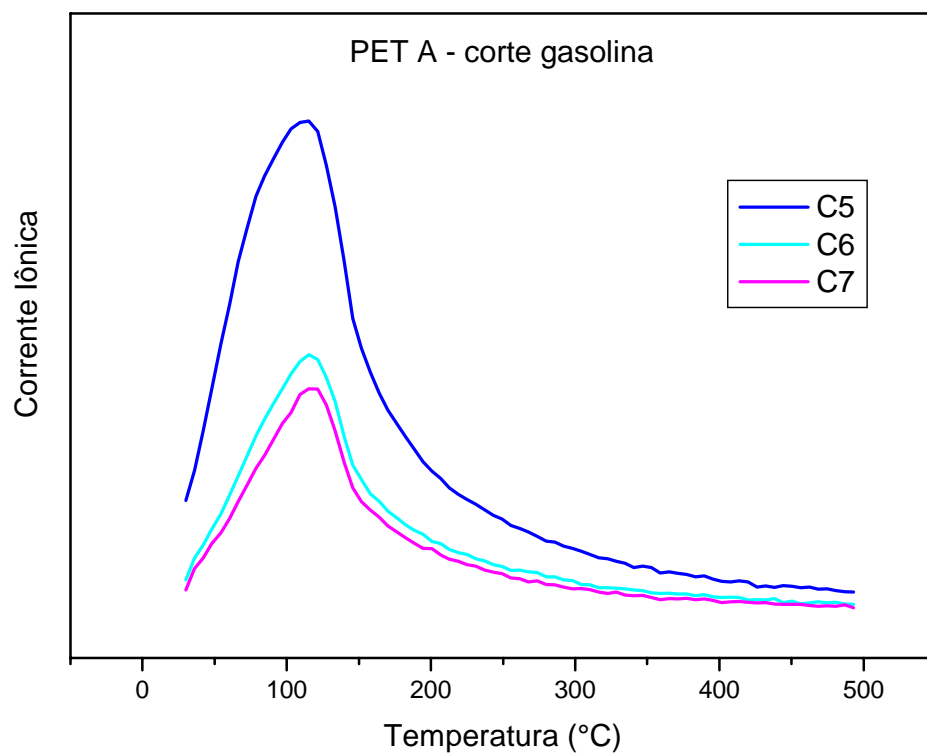


Figura 5.16 Evolução dos sinais 69 (Grupo C5), 81 (Grupo C6) e 95 (Grupo C7) no PETA

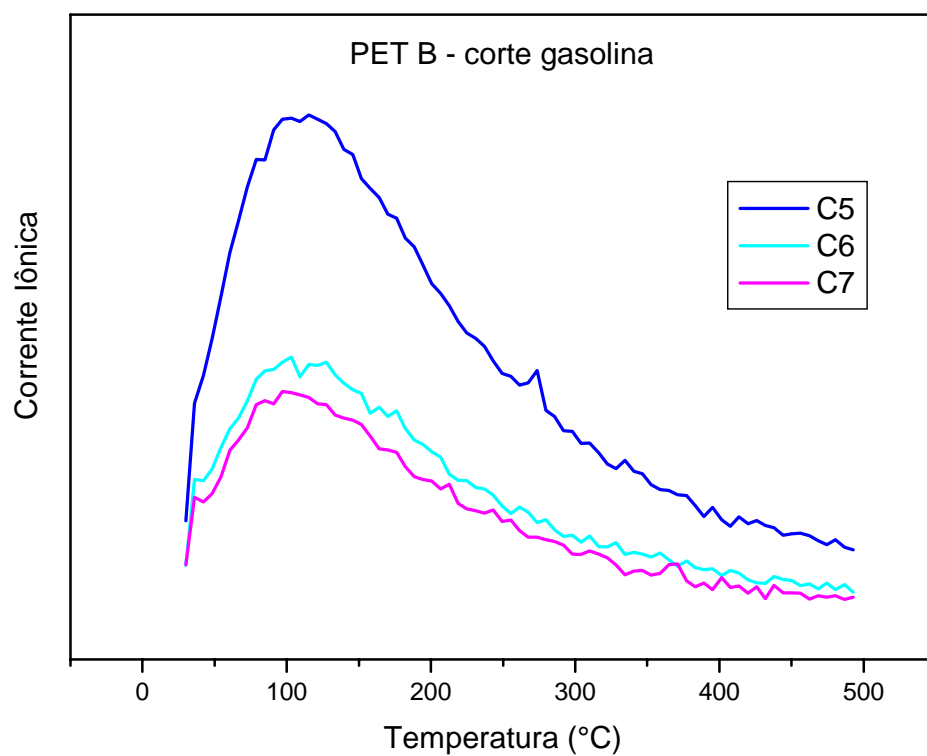


Figura 5.17 Evolução dos sinais 69 (Grupo C5), 81 (Grupo C6) e 95 (Grupo C7) no PETB

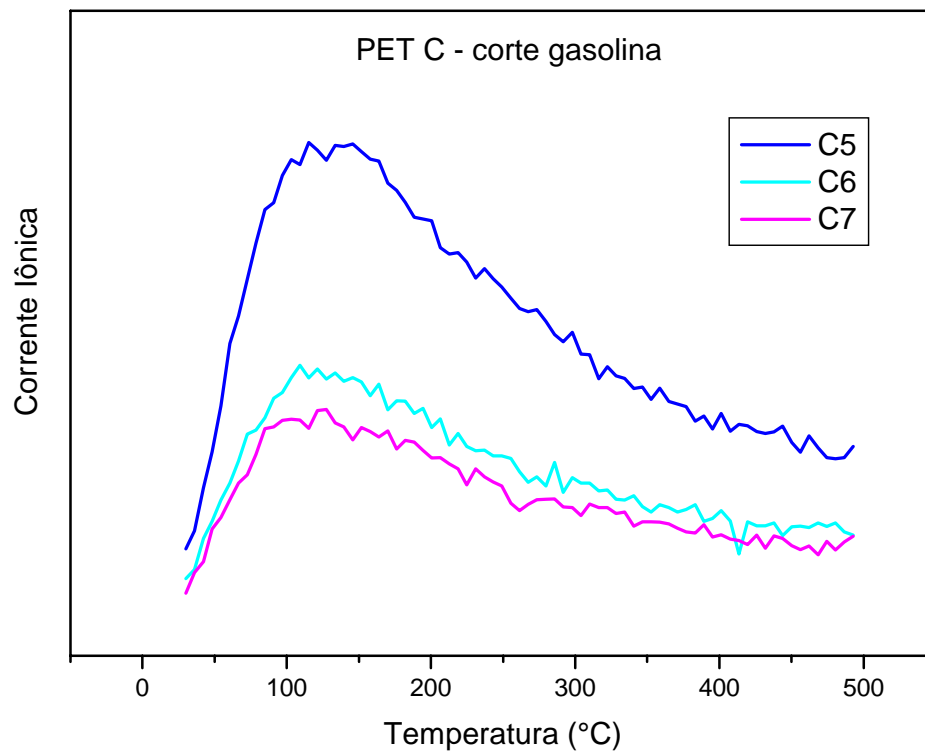


Figura 5.18 Evolução dos sinais 69 (Grupo C5), 81 (Grupo C6) e 95 (Grupo C7) no PETC

