



Análise comparativa do petróleo bruto e seus derivados: relação entre cadeias carbônicas com a densidade

Aline Araújo do Nascimento¹, Ana Karla Costa de Oliveira², Kássia Larissa Pinheiro de Lima¹, Fellipe Marcel Carvalho Severiano¹, José Djanildo dos Santos Júnior¹, Milton César Apolinário¹.

¹Bolsistas do Programa de Formação de Recursos Humanos, PFRH- Petrobrás, IFRN.

²Professora do Curso Técnico de Petróleo e Gás – IFRN NATAL CENTRAL - ORIENTADORA

Resumo: O trabalho realizado consistiu em avaliar o petróleo e seus derivados, com o objetivo de aplicar técnicas de bancada para realização de análises físico-químicas tais como solubilidade, polaridade, densidade e pH, que são critérios de suma importância para uma boa eficiência durante a utilização dos derivados e também para fazer uma relação entre tamanho da cadeia carbônica versus densidade. Para os trabalhos realizados, o petróleo bruto foi cedido pelo pólo petroquímico de Guamaré (PETROBRAS) e os produtos de diferentes marcas, foram obtidos do comércio (Natal – RN). Para a primeira análise de densidade, por método da proveta graduada, utilizou-se uma balança analítica, provetas, e béqueres. Nela as amostras dos derivados foram inseridas simultaneamente em provetas no qual por meio da utilização da massa das amostras e cálculo simples da densidade obtivemos esse parâmetro físico-químico. No método da picnometria, realizou-se calibração com a água destilada para padronização e medição da densidade dos fluidos derivados. Os resultados iniciais para as amostras de lubrificantes (0,84g/mL) apresentaram resultados relativamente fora dos padrões, provavelmente devido ação de aditivos e pouca precisão da técnica. O pH para todos os derivados, abaixo de 7, foi considerado normal. Os resultados para o método da proveta variaram bastante e demonstraram inexatidão e também imprecisão. Para uma maior confiabilidade dos resultados foi utilizado o método da picnometria para análise da densidade, apresentando valores para a gasolina em 0,75g/mL; querosene entre 0,75 – 0,79g/mL; lubrificantes 0,87 – 0,88 g/mL. A solubilidade dos derivados e do petróleo bruto foi analisada em solventes como água e hexano; No primeiro caso, formaram-se misturas bifásicas e no segundo, monofásicas, devido às diferentes naturezas de polaridade dos solventes.

Palavras-chave: Análise de petróleo e derivados, Densidade, pH, Solubilidade

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o petróleo e seus derivados têm sido alvo de vários estudos por atenderem a um amplo mercado energético que requer altos gastos no que diz respeito à grande utilização destes em diversas áreas: doméstica, industrial, automotiva, etc. Para lançamento destes produtos no mercado, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabelece os limites de especificação, cujos parâmetros devem atender às diferentes normas técnicas de análises para petróleo e seus derivados. Dentre os fatores que justificam a importância desse trabalho está à adulteração nas propriedades físico-químicas dos derivados, e a validação da relação existente entre o petróleo bruto e os refinados deste, influenciada pelo aumento da cadeia carbônica (FELTRE, 2008), comprovado através de análises simples de bancada. Nesse contexto, o trabalho desenvolvido no âmbito do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) – NATAL-CENTRAL, com parceria do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Natal (UFRN), teve como objetivo a aplicação de técnicas de bancada para realização de análises físico-químicas tais como solubilidade, densidade, polaridade e pH, que são critérios de suma importância na eficiência de uso dos citados derivados, pois são fatores que estão diretamente ligados à cadeia carbônica destes compostos.

As análises aqui apresentadas tiveram grande viabilidade econômica, uma vez que foram utilizadas as instalações do Departamento de Engenharia Química da UFRN e de equipamentos de baixo custo, tais como: balança analítica, vidrarias e picnômetro da TECNAL.

