

## AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO ORGÂNICA EM OPERAÇÕES DE MISTURA DE PETRÓLEOS NO TANQUE DE ESTOCAGEM EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

Rosberguer de Almeida Camargo<sup>1</sup>; Mauren Costa da Silva<sup>2</sup>; Rafael Beltrame<sup>3</sup>; Darci Alberto Gatto<sup>4</sup>; Antônio Carlos da Silva Ramos<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – [rosberguer@gmail.com](mailto:rosberguer@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Oceânica - [mauren\\_costa@hotmail.com](mailto:mauren_costa@hotmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - [beltrame.rafael@yahoo.com.br](mailto:beltrame.rafael@yahoo.com.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - [darcigatto@yahoo.com](mailto:darcigatto@yahoo.com)

<sup>5</sup> Universidade Federal de Pelotas, Centro de Engenharias, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo - [akarloss@yahoo.com.br](mailto:akarloss@yahoo.com.br)

**Resumo:** Frente aos inúmeros fatores econômicos e políticos que afetaram negativamente a capacidade financeira no setor petrolífero nos últimos anos, buscar neutralizar incertezas e otimizar processos se faz necessário. Portanto o presente trabalho visa avaliar o potencial de deposição orgânica nas operações de misturas de petróleo em Refinarias, construindo um melhor entendimento do fenômeno a fim de sustentar futuras medidas operacionais de mitigação da deposição orgânica que atinge toda a cadeia produtiva do petróleo. Como principal resultado, o estudo permitiu concluir que as operações de misturas de cargas com petróleo com baixo parâmetro de solubilidade contribuem substancialmente para formação e aumento das quantidades de borras no tanque pela precipitação de frações pesadas de petróleo. Através das análises experimentais realizadas na borra oriunda de tanque de estocagem de petróleo foi possível um melhor conhecimento da sua composição e de identificar frações que provocam a sua formação. Foi exposto que o principal conteúdo sólido da borra são sedimentos de origem inorgânica indicando contaminação do petróleo com fases aquosas.

**Palavras-chave:** Deposição Orgânica, Parâmetro de Solubilidade, Borra.

### 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura de diferentes frações de hidrocarbonetos, como saturados e insaturados, aromáticos e poliaromáticos. Ocorrendo ainda em menor quantidade compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e metais como níquel, vanádio, ferro, etc. É bem conhecido que esses elementos diferentes se concentram na estrutura química de frações pesadas poliaromáticas conhecidas como asfaltenos e resinas.

Esses componentes de alta massa molar denominado de frações asfálticas são causadores de sérios problemas de precipitação, desde sua produção até o refino (CARVALHO *et al.*, 2003). NADKARNI (2017) identificou os asfaltenos na ASTM D7060 como componentes que ocorrem naturalmente no petróleo bruto e produtos petrolíferos que

contêm material residual e se encontram normalmente presentes em suspensões coloidais, com capacidade de aglomerar-se e flocular-se devido perturbações que venham a alterar sua estabilidade.

Segundo KELLAND (2014), durante as operações de produção os fluidos experimentam uma queda significativa de pressão, mudança de temperatura e agitação considerável implicando em modificações previsíveis e imprevisíveis do seu estado que podem atingir negativamente a eficiência da operação global, em geral problemas físico-químicos de produção, que vão desde incrustações (deposição de qualquer matéria), problemas causados pelas propriedades físicas do fluido (emulsões e fluxos viscosos), problemas que afetam a integridade estrutural das instalações e a segurança e problemas de cunho ambiental ou econômico.

RAMOS *et al.*, 2013 avaliaram o potencial de precipitação de asfaltenos em petróleos brasileiros devido as operações de mistura e concluíram que essa é uma análise crucial para o planejamento de petróleos a serem misturados, bem como sua ordem de mistura. Nesse trabalho foi desenvolvido um modelo teórico para predição da compatibilidade de petróleos.

Portanto com base em todo o esforço teórico e técnico evidenciado por pesquisadores acerca do tema neste exposto, compreende-se a importância do desenvolvimento de modelos preditivos relacionados à deposição orgânica, ajudando conseqüentemente em formas de prevenção ou ainda, solução da problemática. A compreensão das estruturas químicas presentes é de suma importância para auxiliar no entendimento de mecanismos capazes de explicar as interações que originam os problemas, para assim evita-los e/ou minimiza-los.

## **2. METODOLOGIA**

Para desenvolvimento do trabalho foram utilizados duas amostras de petróleos distintos (identificados como Petróleo “A” e Petróleo “B”) utilizados em operações na Refinaria de Petróleo. Ambos os petróleos foram fornecidos pela Petrobras e solicitado sigilo quanto a sua origem e caracterização. Amostra do Petróleo oriundo do fundo do tanque, que se encontra na fase sólida (borra). Solventes n-heptano e Tolueno ambos com grau de pureza analítica.