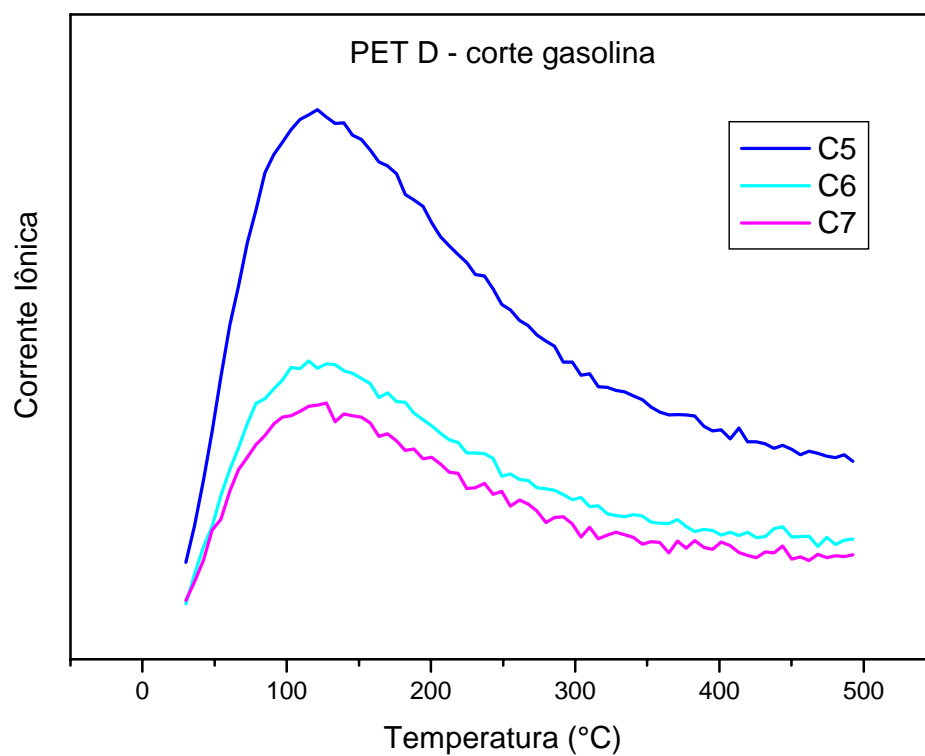


Figura 5.19 Evolução dos sinais 69 (Grupo C5), 81 (Grupo C6) e 95 (Grupo C7) no PETD

Analisando os quatro gráficos, é possível entender algumas características dos petróleos e seus possíveis derivados, nesse caso a gasolina. Por exemplo, o PETA e o PETB são petróleos pesados, não possuem muitos hidrocarbonetos aromáticos, e por isso não produzem gasolina de alta octanagem, porém a 250°C praticamente todos os hidrocarbonetos da faixa de C₅ a C₇ são destilados, levando a um produto de média qualidade.

Já o PETC e o PETD possuem evoluções parecidas para os compostos dessa faixa, os produtos se volatilizam em temperaturas até 350°C. A grande diferença está na composição do PETC que é rica em hidrocarbonetos aromáticos, que promovem uma melhor qualidade da gasolina. Uma grande quantidade de saturados qualifica o PETD a produzir QAV e diesel de ótima qualidade.

5.4 Determinação da concentração total de enxofre

A concentração total de enxofre das amostras foi obtida via FRX, segundo a norma NBR 14533, que está fundamentada na ASTM D4294. Os resultados foram comparados com os enviados pela Petrobrás, e apresentaram ótima reprodutibilidade (Tabela 5.8). O gráfico a seguir, Figura 5.20, mostra que não existe uma relação direta entre o °API e o teor de enxofre, onde os outros pontos representam as características de outros petróleos já analisados, apenas para efeito de comparação.

Tabela 5.8. Resultados de enxofre total via FRX obtidos no Laboratório e fornecidos pela Petrobrás

Amostras	°API	Enxofre (%)	
		Labor.	BR
PETA	11,0	0,522	0,510
PETB	15,4	0,800	0,770
PETC	25,2	0,563	0,568
PETD	32,7	0,186	0,226

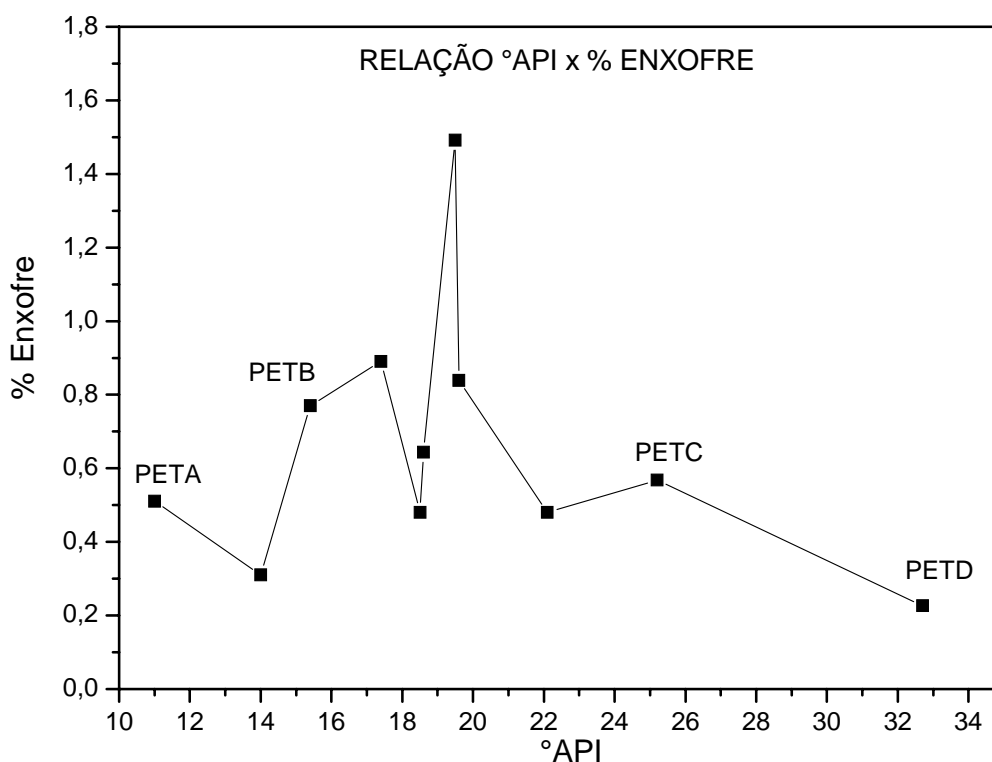


Figura 5.20. Relação entre o °API e o percentual de enxofre

5.5 Ajuste da metodologia de obtenção da curva de evolução H₂S pelo método MID

As Figuras 5.21 a 5.23 mostram a evolução do sinal m/z 34 do PETB em diferentes tempos de detecção, enquanto que a Figura 5.24 mostra um comparativo entre eles. Foi observado que o tempo de detecção de 2,0 segundos foi o que apresentou a melhor relação entre o resultado e tempo gasto para se terminar um ciclo. Assim, ele foi utilizado como parâmetro para a análise dos padrões de petróleo NIST e demais amostras de petróleo que serão apresentadas a seguir.

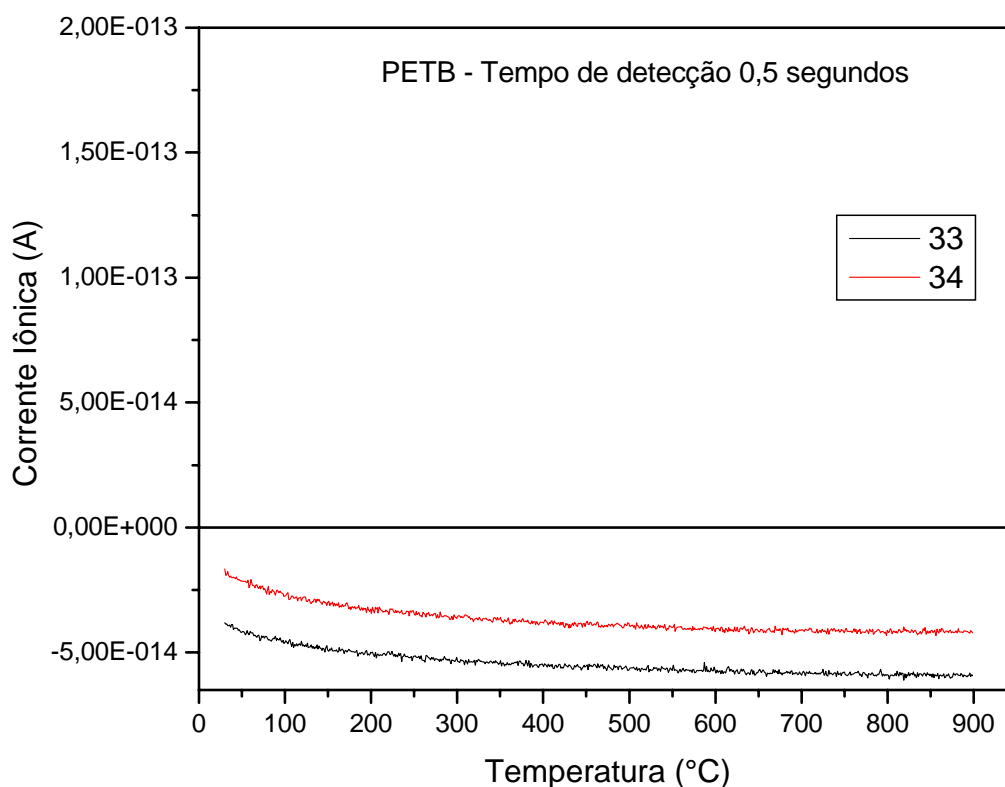


Figura 5.21. Análise do PETB pelo método MID com tempo de detecção de 0,5 segundos