Dessa maneira, o projeto ao qual este trabalho está vinculado tem como principal fundamento incrementar os conhecimentos teóricos e laboratoriais dos estudantes do IFRN na área de fluidos de



petróleo, especificamente relacionados ao processo de refino do petróleo bruto, correlacionando a composição química dos seus derivados e como esta constituição influencia nas propriedades de seus subprodutos, como: cadeia carbônica principal, ponto de ebulição, densidade, polaridade, solubilidade e outras características inerentes à química do “carbono” possibilitando ainda a condução aos trabalhos de pesquisa a serem realizados, além de impulsionar o conhecimento tecnológico sobre uma vertente bastante importante para indústria (petróleo e seus derivados). Além da análise comparativa dos parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, outra etapa do trabalho é a realização de testes para correlacionar os resultados de caracterização físico-química destes combustíveis com a eficiência dos combustíveis de diferentes marcas em motores automotivos.

1.1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1.1 – PETRÓLEO

A principal tese que explica a formação do petróleo é a de origem orgânica, em que a matéria orgânica é depositada junto com os sedimentos. E a principal cadeia de processos que leva à sua formação é a interação dos fatores – matéria orgânica, sedimento e condições termoquímica apropriadas. Para haver uma acumulação de petróleo é necessário que após o processo de geração, ocorra também a migração e um aprisionamento (armadilha geológica), se acumulando na rocha reservatório. (CORRÊA, 2003)

O petróleo é basicamente composto de hidrocarbonetos, com menores parcelas de enxofre, nitrogênio e oxigênio. 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.

De acordo com a estrutura de hidrocarbonetos, classificam-se em: saturados, insaturados e aromáticos. Os saturados, também conhecidos como alcanos ou parafínicos são aqueles que apresentam apenas ligações simples entre átomos de carbono apresentando cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não. Já os insaturados ou olefinas possuem pelo menos uma dupla ou tripla ligação entre carbonos. Enquanto os aromáticos ou arenos apresentam pelo menos um anel de benzeno na sua estrutura. (THOMAS, 2004)

Em função de suas densidades, os óleos podem ser classificados em leves, médios, pesados e extrapesados de acordo com o American Petroleum Institute - API. Os óleos com °API menor que 10, são considerados extrapesados, entre 10 e 22, são considerados pesados, entre 22 e 30, são os médios e os maiores que 30 os leves. Alguns fatores podem afetar o ° API dos óleos: idade geológica, profundidade do reservatório, tectonismo, salinidade e teor de enxofre. (SZKLO e COHEN, 2008)

1.1.2 – DERIVADOS

Depois da separação do petróleo extraído da água de produção e demais contaminantes, em um processamento primário do fluido, o óleo é transportado à refinaria, na qual ocorre a separação deste insumo via processos físico-químicos, em frações de derivados, que são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais (figura1).

Os produtos finais (derivados) dividem-se em três categorias:

- Combustíveis (gasolina, diesel, óleo combustível, GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), QAV (Querosene de Aviação), querosene, coque de petróleo, óleos residuais);
- Produtos acabados não-combustíveis (solventes, lubrificantes, graxas, asfaltos e coque);
- Intermediários da Indústria química (nafta, etano, propano, butano, etileno, propileno, butileno, butadieno e BTX). (SZKLO e COHEN, 2008)

