

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da estabilidade de misturas de resíduos de viscorredução e fluxantes na produção de fuelóleo

Dissertação de Mestrado

de

Ana Carolina Madureira Pinto

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Petrogal, S.A.



Orientador na FEUP: Professora Doutora Margarida Bastos

Coorientador na FEUP: Professora Doutora Joana Peres

Coordenador na Petrogal, S.A.: Doutor Jorge Ribeiro



Departamento de Engenharia Química

julho de 2019

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, à refinaria de Matosinhos, a Petrogal, pela oportunidade de estágio cedida.

Ao meu orientador na empresa, o Doutor Jorge Ribeiro, um grande obrigado por todo o apoio e conhecimento transmitido ao longo destes meses.

Agradecer também a toda a equipa do laboratório da refinaria de Matosinhos nomeadamente ao Sr. Álvaro Magalhães, à Márcia Silva, ao Sr. José Luís Sousa, à Andrea Garcia, ao Sr. Paulo Santos, à Cristina Busto, ao Ricardo Albuquerque, ao Luís Cunha, ao Luís Amaral, à Doutora Rita Valença, ao Jorge Monteiro e, aos chefes de turno, ao Sr. Jaime Ventura, ao Ivo Carneiro, ao Sr. José António e, ao Sr. Gil Dias. Muito obrigado por tornarem esta experiência bastante enriquecedora e, ao mesmo tempo, divertida. Obrigado pelo apoio, pelas ajudas, pelos conselhos, e, paciência que sempre tiveram comigo.

Um especial obrigado à Felisbela Tinoco por todas as palavras carinhosas e histórias que partilhou comigo.

À minha orientadora, a Professora Doutora Margarida Bastos e à minha coorientadora, a Professora Doutora Joana Peres, um sincero obrigado pelo apoio, disponibilidade e interesse que sempre demonstraram para comigo.

Por fim, um obrigado a todos os meus amigos e, um grande obrigado aos meus irmãos, Luís e João e, aos meus pais. Obrigado pelo apoio, pelo carinho, e por me ajudarem a alcançar mais um objetivo.

As Professoras Margarida Bastos e Joana Peres, orientadora e co-orientadora desta dissertação, são membros integrados do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC);

Resumo

A OMI, Organização Marítima Internacional, emitiu um regulamento no qual especifica que o teor máximo de enxofre dos combustíveis navais passará de 3,5 (% m/m) para 0,5 (% m/m), a partir de 1 de janeiro de 2020. Esta medida tem como principal objetivo reduzir o efeito nocivo das emissões de enxofre para o Homem e para o ambiente. Uma das possíveis soluções a adotar é a produção de um combustível naval, fuelóleo, com baixo teor de enxofre e que cumpra todos os requisitos de especificação, nomeadamente a estabilidade, isto é, que as asfaltenas presentes no fuelóleo permaneçam numa dispersão coloidal.

De forma a avaliar a estabilidade do fuelóleo na presença de fluxantes que irão ser utilizados na refinaria de Matosinhos, recorreu-se à realização de ensaios tais como: teste da mancha, valor-P, ISI, TEF, sedimento total potencial e ao cálculo da solvência disponível, BMCI. Para tal, realizaram-se misturas de resíduo de viscorredução e de fluxantes: primeiramente com fluxantes parafínicos (gasóleo dessulfurado e hexadecano) e, seguidamente, com um fluxante parafínico e outro de carácter aromático (gasóleo dessulfurado e aromáticos pesados). Neste ensaio, os fuelóleos produzidos foram compostos por 45 a 75 (% m/m) de resíduo de viscorredução e por 25 a 55 (% m/m) de fluxante misto. Prepararam-se laboratorialmente 5 fuelóleos (M1, M2, M3, M4, M5) em que o fluxante misto adicionado foi 80GO:20AP e 4 fuelóleos (M6, M7, M8, M9) com fluxante misto igual a 60GO:40AP. Os resultados obtidos foram semelhantes verificando-se que, à medida que se aumentou o teor de fluxantes nos fuelóleos, o teor de enxofre diminuiu, como seria de esperar. Todavia, a estabilidade dos fuelóleos piorou significativamente e, parâmetros como o valor-P, sedimento total potencial e ISI excederam o valor máximo permitido. Deste modo, foi possível concluir que este resíduo de viscorredução e estes fluxantes misturados nas proporções ensaiadas, não eram alternativas viáveis pois, apresentaram um risco elevado de precipitação de asfaltenas.

Seguidamente, calculou-se o BMCI através de três abordagens distintas: pela correlação com a massa volúmica a 15 °C, pelo fator de caracterização, grau API e viscosidade cinemática a 50 °C e, pelo método da destilação sendo que, este último é o mais rigoroso. Avaliou-se também, a possibilidade de determinar este parâmetro por uma nova abordagem, recorrendo à técnica de ¹H RMN. Verificou-se que as curvas do BMCI obtido pelo fator de caracterização e do BMCI obtido pela ¹H RMN, evidenciaram um comportamento semelhante à curva do BMCI calculado pela destilação; contudo, a abordagem que recorreu à ¹H RMN, sendo a mais expedita, poderá ser a alternativa mais exequível.

Palavras Chave: Enxofre, Fuelóleo, Asfaltenas, Estabilidade, Solvência disponível, ¹H RMN.