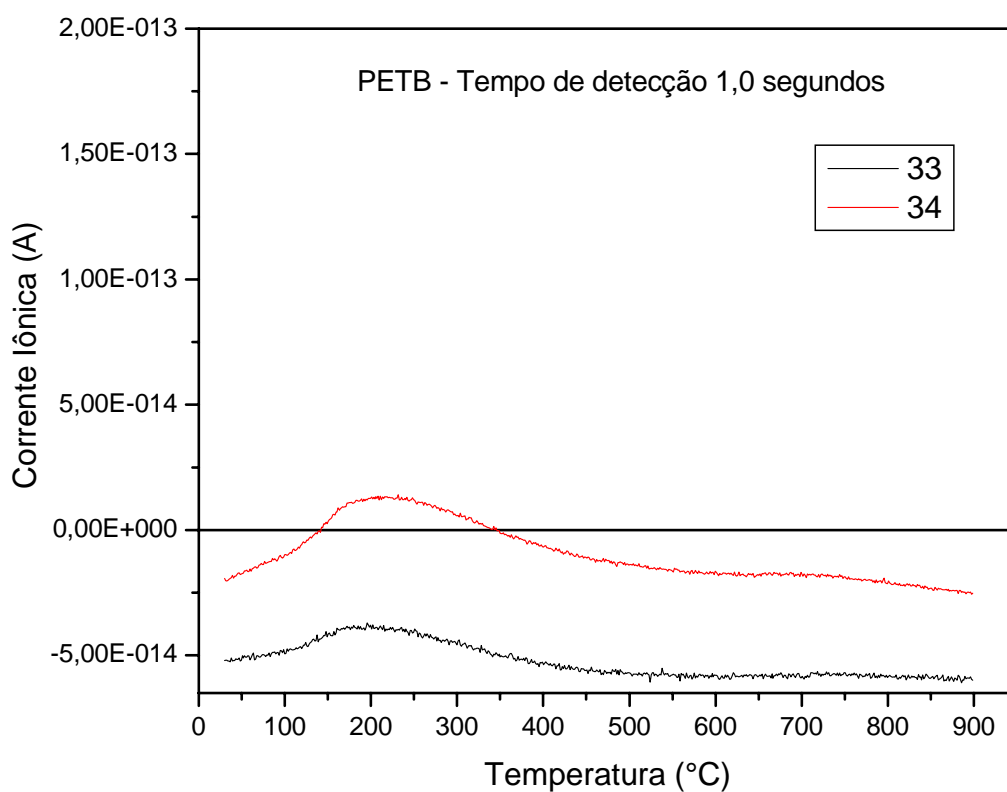


Figura 5.22. Análise do PETB pelo método MID com tempo de detecção de 1,0 segundos

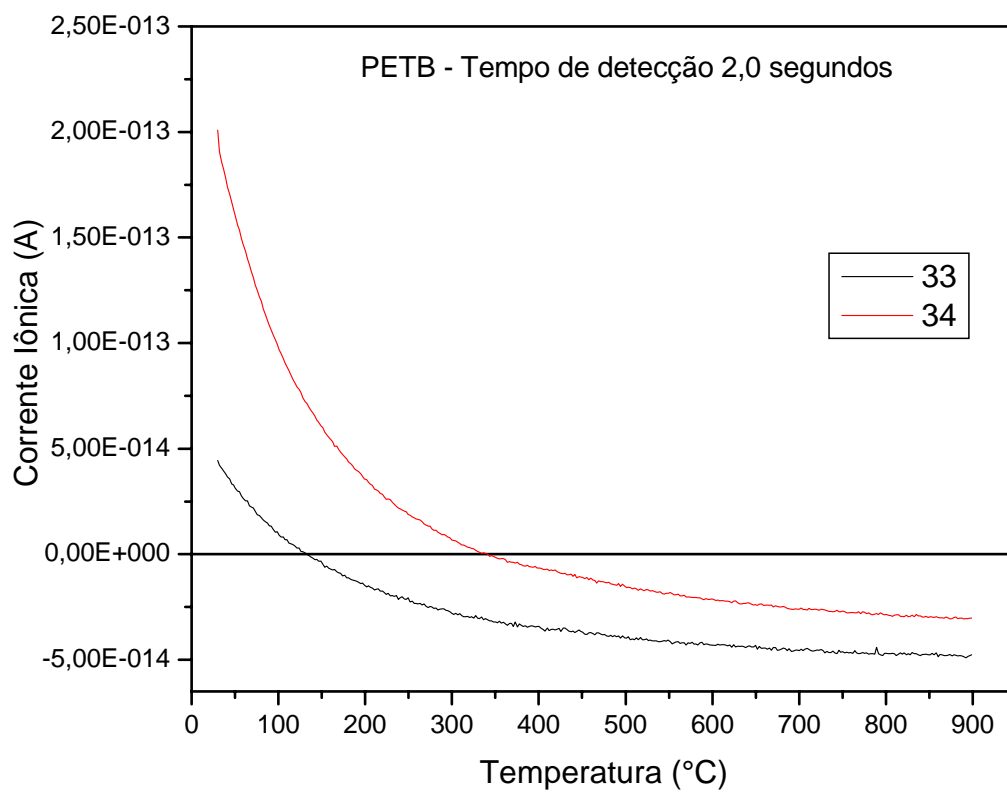


Figura 5.23. Análise do PETB pelo método MID com tempo de detecção de 2,0 segundos

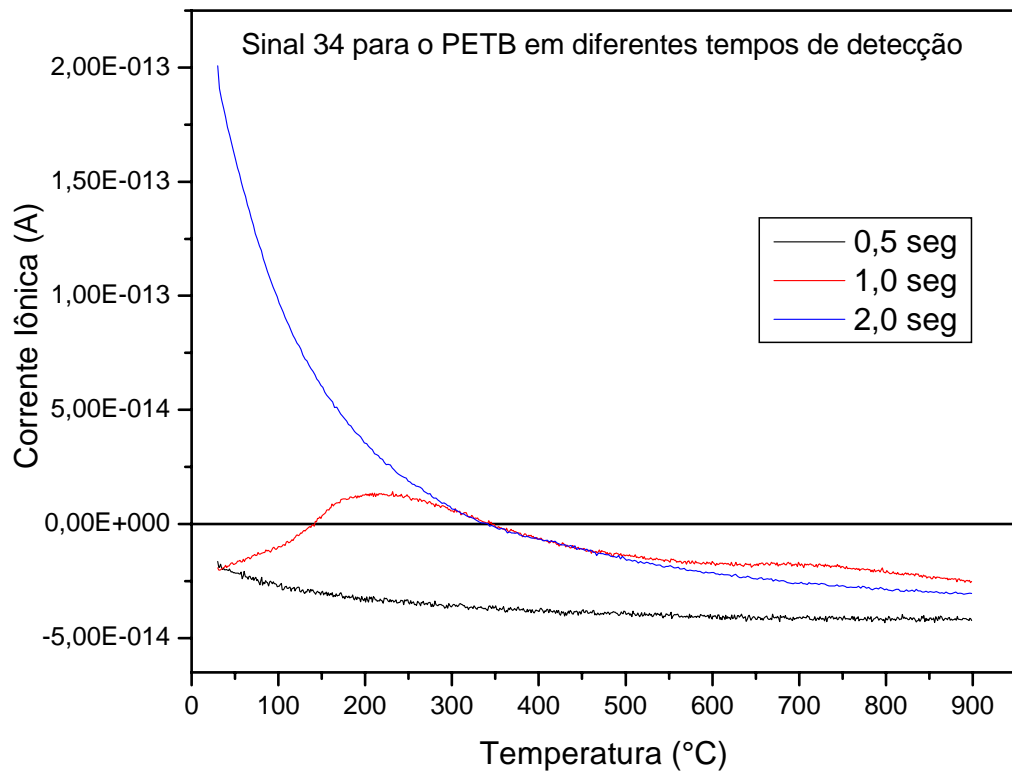


Figura 5.24. Comparativo entre os três tempos de detecção na análise do PETB

5.6 Resultados de TG-MS para a curva de evolução de H₂S

Utilizando a metodologia que apresentou os melhores resultados (tempo de detecção de 2,0 segundos), as quatro amostras foram analisadas pelo método MID, como mostra a Figura 5.25. Em todas as curvas foi observado que o H₂S aparece em maior concentração relativa da temperatura ambiente até 200°C, apresentando uma tendência de declínio com o aumento da temperatura.