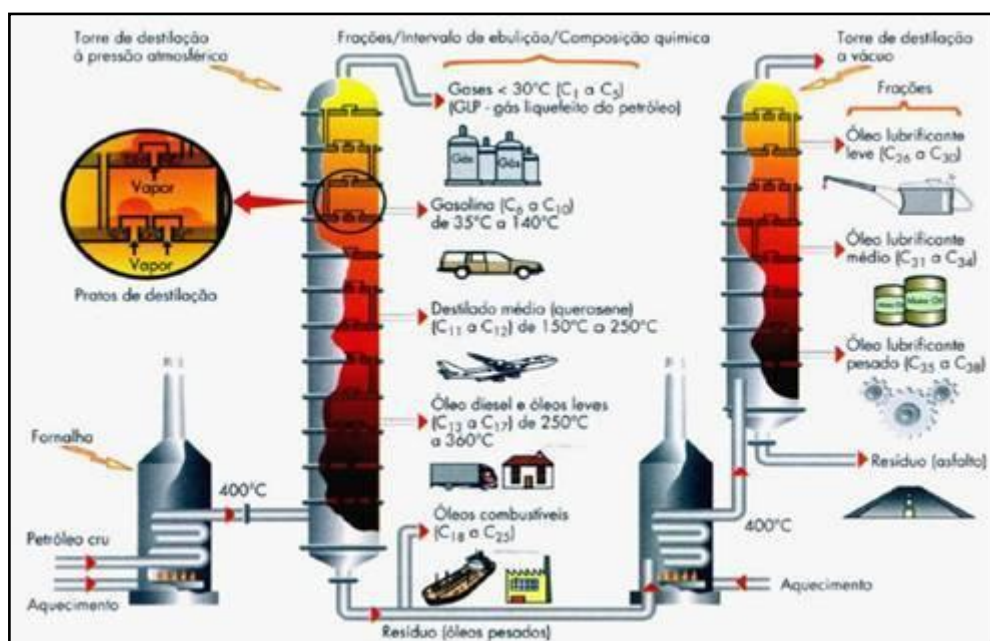


Figura 1 - Processo de refino do petróleo

Fontes: Feltre, 2008; Site :Refinarias de petróleo: entendam como funcionam

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MEDIÇÃO DA DENSIDADE POR PROVETA GRADUADA

A etapa inicial dos trabalhos consistiu-se na medição da densidade através do método de proveta graduada. A medição foi realizada com provetas medindo-se a massa dela vazia e seco na balança digital e em seguida anotando-se sua massa que foi igual a m_1 . Em seguida, adicionou-se um determinado volume pré-determinado da substância em análise e realizou-se uma segunda pesagem com a massa igual a m_2 . Após este processo fez-se a diferença entre a massa da proveta cheio com a substância e a mesma vazia (m_p) e dividiu-se pelo volume (v), indicado na proveta, do fluido medido (Equação 01):

$$m_2 - m_1 = m_f \quad (\text{Eq. 01})$$

E utilizando-se a relação da densidade (Equação 02) obteve-se a densidade das amostras.

$$d = m_f/v \quad (\text{Eq. 02})$$

Na análise de densidade por proveta graduada, utilizaram-se os seguintes reagentes e materiais:

- Quatro provetas de diferentes graduações;
- Balança analítica de precisão;
- Quatro béqueres;
- Amostras para análise.

2.2 MEDIÇÃO DA DENSIDADE POR PICNOMETRIA

Através do método da picnometria, que consiste na determinação precisa de massa e volume de substâncias utilizando uma vidraria chamada picnômetro, foi feito o cálculo da densidade do petróleo e seus derivados. Para isso, primeiro foi determinada a capacidade volumétrica do instrumento. Utilizou-se a água destilada como padrão de densidade, assim foi feita a pesagem do picnômetro vazio na balança digital (m_1), e depois se adicionou água destilada ao picnômetro até transbordar e feita uma

nova pesagem (m_2) na balança digital. Após este processo fez-se a diferença entre a massa do picnômetro cheio com água destilada e o mesmo vazio (m_f), em seguida, fez-se a diferença entre a massa do picnômetro vazio com o mesmo cheio com água destilada (Equação 01). Desta forma, obteve-se a massa de água destilada contida no picnômetro e utilizando-se a relação da densidade (Equação 02) obteve-se o volume de água contido no picnômetro e consecutivamente o próprio volume do picnômetro.

Após ter encontrado o volume do picnômetro, foram medidas as densidades para as amostras de derivados e de petróleo, enchendo o picnômetro com cada amostra e medindo a massa. O valor encontrado foi dividido pelo volume do picnômetro e o resultado de densidade foi encontrado para cada amostra, utilizando mesma fórmula da Equação 03. O mesmo procedimento foi repetido para cada amostra.

$$d_{\text{amostra}} = m_{\text{amostra}}/V_p \quad (\text{Eq. 03})$$

Na análise de densidade por picnometria, utilizaram-se os seguintes reagentes e materiais:

- Picnômetro;
- Funil simples;
- Quatro béqueres;
- Balança analítica de precisão;
- Amostras para análise.

2.3 MEDIÇÃO DO PH

A medição do pH foi realizado com papel de tornassol, gotejando-se nele cada amostra do respectivo fluido, e aguardando-se alguns segundos. Observou-se que o papel indicador adquiriu uma coloração específica, correspondente à acidez ou basicidade do fluido analisado, em tabela relativa, verificou-se qual o valor do pH medido (figura 2).



