

"AVALIAÇÃO DA COMBUSTÃO DOS GRUPOS DE HIDROCARBONETOS PRESENTES EM UM PETRÓLEO PESADO POR ANÁLISE TÉRMICA"

Luana O.Coutinho(IC)^{1*}, Maria Luisa A. Gonçalves(PQ)¹, Ana Maria R.F. Teixeira(PQ)¹ e Alessandra R. Cassella (PQ)² *luanacoutinhouff@gmail.com

¹ LAPAT, Departamento de Química Analítica, IQ, Univ. Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista sn, CEP 24020-070, Niterói, RJ

³ Petrobras/CENPES, Av. Horácio Macedo 950, Ilha do Fundão CEP21941-915, Rio de Janeiro, RJ

Palavras Chave: petróleo, SARA, calor de combustão, DSC

Introdução

Os métodos de análise térmica (DSC, TG) são amplamente utilizados na avaliação de propriedades químicas e físicas do petróleo e seus derivados¹. Recentemente Shishkin² propôs uma metodologia aplicando a técnica de DSC oxidativa para quantificar o conteúdo de frações como parafinas, óleo básico, resinas e asfaltenos presentes em petróleos. Com bases nessa idéia, pretende-se usar a técnica de DSC para determinação SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Neste caso se torna necessário conhecer, primeiramente, o comportamento termo-oxidativo de cada um destes componentes. Este trabalho tem a proposta de separar os constituintes de um petróleo pesado de 19,6°API (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos - SARA) por cromatografia de coluna e avaliar e gerar frações reais de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, resinas e asfaltenos para definição da faixa de oxidação nas curvas de DSC. O calor de combustão de cada grupo de componentes será determinado com o objetivo principal de verificar a contribuição energética de cada fração durante o processo de combustão dos diferentes grupos de hidrocarbonetos.

Resultados e Discussão

Os componentes das frações SARA de um petróleo pesado (19,6°API) foram isolados tomando-se como base a metodologia padrão³. Os asfaltenos (Asf) foram isolados por solubilidade e os maltenos separados em coluna cromatográfica em hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas (SAR). As frações eluídas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas. A fração caracterizada como saturados (S) apresentou hidrocarbonetos desde o undecano ($C_{11}H_{24}$) até o pentatriacontano ($C_{35}H_{70}$). A fração caracterizada como aromáticos (A) apresentou benzenos, naftalenos e antracenos. A fração de resinas (R) foi a eluída com metanol e tolueno e caracterizada pela presença de absorções de C-O e C-N no espectro de infravermelho. As frações assim caracterizadas foram analisadas por termogravimetria em atmosfera de N_2 e as curvas resultantes apresentaram temperaturas de perda de massa seguinte ordem: S < A < R < Asf. As temperaturas crescentes de perda de massa indicaram frações diferentes e de peso moleculares

crescentes. Em seguida as mesmas frações foram analisadas por DSC em condições oxidativas: 1 a 2mg em cadinhos de alumina com tampa perfurada (75 μ L), atmosfera de ar na vazão de 50mLmin⁻¹ e taxa de aquecimento de 50°Cmin⁻¹. A Tabela 1 apresenta as temperaturas máximas dos sinais exotérmicos observados nas curvas de DSC e a contribuição energética de cada uma delas.

Tabela 1. Calor de combustão dos componentes SARA.

Fração	T máxima dos sinais exotérmicos (°C)		ΔH combustão (J/g)
	Sinal 1	Sinal 2	
Saturados	280	-	1900
Aromáticos	400	600	24000
Resinas	470	640	28000
Asfaltenos	620	730	24000

Conclusões

A fração de hidrocarbonetos saturados apresenta somente oxidação à baixa temperatura (apenas um sinal exotérmico). As frações de hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos apresentam dois sinais exotérmicos indicando combustão em duas temperaturas que são distintas para cada uma destas frações. Aparentemente a fração de hidrocarbonetos aromáticos e as resinas apresentam oxidação em faixas de temperaturas similares. A fração de saturados contribui com a menor energia de combustão enquanto que as restantes apresentam valores similares. Os resultados encontrados servirão de subsídios para a determinação de cada componente quando da avaliação das mesmas no petróleo.

Agradecimentos

Petrobrás por ceder à amostra estudada e a mesma pelo financiamento da bolsa de Iniciação Científica.

¹ Kopsch, H. (1995). *Thermal Methods in Petroleum Analysis*, VCH, Weinheim.

² Yu.L. Shishkin, *Thermochim. Acta* 440 (2006) 156.

³ M. Yasar, F.E. Cerci, H.Gulensoy, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 56 (2000) 219-228.