Além disso, não foi observada uma relação direta da área de cada curva de evolução com o percentual de enxofre, obtido por FRX.

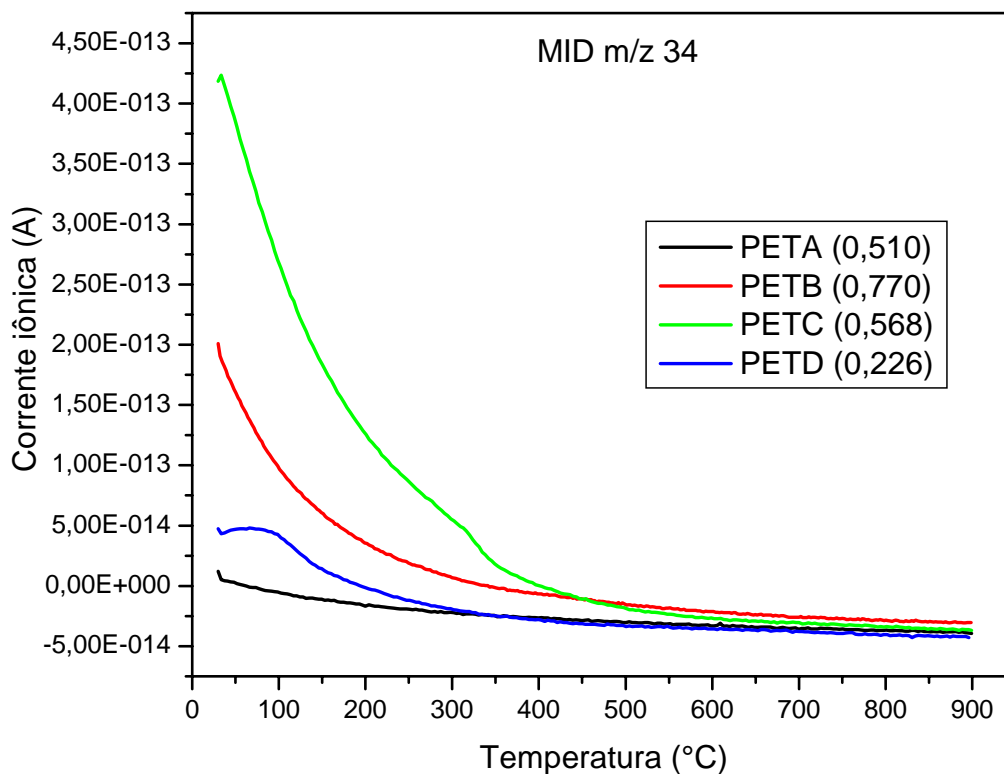


Figura 5.25. Evolução do sinal m/z 34 com a temperatura

5.7 Análise dos padrões NIST 2721 e 2722

Os padrões recebidos da Petrobrás foram produzidos pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia americano (NIST), são o SRM 2721 e o SRM 2722, onde SRM significa Standard Reference Material – material de referência padrão.

Esses padrões são óleos crus comerciais utilizados para avaliação de métodos e calibração de instrumentos usados na determinação de enxofre total, mercúrio e água no óleo ou materiais de matriz similar. Os petróleos crus usados nos padrões passaram através de um filtro de 10 µm e contaminado antes de ser engarrafado.

O SRM 2721 foi gerado a partir de um óleo leve e ácido de 29,3°API e possui 1,5832% de enxofre. Já o SRM 2722 é um óleo pesado e doce, com 23,7°API e 0,21037% de enxofre.

Os gráficos abaixo mostram a evolução do H₂S nos padrões, Figuras 5.26 e 5.27. Observou-se que apesar da diferença de enxofre total ser de mais de sete vezes do 2721 em relação ao 2722, as curvas apresentaram intensidades parecidas. Isso indica que o valor de enxofre total, não necessariamente é proporcional à concentração de H₂S, não permitindo então a geração de uma curva padrão para se quantificar o mesmo. O ideal seria ter um petróleo com a quantidade de H₂S já determinada para ser usado com padrão de quantificação.