Figura 2 - Processo de análise de pH

2.4 SOLUBILIDADE

Para verificar a solubilidade do petróleo e os derivados (querosene, lubrificante, gasolina), estes foram colocados em béqueres de mesma capacidade 50mL; aos béqueres, simultaneamente, foram inseridos 20mL de água e 20mL de cada derivado de petróleo; a água neste caso, atua como solvente e é uma substância de natureza polar, e assim observaram-se os béqueres. Em outra etapa, foi adicionado a cada béquer de derivado, 20 mL de hexano, atuando como solvente, uma substância de natureza apolar, também derivada do petróleo, as observações foram feitas, nos dois casos, a cerca da solubilidade, polaridade e densidade destes subprodutos do petróleo e sua interação com os dois diferentes solventes.



Os materiais utilizados na análise de solubilidade foram:

- Quatro béqueres;
- Amostras para análise;
- Solvente água;
- Solvente hexano;
- Bastão de vidro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MÉTODO DA PROVETA GRADUADA

A tabela 01 mostra os resultados obtidos com as análises de bancada:

Tabela 01 – Resultados iniciais da densidade dos fluidos - testes

	<i>Água - padronização</i>	<i>Alcano/hexano</i>	<i>Gasolina</i>	<i>Querosene</i>	<i>Lubrificante</i>	<i>Petróleo</i>
MASSA DA PROVETA VAZIA (g)	76,4069	76,2074	76,0843	76,0827	56,4562	59,2305
VOLUME DO LÍQUIDO (ml)	22,0000	10,0000	10,0000	10,0000	10,0000	5,0000
MASSA DA PROVETA VAZIA + MASSA DO VOLUME DO LÍQUIDO (g)	97,1401	82,6816	83,5843	83,5133	64,8642	63,3110
MASSA DO LÍQUIDO(g)	20,7332	6,4742	7,5000	76,3060	8,4080	4,0805
DENSIDADE (g/ml)	0,9400	0,6474	0,7500	0,7631	0,8408	0,8161
DENSIDADE PADRÃO (g/ml)	0,9900	0,6580	0,7500	0,76-0,84	0,9281	*

Fonte: Densidades padrão disponíveis em: <http://www.if.ufrj.br/teaching/fis2/hidrostatica/tabela_LIQ.html>

De acordo com os dados experimentais obtidos em laboratório, para análises-teste, as densidades encontradas foram comparadas com valores padrões para as mesmas condições laboratoriais. Os lubrificantes apresentam valores abaixo do referencial, isto pode ser explicado pela presença de aditivos que podem modificar as propriedades do fluido, algo que é considerado também para a gasolina e querosene, porém, como a viscosidade dos lubrificantes é mais expressiva, essa adição pode modificar de forma mais intensa a densidade para fins comerciais.

3.2 MÉTODO DA PICNOMETRIA

A tabela 02 mostra os resultados obtidos com as análises de bancada (densidade por proveta e por picnometria e análise de pH):

Tabela 02 – Resultados das análises de bancada para os diversos derivados de petróleo de marcas diferentes

HIDROCARBONETOS	DENSIDADE POR PROVETA (g/mL)		DENSIDADE POR PICNÔMETRO (g/mL)		pH
GASOLINAS C₅-C₁₀					
GASOLINA I	0,7307	0,7200	0,7500	0,7500	6,0
GASOLINA J	0,7881	0,8100	0,7300	0,7400	7,0
GASOLINA M	0,7209	0,7400	0,7600	0,7600	6,0
QUEROSENES C₁₁-C₁₂					
QUEROSENE S	0,7412	0,7368	0,7582	0,7581	5,0
QUEROSENE C	0,7699	0,7691	0,7984	0,7986	5,0
QUEROSENE L	0,7598	0,7621	0,7850	0,7861	5,0
LUBRIFICANTES C₂₆-C₃₈					
LUBRIFICANTE M	0,8700	0,8700	0,8700	0,8700	6,0
LUBRIFICANTE C	0,8400	0,8008	0,8800	0,8800	6,0
LUBRIFICANTE F	0,9200	0,8700	0,8700	0,8700	5,0
PETRÓLEO BRUTO	0,81		Grau API 41,8	Petróleo leve	

Fonte: Classificação do grau API do petróleo

disponível em: <http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/densidade-petroleo.html>