### **2.1 Metodologia do Início da Precipitação de Asfalteno por Microscopia Óptica**

A técnica utilizada consiste na observação do início de precipitação, utilizando o microscópio óptico, determinando se a quantidade acrescida de floculante causa a precipitação do asfalteno (formação de partículas de asfaltenos) nas amostras de petróleo utilizada. A cada adição do solvente a amostra é inserida numa lâmina e analisada no

microscópio óptico ate a constatação do início de precipitação.

O peso inicial de petróleo a ser analisado e a quantidade de floculante inserida no sistema é registrado para ser realizado o cálculo de início de precipitação (IP), conforme Equação 1.

$$IP = \text{volume do floculante (mL)} / \text{massa de Petróleo(g)} \quad (1)$$

## 2.2 Metodologia para Determinação do Parâmetro de Solubilidade dos Petróleos

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand dos petróleos foi determinado de acordo com o trabalho de RAMOS *et al.* (2013) a partir dos índices de início de precipitação, anteriormente calculados, conforme Equação 2.

$$\delta f = \delta p \cdot V_p + \delta s \cdot V_s \quad (2)$$

Em que,  $\delta f$  é o parâmetro de floculação dos asfaltenos;  $\delta p$ , o parâmetro de solubilidade do petróleo;  $V_p$ , é a fração volumétrica de petróleo utilizado para início de precipitação;  $\delta s$ , o parâmetro de solubilidade do solvente; e  $V_s$ , é a fração volumétrica de solvente utilizado para início de precipitação. Adotando como referência o valor de  $16,2 \text{ Mpa}^{1/2}$  para o parâmetro de floculação dos asfaltenos e o valor de  $15,3 \text{ Mpa}^{1/2}$  para parâmetro de solubilidade do solvente utilizado, neste caso o n-heptano.

## 2.3 Metodologia de Caracterização da Natureza Cristalina ou Amorfa do Material Particulado (Borra)

As amostras de borras foram sempre utilizadas conforme coletadas, ou seja, sem qualquer tratamento prévio. Um procedimento de centrifugação é aplicado à amostra de petróleo do fundo do tanque no intuito de promover a separação de fases com densidades distintas em substâncias líquidas. De forma a inferir sobre a natureza das partículas da amostra de borra oleosa se submete a mesma a uma lente polarizadora através de um microscópio ótico, onde o filtro polarizador auxilia na identificação do fenômeno de birrefringência característico da presença de estruturas cristalinas. O filtro polarizador promove apenas a seleção de um plano de direção de vibração de ondas luminosas, resultando no plano da luz polarizada com os componentes macromoleculares birrefringentes, os quais apresentam brilho e os não birrefringentes apresentam fundo escuro.

## 2.4 Teor de Asfaltenos na Borra

Conforme norma IP143/84 (1989) asfaltenos é definido em função da sua solubilidade em tolueno Essa é uma definição operacional e que foi aplicada nesse trabalho para determinação da quantidade de asfaltenos na borra.

## 2.5 Teor de Sedimentos na Borra

Para determinação do teor de sedimentos (impurezas) na borra foi desenvolvida metodologia de acordo com a norma ABNT NBR 9482/2009.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Resultados das Análises realizadas no Petróleo “A” e no Petróleo “B”

O aparecimento de regiões escuras com a forma de fractais é referente à precipitação dos asfaltenos, conforme visualizado na Figura 1.