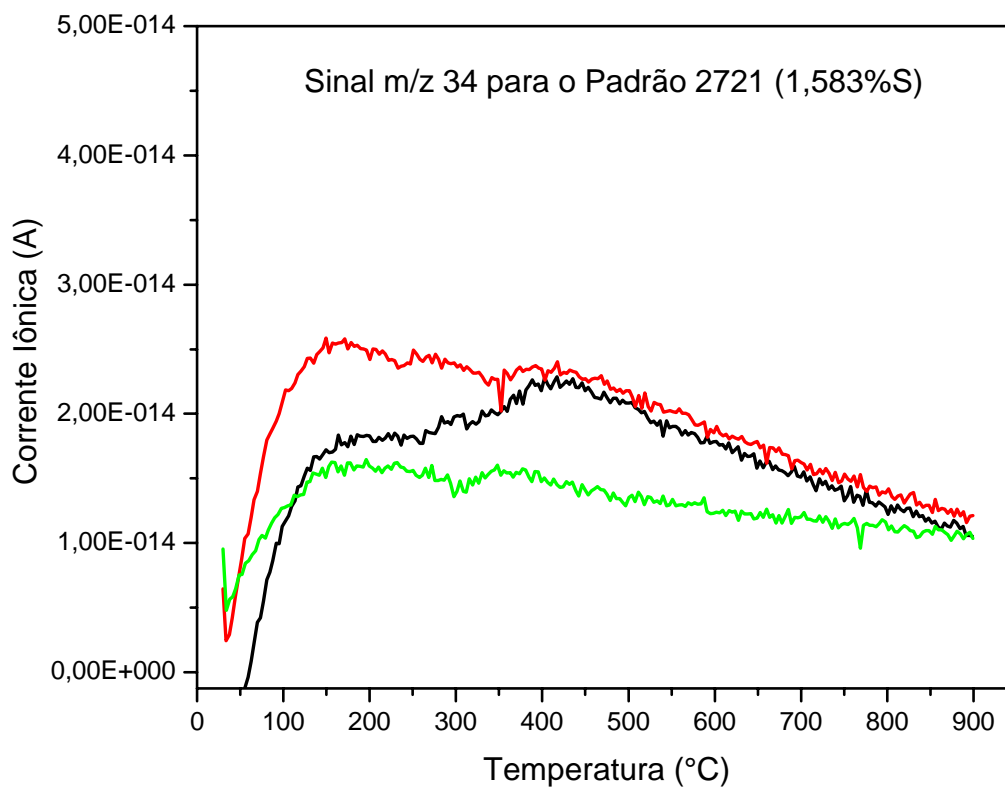


Figura 5.26. MID do sinal m/z 34 do padrão 2721

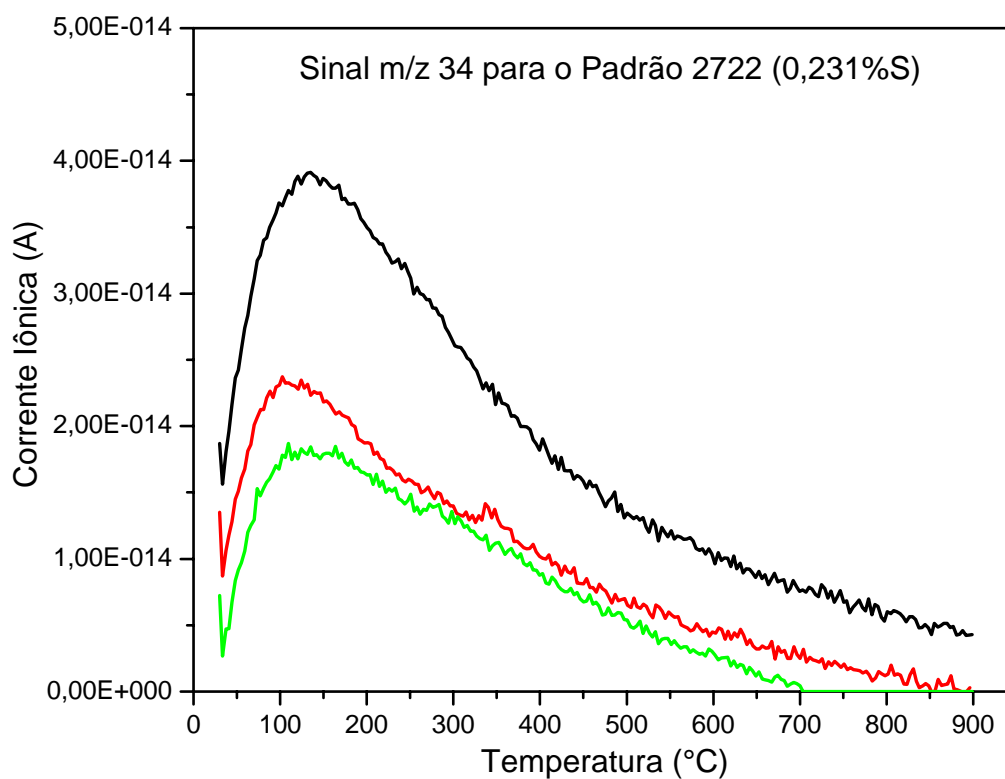


Figura 5.27. MID do sinal m/z 34 do padrão 2722

5.8 Curva de evolução do H₂S: relações entre metodologias

Tentou-se relacionar a curva de evolução de H₂S recebida pela Petrobrás que segue o método de determinação da quantidade de H₂S formada durante a destilação de uma amostra de petróleo até 400°C, com os resultados obtidos pelo MS.

A metodologia da Petrobrás se baseia em aquecer cerca de 500 g de petróleo em um balão acoplado a uma coluna de *Vigreux* e realizar a destilação com água a 15°C para condensar e fluxo de nitrogênio para arrastar a fração volátil. Os produtos condensados são coletados em uma linha de dois frascos lavadores, com solução de NaOH 1,0 mol/L. A manta de aquecimento eleva a temperatura lentamente de modo que ao atingir a temperatura de corte, o fluxo de condensado é desviado para uma segunda linha de frascos lavadores. Esse procedimento é realizado para os seguintes cortes: 30-150°C; 150-200°C; 200-260°C; 260-315°C; 315-340°C; 340-360°C; 360-370°C; e 370-400°C. O produto destilado nos frascos lavadores é lavado com NaOH e decantado, separando a fase inorgânica da fase orgânica, que é descartada. O H₂S e o enxofre mercaptídico são mensurados por titulação potenciométrica. A Figura 5.28 mostra a curva de evolução do gás sulfídrico em petróleo através dessa metodologia.

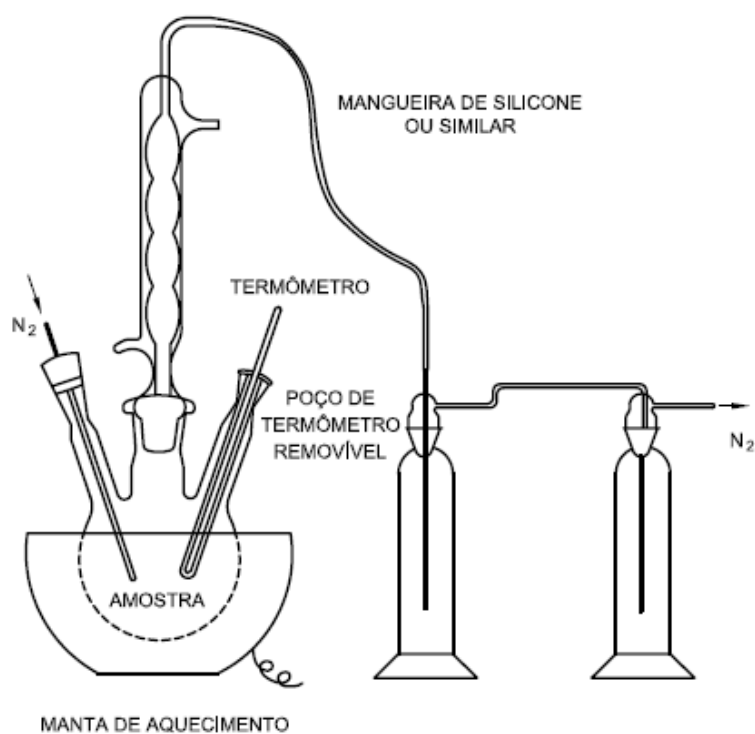


Figura 5.28. Montagem do sistema de destilação para determinação da evolução de H₂S

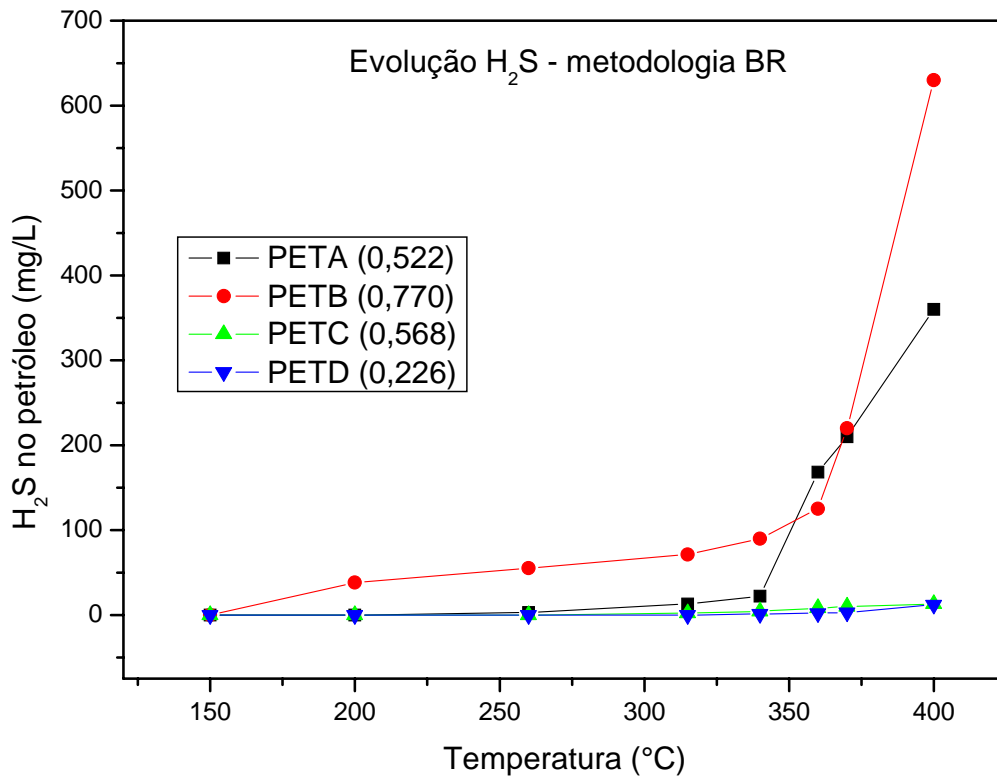


Figura 5.29. Curva de evolução do H₂S por cortes segundo a metodologia Petrobrás

Com a curva de evolução do gás sulfídrico com a temperatura obtida por TG-MS, mostrada na seção 5.6, foi utilizado um procedimento para achar o valor de concentração de H₂S em cada corte e compará-lo com a curva de evolução do composto determinada pela Petrobrás, que também correlaciona concentração de gás sulfídrico em função da temperatura da amostra.

As Figuras abaixo, 5.30 a 5.33, mostram as evoluções do H₂S nos quatro petróleos. Tomando o PETB como exemplo, foram então calculadas as áreas da curva nos intervalos de temperatura que são utilizados nos cortes da metodologia da Petrobrás: 30-150°C; 150-200°C; 200-260°C; 260-315°C; 315-340°C; 340-360°C; 360-370°C; e 370-400°C. Em seguida, cada área foi dividida pela massa da amostra que foi perdida em cada intervalo. Por exemplo, o PET B perdeu 3,06% de massa no intervalo de 30 a 150°C, assim dividiu-se o valor da área hachurada nesse período pelos 3,06%.