Os resultados mostraram compatibilidade dos métodos para as referências de valores de densidade, destacando que, os valores encontrados pelo método da picnometria foram mais precisos e mais exatos. Ou seja, o método por proveta é eficiente do ponto de vista da necessidade de rapidez das análises, no campo, mas para convicção dos resultados de densidade, o método de picnometria é mais adequado, pois tanto há uma maior repetitividade nos testes, quanto se aproxima mais dos valores estabelecidos (Tabela 1). Em relação à procedência dos derivados, a marca de gasolina I, apresentou uma densidade compatível, levando-se em conta o método de picnometria (Tabela 2); em relação ao querosene, as marcas C e L se aproximam mais do valor estabelecido; todas as marcas de lubrificantes se encontram abaixo do valor referência, mas são bastante repetitivos, do ponto de vista comercial (Tabela 2). A densidade do petróleo bruto medido varia muito e depende da região, geologia de onde foi formado, propriedades do material orgânico de sua composição. Todos os valores de pH se encontraram abaixo de 7, considerados valores normais (Tabela 2).

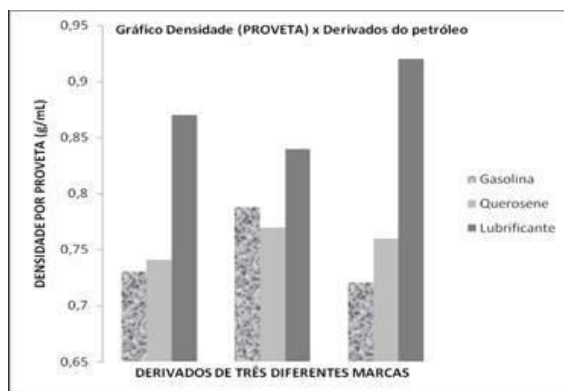


Figura 3a – Densidade da gasolina, querosene e lubrificante de diferentes marcas – método da PROVETA

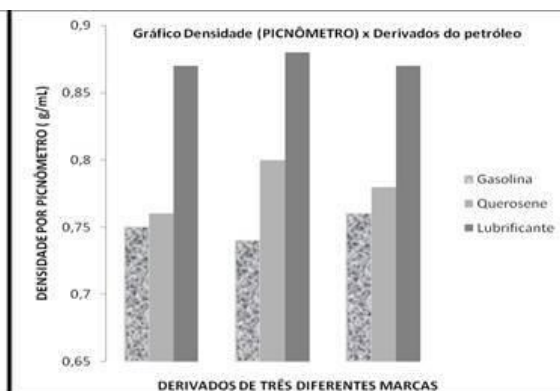


Figura 3b – Densidade da gasolina, querosene e lubrificante de diferentes marcas – método do PICNÔMETRO

Observando-se as figuras 3a e 3b, que demonstram graficamente o comportamento de densidade por proveta e picnometria, respectivamente, de três diferentes marcas de gasolina (C5-C10), querosene (C11-C12) e lubrificantes (C26-C38), os quais foram submetidos às duas técnicas; percebe-se que a densidade (em g/mL) está intimamente ligada à composição dos hidrocarbonetos através do aumento da cadeia carbônica. Vale considerar que as densidades avaliadas são para fluidos aditivados e comerciais e que este comportamento se os fluidos fossem brutos, seria mais específico. Na figura 3a, dada a menor precisão e exatidão da técnica, os resultados são bem avaliados, porém na segunda marca dos subprodutos, o querosene apresenta uma densidade menor que a gasolina, o que é corrigido pela técnica da picnometria na figura 3b. Na figura 3a, a primeira e terceira marca mostram bem o comportamento do aumento de densidade com o aumento da cadeia carbônica, mas os valores encontrados se distanciam mais do referencial (Tabela 1). Na figura 3b, os três fluidos representam nesta sequência, um aumento de cadeia carbônica, muito expressiva, o que é facilmente visto com o progressivo aumento das colunas em diferentes cores. Nesta figura ainda, observa-se que apenas a gasolina (de segunda marca) apresenta densidade bastante divergente das outras duas (primeira e terceira marca). Na figura 3b pode ser melhor visualizado o aumento da densidade, com o aumento da cadeia carbônica, bem como por picnometria, estes resultados foram mais precisos e mais exatos.