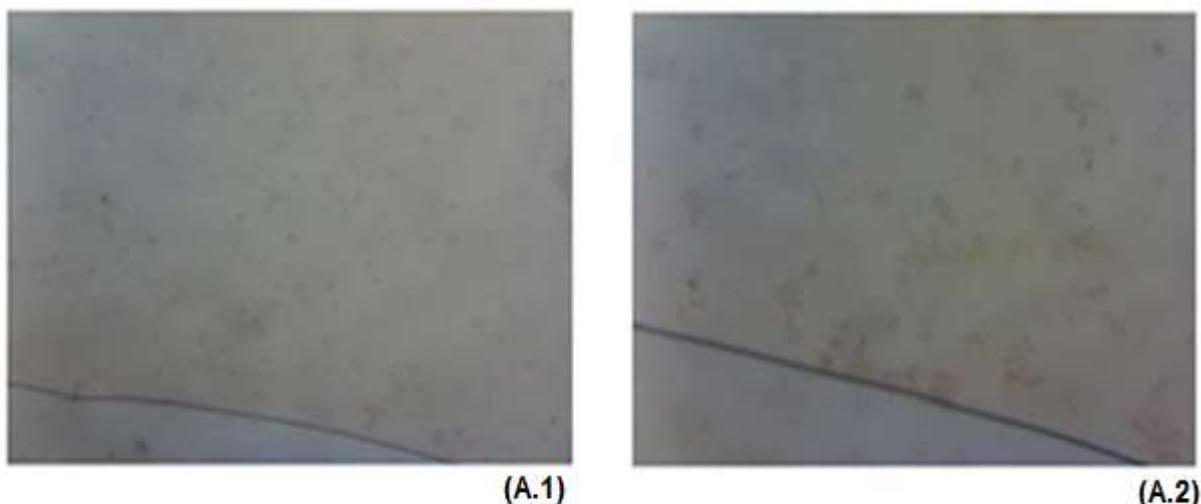


Figura 1 - Imagens do Petróleo A do início da Precipitação. Temperatura 20°C. Ampliação de 40x (A.1). Ampliação de 100x (A.2).

Para o petróleo A o início de precipitação em 4,7 mL/g, o que representa a média de três experimentos, conforme mostrado na Tabela 1. De posse dos dados experimentais obtidos no início de precipitação se determina o valor do parâmetro de solubilidade. Sendo que no Petróleo A o valor médio do Parâmetro de Solubilidade ficou em 19,8 Mpa<sup>1/2</sup>.

Tabela 1 - Início de Precipitação (IP) dos asfaltenos do Petróleo A. Valores de Parâmetro de Solubilidade Petróleo A. Temperatura 20°C

	<b>PETRÓLEO A</b>	
	Início de Precipitação (mL/g)	Parâmetro de Solubilidade (Mpa <sup>1/2</sup> )
<b>Experimento 1</b>	4,74	19,88
<b>Experimento 2</b>	4,58	19,75
<b>Experimento 3</b>	4,71	19,85
<b>Média</b>	4,67 ± 0,09	19,83 ± 0,07

Semelhantemente para o petróleo B foi determinado o início de precipitação e os resultados constam na Tabela 2. Foi calculado o valor de  $16,2 \text{ Mpa}^{1/2}$  do Parâmetro de Solubilidade do Petróleo B, idêntico ao do parâmetro de floculação ( $16,2 \text{ Mpa}^{1/2}$ ). Esse resultado implica que os asfaltenos no petróleo B encontram-se numa condição limite entre a precipitação e a manutenção na fase líquida.

Tabela 2 - Início de Precipitação (IP) dos asfaltenos do Petróleo B. Valores de Parâmetro de Solubilidade Petróleo B. Temperatura  $20^\circ\text{C}$

	<b>PETRÓLEO B</b>	
	Início de Precipitação (mL/g)	Parâmetro de Solubilidade ( $\text{Mpa}^{1/2}$ )
<b>Experimento 1</b>	2,34	16,13
<b>Experimento 2</b>	2,34	16,13
<b>Experimento 3</b>	2,39	16,2
<b>Média</b>	$2,36 \pm 0,03$	$16,15 \pm 0,04$

Os resultados acima implicam que em função da quantidade de mistura (carga) inserida ao petróleo do tanque pode ocorrer a precipitação de asfaltenos e que esse possa ser um dos fatores para o acúmulo de borras com o tempo.

A fim de avaliar a relação entre a precipitação de asfaltenos e as borras pesquisadas foram conduzidas de forma a caracterizar o teor de asfaltenos nas borras.

### 3.2 Resultados das Análises do Petróleo do Fundo do Tanque

Nas partículas em suspensão submetidas a uma lente polarizadora, visualizado Figura 2, nota-se a ocorrência de regiões mais escuras em tom preto que ocupa a maior parte da lamina, o que se admite como sendo asfalteno. Podem-se observar pontos brilhantes consistente de material cristalino nas borras. Esse material em princípio foi interpretado como parafinas que podem ter precipitada dos petróleos.