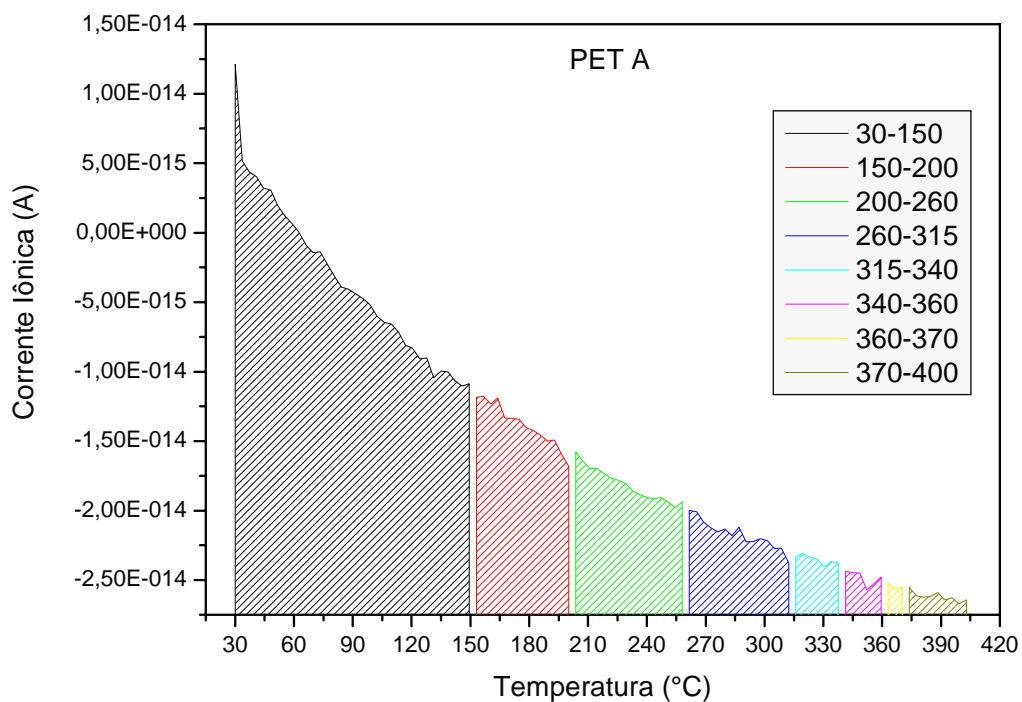


Figura 5.30. Áreas dos cortes em uma curva de evolução de H₂S do PETA

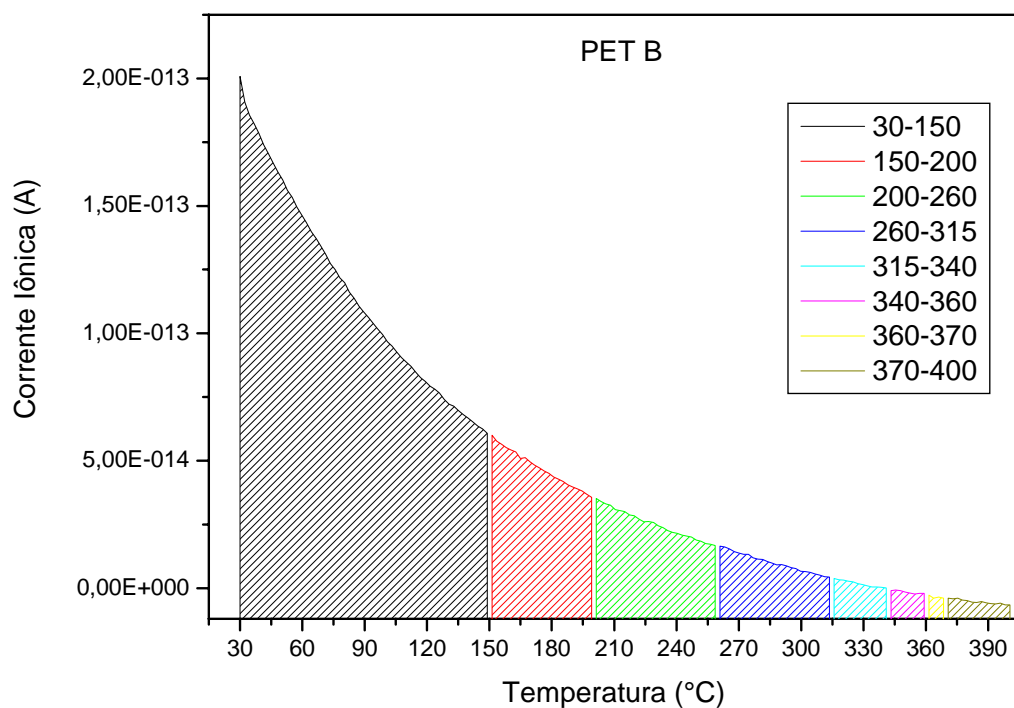


Figura 5.31. Áreas dos cortes em uma curva de evolução de H₂S do PETB

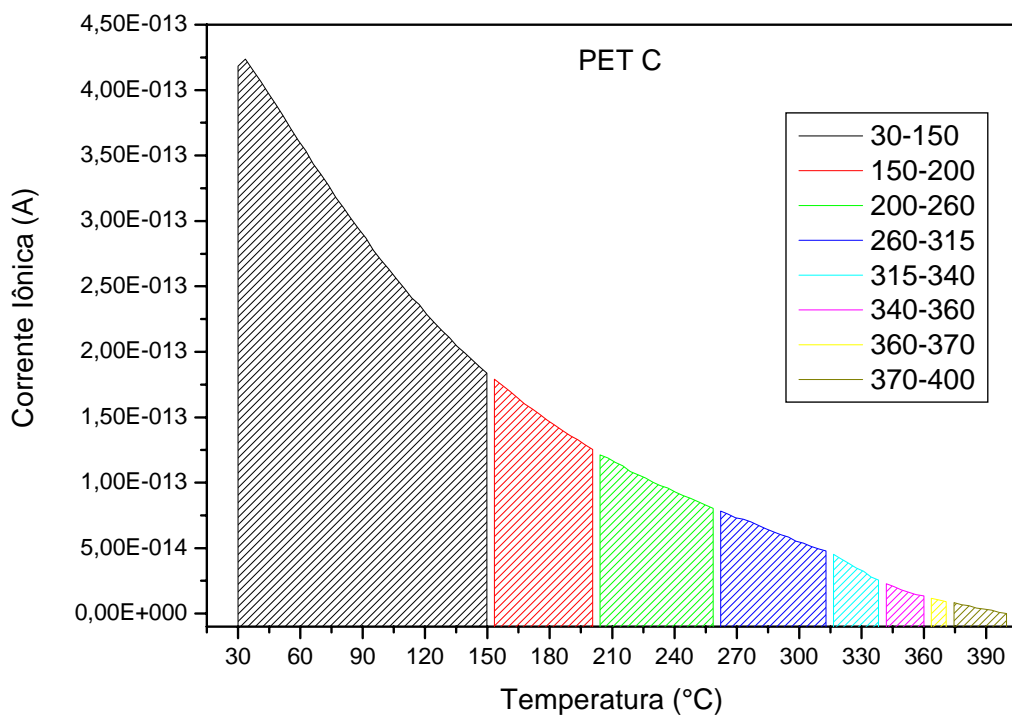


Figura 5.32. Áreas dos cortes em uma curva de evolução de H₂S do PETC

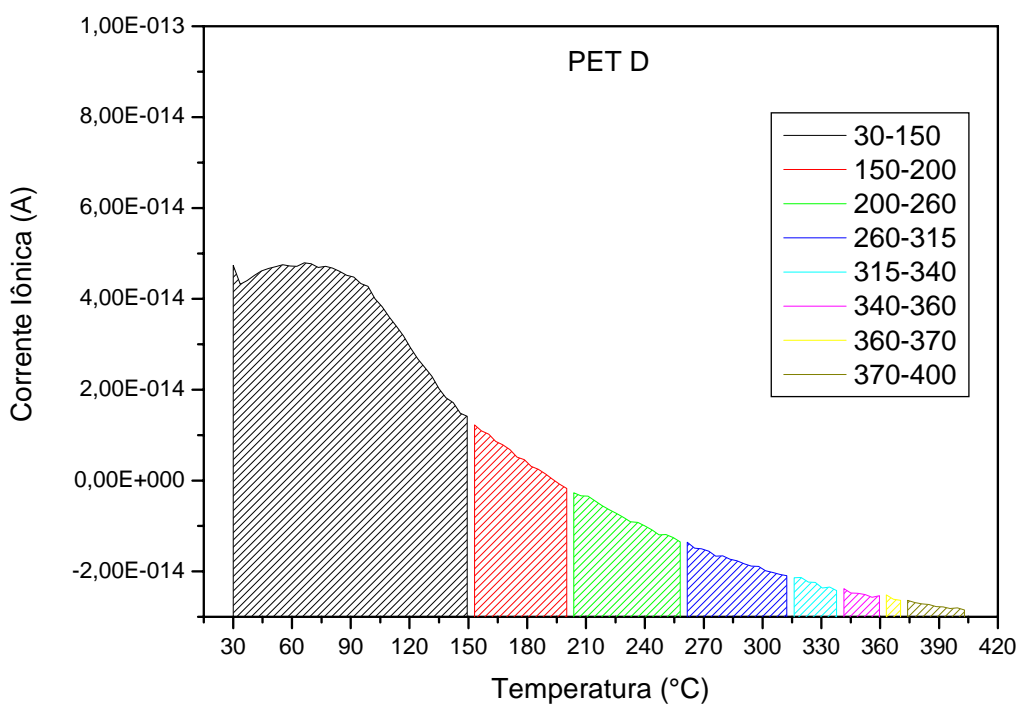


Figura 5.33. Áreas dos cortes em uma curva de evolução de H₂S do PETD

Assim, foi possível gerar um gráfico de evolução do gás sulfídrico com uma unidade de concentração em relação à temperatura para cada amostra, como mostra a Figura 5.31.

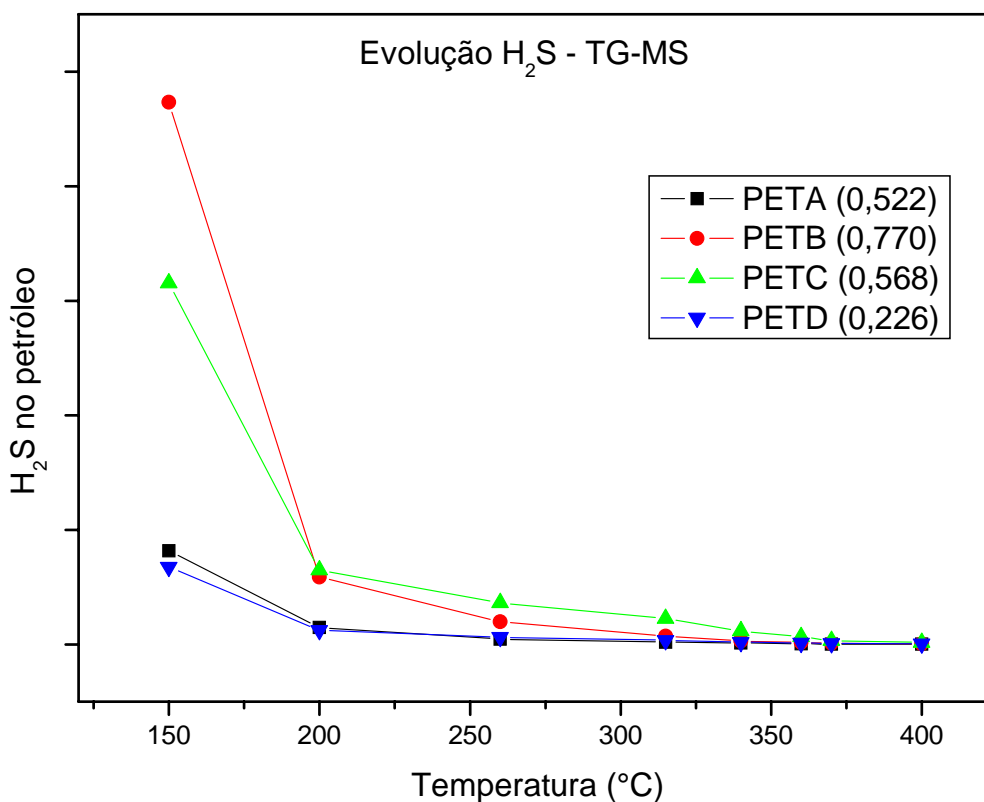


Figura 5.34. Evolução da concentração de H₂S por corte usando TG-MS

A curva de evolução da Petrobrás indica que a concentração de H₂S aumenta com o aumento da temperatura, de modo que a 400°C ele possui o maior valor. Comparando com o valor de teor de enxofre, observa-se uma boa relação para as amostras PETA, PETB e PETD, enquanto que o PETC, que possui mais do que o dobro de enxofre total que o PETD (0,568 contra 0,226), apresentou uma pequena amplitude.

Já a curva de evolução por TG-MS indica que a concentração de H₂S diminui com o aumento da temperatura, de modo que seu maior valor é no primeiro corte (30-150°C). Fazendo a mesma comparação com o teor de enxofre, também se observa uma boa relação para as amostras PETB, PETC e PETD, enquanto que o PETA (0,522 %S) apresentou a mesma amplitude do PETD (com 0,226 %S). Porém nesse caso pode-se levar em consideração o maior teor de enxofre mercaptídico do PETA, 360 mg/kg, que pode contribuir para uma concentração menor de H₂S nessa amostra, já que os outros petróleos possuem muito menos mercaptídicos: PETB – 194 mg/kg; PETC – 14 mg/kg; PETD – 10 mg/kg.

Analisando o formato dos dois gráficos de evolução, o que utiliza a metodologia da Petrobrás e o que trabalha com TG-MS, observa-se primeiramente uma grande inconsistência

para o que era para ter, pelo menos, a mesma tendência. Porém acredita-se, pela maior sensibilidade do espectrômetro de massas, que o H₂S é realmente volatilizado do petróleo, em sua maioria, até 200°C e, por isso, sua evolução seria uma curva decrescente. Além disso, em unidades de refino, são percebidas altas concentrações de saída do gás sulfídrico a temperaturas até 150°C.