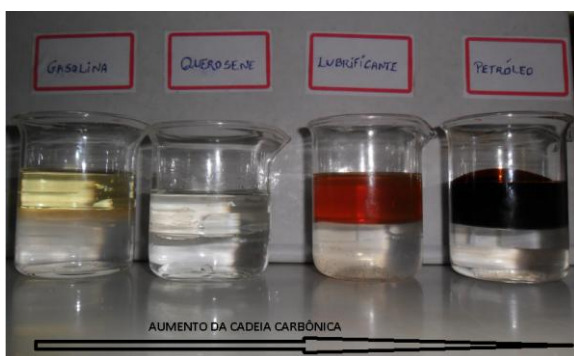


Figura 4a – Solubilidade em água para fluidos



Figura 4b – Solubilidade em hexano para fluidos

Nos testes de solubilidade, foram utilizados como solventes: água (SOLVENTE POLAR) e hexano (SOLVENTE APOLAR), para observação da solubilidade dos derivados e do petróleo. Assim, verificou-se, que numa organização de crescente cadeia carbônica para os fluidos (as diferentes cores permitem boa visualização), na figura 4 a, cujo solvente é a água, a polaridade da água e a apolaridade dos hidrocarbonetos de diferentes cadeias não permitiu solubilidade, formando misturas bifásicas em todos os casos, já que as substâncias possuem naturezas diferentes de polaridade. No caso da figura 4b, tendo-se hexano com subproduto do petróleo e natureza apolar, todos os fluidos solubilizam, formando assim misturas unifásicas em todos os casos. Porém é importante destacar que quanto maior a cadeia carbônica, menor a solubilidade em água, e, mesmo no hexano, que é subproduto do petróleo, com o aumento da cadeia do fluido, a tendência é a diminuição de solubilidade neste. (FONSECA, 1993)

4. CONCLUSÕES

O trabalho realizado e os resultados obtidos foram satisfatórios de forma científica e acadêmica, pois com a pesquisa realizada foi possível analisar o petróleo e alguns de seus derivados (querosene, lubrificante, gasolina e hexano) de forma a compreender as propriedades e as composições destes, através de análises em laboratório. Também possibilitou uma grande interdisciplinaridade, apresentando ainda um grande valor didático do ponto de vista da realização de prática laboratorial e



contextualizou os alunos à indústria do petróleo e ao potencial econômico dessa região, mas considerando sua consciência crítica enquanto cidadão. Foi possível fazer uma análise comparativa dos resultados de densidade obtidos com as normas estabelecidas pela ANP para os derivados de petróleo; em relação às diferentes marcas, algumas se enquadraram nos padrões estabelecidos e outros, apesar de estarem sendo vendidos, não atendiam as normas estabelecidas. Os trabalhos futuros vão se basear nas perdas de eficiência que estes subprodutos poderão ocasionar em não atendimento dos padrões estabelecidos pela ANP e a realização de técnicas de análises posteriores.

AGRADECIMENTOS

Toda a equipe envolvida nesse trabalho realizado foi beneficiada pela contribuição individual de cada participante, o que contribuiu para o desenvolvimento desse trabalho e um maior enriquecimento acerca do tema abordado, e o apoio da PETROBRAS, que cedeu amostras de petróleo, e a UFRN que disponibilizou laboratório para realização da pesquisa, e a dedicação da professora Ana Karla Costa de Oliveira foram imprescindíveis para esse trabalho.

REFERÊNCIAS

1. CORRÊA, O. L. SILVA. **Petróleo**: Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia. Rio de Janeiro: Interciências, 2003.
2. **Densidade do Petróleo**. Disponível em <<http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/densidade-petroleo.htm>> Acesso em 04 de Julho de 2012.
3. FELTRE, RICARDO. **Química Orgânica**. 7ed.Vol 3. São Paulo: Moderna, 2008.
4. FONSECA, M. R. MARQUES. **Química Integral**. Volume Único. São Paulo: FTD, 1993.
5. **Propriedades de fluidos**. Disponível em <http://www.if.ufrj.br/teaching/fis2/hidrostatica/tabela_LIQ.html> Acesso em 04 de Julho de 2012.
6. **Refinarias de Petróleo: Entenda como Funcionam**. Disponível em <<http://www.guiametal.com.br/?noticia=1413/refinarias-de-petroleo--entenda-como-funcionam>> Acesso em 04 de Julho de 2012.
7. SZKLO, S. ALEXANDREKI; ULLER, V. COHEN. **Fundamentos do refino de petróleo: Tecnologia e Economia**. 2ed. Rio de Janeiro: Interciências, 2008.
8. THOMAS, J. EDUARDO. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciências, 2004.