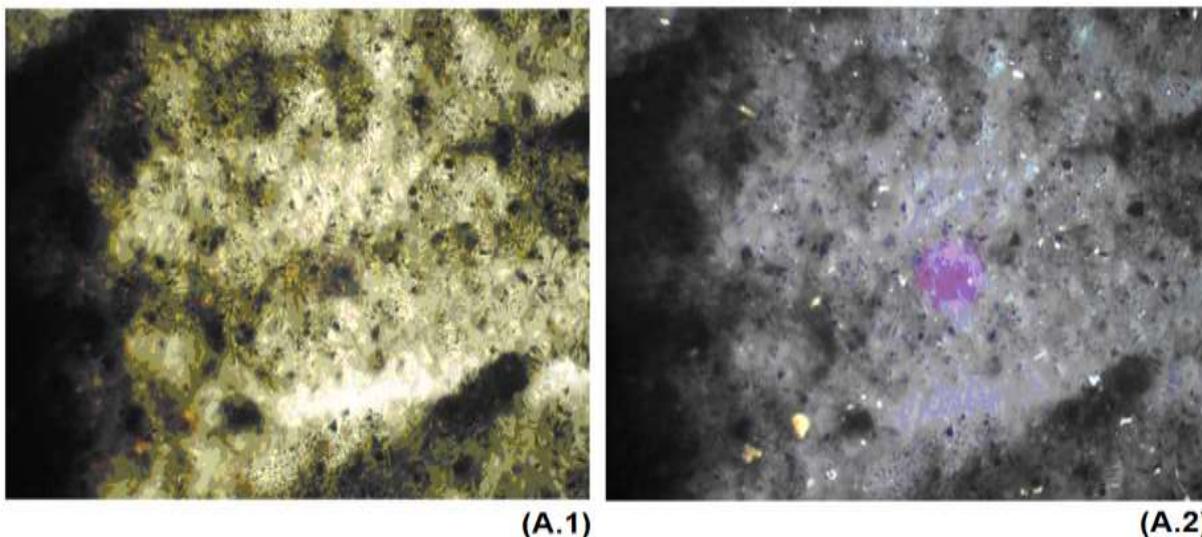


Figura 2 - Análise microscópica da borra do Petróleo oriunda dos tanques de armazenamento. Análise microscópica sem lente polarizadora (A.1). Análise microscópica com lente polarizadora (A.2). Ampliação 100x

Um balanço de massa revelou um teor de 8% de asfaltenos e/ou resinas e que, portanto, a maior parte da borra consiste de um material amorfo oriundo do petróleo e, até então de natureza desconhecida.

Já a massa queimada na mufla, que corresponde à matéria orgânica, foi de 48,4%. Este resultado indica que cerca de 50% da borra seca corresponde a um material de origem inorgânica, o que sugere uma contaminação dos tanques a partir de contatos com fases aquosas ao longo do tempo, provavelmente devido a materiais particulados arrastados pela água, tais como, argilas, areia, etc.

A amostra de borra utilizada nas análises verificou-se 85% de umidade (água e componentes voláteis) e os 15% restantes se dividem entre metade sedimentos e a outra metade material orgânico. Para melhor apresentar esses resultados foi assumido um balanço material com base em 100 g de borra. Para essa quantidade, 85 % seriam de água e/ou voláteis, 15 % de borra seca, das quais 7,74 % são de sedimentos e 7,26 % são de matéria orgânica em que 1,26 % correspondem a frações asfálticas.

#### 4. CONCLUSÕES

Concluiu-se que em função das operações de misturas cargas de petróleos com baixo parâmetro de solubilidade, como o petróleo B podem contribuir substancialmente para formação e aumento das quantidades de borras no tanque. Verificou-se uma relação entre a precipitação dos asfaltenos e a ocorrência na borra.

Constatou-se ainda que a borra oriunda dos tanques de estocagem de petróleos estão associadas a uma fase aquosa, materiais inorgânicos e componentes orgânicos do próprio petróleo e considerando uma amostra de 100g esses componentes correspondem respectivamente a 85 %, 7,74 % e 7,26 %. Também foi constatado que o material orgânico não é predominantemente composto por asfaltenos.

## 5. REFERÊNCIAS

ABNT NBR 9842: **Produtos de Petróleo - Determinação do teor de cinzas**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2009.

CARVALHO, C. C. V.; MOREIRA, L. C.; PEREIRA, A.; CHRISMAN, E. C.A. N.; SEIDL, P. R. **Influência de Métodos de Extração na Estrutura de Asfaltenos**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, 2003.

INSTITUTE OF PETROLEUM. IP143/84. **“Standard methods for analysis and testing of petroleum and related products”**. Ed John Wiley & Sons. London, 1989.

KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. 2nd Edition. ISBN: 13: 978-1-4398-7381-6. Boca Raton, United States of America, 2014.

NADKARNI, R. A. K. ASTM D7060 Standard Test Method for **Determination of the Maximum Flocculation Ratio and Peptizing Power in Residual and Heavy Fuel Oils (Optical Detection Method)**. Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants. 2nd Edition. ISBN 978-0-8031-4274-9. United States of America, 2017.

RAMOS, A. C. S.; ROLEMBERG, M. P.; MOURA, L. G. M.; ZILIO, E. L.; SANTOS, M. F. P.; GONZALEZ, G. **Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility**. Journal of Petroleum Science and Engineering. Volume 102, February 2013, Pages 36–40. Brazil, 2013.