É preciso levar em consideração também as grandes diferenças entre as metodologias: a quantidade da amostra, razão de aquecimento, proporções do aquecedor em relação à amostra, as diferentes reações que ocorrem em cada processo, a sensibilidade da técnica e as possíveis perdas que ocorrem nas duas análises.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

Este trabalho buscou basicamente analisar quatro amostras de diferentes tipos de petróleo através de termogravimetria acoplada a espectrometria de massas, e correlacionar os resultados com dados de caracterização previamente informados pela Petrobrás, com ênfase no desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção da curva de evolução do gás sulfídrico no petróleo com o aumento da temperatura.

Na análise por TG e DTG, as curvas de degradação térmica apresentaram inclinações diretamente proporcionais ao °API e foram observadas as duas regiões de perda de massa descritas na literatura, a região de destilação e a de craqueamento. A porcentagem dos tipos de hidrocarbonetos em cada amostra pode ser relacionada com essas regiões de perda de massa.

Os resíduos formados a 600°C são comparáveis com boa concordância ao valor de resíduo de carbono micro, uma técnica de caracterização utilizada atualmente, que aquece o petróleo até 550°C e mede o resíduo formado.

O PETA, o petróleo mais pesado, possui natureza naftênica e alta acidez, um alto potencial para formação de coque, e um primeiro evento de perda de massa até 150°C, referente a grande quantidade de água na sua composição.

O PETB, também um petróleo pesado, tem um alto potencial para a formação de coque, porém menor do que o PETA. Ele perde mais massa do que o primeiro nas duas regiões de degradação: i) na destilação, devido ao maior número de hidrocarbonetos saturados; ii) e no craqueamento pela maior quantidade de resinas, que influenciam diretamente esse segundo evento.

O PETC, um petróleo médio, não possui nenhuma característica marcante, e sim uma mistura entre óleos naftênicos e parafínicos, perde grande parte de sua massa durante a destilação e, por ser composto por muitos hidrocarbonetos aromáticos, produz gasolina de ótima qualidade.

O PETD é o petróleo mais leve, parafínico, e se degrada quase que totalmente até 400°C. É um excelente óleo para produzir diesel e QAV.

Na análise geral do petróleo por TG-MS, foi possível gerar um gráfico comparativo da maior quantidade de água presente no PETA em comparação com os óleos. Os sinais de massa-carga encontrados em uma varredura geral de 1 até 100 u.m.a. foram separados em grupos de compostos orgânicos relacionados com a quantidade de carbono. O perfil da análise

dos grupos C5, C6 e C7, constituintes principais da gasolina, mostra que o PETA e o PETB não produzem esse derivado com boa qualidade, mas conseguem volatilizar essas três frações até aproximadamente 250°C. O PETC e o PETD possuem uma maior quantidade desses grupos que se volatilizam a até 350°C, sendo que o PETC, por ter mais aromáticos, produz a melhor gasolina.

O teor de enxofre obtido por FRX segundo a norma NBR 14533, mesma metodologia adotada pela Petrobrás apenas confirmou o resultado previamente informado, não apresentando qualquer relação entre o teor de enxofre e o grau API.

Com o ajuste da metodologia para obter a curva de evolução do H₂S no petróleo com a temperatura, foi encontrado que o tempo de detecção de 2,0 segundos apresenta uma curva com menos ruído, maior intensidade, sem grandes intervalos de temperatura entre um ciclo e outro.

A evolução H₂S indica que o composto aparece em maior quantidade da temperatura ambiente até 200°C, apresentando uma tendência de declínio com o aumento da temperatura. Além disso, não foi observada uma relação direta da área de cada curva de evolução com o percentual de enxofre, obtido por FRX.

Na tentativa de encontrar uma curva de evolução padrão para quantificar o gás sulfídrico, foram analisados dois padrões NIST, 2721 e 2722 com teor de enxofre determinado. Porém novamente não foi observada uma relação entre o enxofre total e a área das curvas de evolução, de modo que é necessário um petróleo com a quantidade de H₂S já quantificada, e não enxofre, para ser usado com padrão de quantificação.

Relacionando a curva de evolução do H₂S que é determinada pela Petrobrás através de cortes em temperaturas pré-definidas, com a encontrada por TG-MS, foi observado que a evolução da Petrobrás apresenta uma curva que aumenta com a temperatura, enquanto que os resultados de espectrometria indicam que o H₂S é gerado até 200°C, além disso, em unidades de refino, são percebidas as maiores concentrações de saída do gás sulfídrico em temperaturas até 150°C.

Com a evolução de H₂S em função da concentração, foi possível estabelecer uma boa correlação entre o teor de enxofre e o perfil da curva por cortes de temperatura, se for levada em consideração a influência da quantidade de enxofre mercaptídico e de água no PETA.

Enfim, a técnica de análise por TG-MS se mostrou uma ferramenta potencial na caracterização de petróleo, podendo ser utilizada ora como um método complementar, ora como substituta de metodologias utilizadas, necessitando, como qualquer técnica analítica, de padrões adequados. Já que possui uma grande precisão, rápido tempo de análise, necessita de

pouca quantidade de amostra, não sofre interferências nem interrupções, um alto limite de detecção, entre outras características.

Referências bibliográficas

ARENILLAS, A. *et. al.* Characterization of model compounds and a synthetic coal by TG/MS/FTIR to represent the pyrolysis behavior of coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, p. 747-763, 2004.

BROWN, M. E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.

BURNHAM, A. K.; BRAUN R. L. Global kinetic analysis of complex materials. *Energy & Fuels*, v. 13, p. 1-22, 1999.

DARRIBÈRE, C. *Evolved gas analysis*. Mettler-Toledo, 2001.

DASS, C. *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

GARCÍA, R. *et. al.* A Comparative TG-MS Study of the Carbonization Behavior of Different Pitches. *Energy & Fuels* v. 16, p. 935-943, 2002.

GARN, P.D. *et al.* *Thermoanalytical methods of investigation*. New York: Academic Press, 1965.

GIOLITO, I. *Apostila de métodos termoanalíticos*. São Paulo: IQ/USP, 1987, V. 1 e 2.

GONÇALVES, M. L. A. *et al.* Contribution of thermal analysis for characterization of asphaltenes from Brazilian crude oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 64, p. 697-706, 2001.

GONÇALVES, M. L. A. *et al.* Thermal behavior of refinery atmospheric residue from some different oils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 80, p. 387-391, 2005.

GONÇALVES, M. L. A. *et al.* Thermogravimetric investigation on prediction of thermal behavior of petroleum distillation residues, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 80, p. 81-86, 2005.

GONÇALVES, M. L. A. *et al.* Investigation of petroleum medium fractions and distillation residues from Brazilian crude oils by thermogravimetry. *Fuel*, v. 85, p. 1151-1155, 2006.

GONÇALVES, M. L. A. *et al.* Pyrolysis of petroleum fractions: kinetic investigation by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 341-346, 2008.

ICTAC. *ICTAC Nomenclature oh thermal analysis*. 2004

KALJUVEE, T.; KUUSIK, R. Emission of Sulphur Dioxide During Thermal Treatment of Fossil Fuels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 56, p. 1243-1251, 1999.

KOK, M. V. Use of thermal equipment to evaluate crude oils. *Thermochimica Acta*, v. 214, p. 315-324, 1993.

KOK, M. V.; KARACAN, O. Pyrolysis analysis and kinetics of crude oil, *Journal of Thermal Analysis*, v. 52, p. 781-8, 1998.

KOK, M. V.; KARACAN, O. Pyrolysis analysis and kinetics of crude oil. *Journal of Thermal Analysis*, v. 52, p. 781-8, 1998.

KOK, M. V.; PAMIR, M. R. Pyrolysis analysis and kinetics of crude oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 55, p. 185-194, 2001.

KOK, M. V. Thermal analysis applications In fossil fuel science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 68, p. 1061-1077, 2002

KROUSE, H. R. *et al.* Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, v. 333, p. 415-419, Junho, 1988.

KUO K. K. *Principles of combustion*. New York: John Wiley & Sons, 1986.

LEFFLER, W. *Petroleum refining for the non-technical person*. 2. ed. Tulsa: Penn Well Publishing Company, 1985.

LEIVA, C. R. M. *O emprego da termogravimetria na determinação da energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis*. 2005. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. *Caracterização de polímeros: determinação do peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MACHEL, H. G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights. *Sedimentary Geology*, v. 140, p. 143-175, 2001.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: iEditora, 2002.

ORR, W. L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation – Study of Big Horn Paleozoic Oils. *AAPG Bull.*, v. 58, n. 11, p. 2295-2318, 1974.

OZAWA T. A new methods of thermogravimetric data. *Bulletim of the Chemical Society of Japan*, v. 38, p. 1881-86, 1965.

RODRIGUEZ, M. R. *Caracterização dos fluidos H₂S e água em reservatórios carbonáticos*. 1993. 182f. Dissertação (Mestrado em Geoengenharia de Reservatório) – Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geoengenharia de Reservatório, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. O.; MORRIL, T. C. *Spectrometric identification of organic compounds*. 4. ed. Wiley, 1980.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 5. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1994.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Principles of instrumental analysis*. 5. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998.

SZKLO, A. S. *Fundamentos do refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

THOMAS, J (org). *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

VYAZOVKIN, S.; LESNIKOVICH A. I. Practical application of isoconversional methods. *Thermochimica Acta*, v. 203, p. 177-185, 1992.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE D. Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reaction in solids. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, v. 36, p.42-45, 1996.

VYAZOVKIN, S; SBIRRAZZUOLI, N. Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments. *Analytica Chimica Acta*, v. 355, p. 175-180, 1997.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, v. 340-341, p. 53-68, 1999.

VYAZOVKIN, S. Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, v.74, n. 12, p. 2749-2762, Junho, 2002.

XIE, W.; PAN, W. P. Thermal characterization of materials using evolved gas analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 65, p. 669-685, 2001.

ZARPELON, P. R. *Sulfeto de Hidrogênio: geração, acumulação. Introdução a geoquímica dos isótopos*. PETROBRÁS/DESUD/SERNEST, CODES, Inf. Explor. 10 (setembro), 7p., 1989.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)