Abstract

IMO, International Maritime Organization, released a regulation where it specifies that the maximum content of sulphur in naval fuel, will change from 3.5 (% w/w) to 0.5 (% w/w), from the 1st of January of 2020 onwards. The main purpose of this measure is to reduce the negative impact of sulphur emissions not only for humans, but also, for the environment. So, it is necessary to produce a new fuel oil with low sulphur content and, it must be stable and obey to all the specification requirements, in other words, that the colloidal dispersion of the asphaltenes present in the fuel oil, remains stable.

In order to evaluate the fuel oil stability, it was calculated the available solvency, BMCI, and, tests such as spot test, P-value, ISI, TEF and potential total sediment were performed. Thus, mixtures of visbreaker residues and solvents were carried out: firstly, with paraffinic solvents (desulphurized gas oil and hexadecane) and, secondly, with a paraffinic solvent and the other one, with an aromatic character (desulphurized gas oil and heavy aromatics). In this study the blends produced were composed of 45 to 75 (% w/w) visbreaker residue and 25 to 55 (% w/w) solvents. The mixtures M1, M2, M3, M4, M5 were mixed with 80GO:20AP and mixtures M6, M7, M8, M9 with 60GO:40AP. The results obtained were similar in both steps. It was found that, as the content of solvents in the blends was increased, the sulphur content approached 0.5 (% w/w), as expected. However, the stability of the fuel oil mixtures worsened significantly, and, parameters such as P-value, potential total sediment, and ISI exceeded the maximum allowed value. For that matter, it was possible to conclude that, the mixtures made fuel oils with no commercial interest and, therefore, they were not viable alternatives because they presented a high risk of asphaltene precipitation.

Then, the possibility of determining the BMCI was tested through four different approaches: the correlation with the density of fuel oil at 15 °C, by characterization factor, API gravity, the kinematic viscosity at 50 °C and by the method of the distillation. It was also evaluated the possibility of determining BMCI by a new approach using the ¹H NMR technique. This way, it was possible to verify that the BMCI curves obtained by the characterization factor and the BMCI obtained by the ¹H NMR showed a behaviour like the BMCI curve calculated by distillation. Although the determination of the BMCI by the distillation method is the most rigorous approach, the approach using ¹H NMR is the most practical so, it may be the most feasible alternative.

Keywords: Sulphur, Fuel oil, Asphaltene, Stability, Available solvency, ¹H NMR.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Ana Rato

Porto, 1 de julho de 2019

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Petróleo.....	4
1.3.1	Classificação do petróleo bruto	5
1.3.2	Composição do petróleo bruto	5
1.3.3	Refinação do petróleo bruto	7
1.4	Contributos do Trabalho.....	10
1.5	Organização da Tese	11
2	Contexto e Estado da Arte	12
2.1	Unidade de viscorredução.....	12
2.2	Resinas e Asfaltenas	13
2.3	Avaliação da Estabilidade.....	15
2.3.1	Diferentes abordagens para a determinação da solvência disponível do fuelóleo.....	16
2.3.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	17
3	Materiais e Métodos	19
3.1	Preparação do resíduo de viscorredução e das amostras de fuelóleo	19
3.2	Caracterização físico-química dos fuelóleos preparados	20
3.2.1	Massa volúmica	20
3.2.2	Ponto de inflamação vaso fechado	20
3.2.3	Viscosidade cinemática	21
3.2.4	Teor em enxofre	21
3.2.5	Índice de Aromaticidade do Carbono	21
3.2.6	Determinação da temperatura média de ebulição	21
3.2.7	Destilação simulada	22
3.2.8	Índice de hidrogénio aromático.....	22
3.3	Avaliação da estabilidade dos fuelóleos	23

3.3.1	Teste da Mancha	23
3.3.2	Ponto de equivalência do tolueno	23
3.3.3	Sedimento total	24
3.3.4	Valor-P.....	24
3.3.5	Infrared stability index.....	25
4	Resultados e Discussão.....	26
4.1	Mistura de resíduo de viscorredução com fluxantes parafínicos: estudos preliminares de estabilidade	26
4.2	Misturas de resíduo de viscorredução e de fluxantes (gasóleo dessulfurado e aromáticos pesados).....	28
4.2.1	Caracterização das matérias primas	29
4.2.2	Caracterização físico-química dos fuelóleos	29
4.2.3	Avaliação da estabilidade dos fuelóleos	30
4.3	Estudo da utilização da ¹ H RMN para avaliação da solvência disponível dos fuelóleos preparados.....	36
4.4	Estudo da correlação entre o TEF e o ISI	41
5	Conclusões	44
6	Avaliação do trabalho realizado.....	46
6.1	Objetivos Realizados	46
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	46
6.3	Limitações e Trabalho futuro.....	46
6.4	Apreciação Final	47
7	Referências	48
Apêndice A - Fator de caracterização		51
Apêndice B - Método do picnómetro		53
Apêndice C - Ensaios para avaliação da estabilidade dos fuelóleos		53
C.1	- Viscosidade cinemática	53
C.2	- Sedimento total	54
C.3	- Determinação do ponto de equivalência das misturas de resíduo de viscorredução e de fluxantes	57

Apêndice D - Teste da Mancha	60
Apêndice E - Fuelóleo com fluxante misto GO e AP.....	63
Apêndice F - Caracterização das misturas de fluxantes.....	64
Apêndice G - Determinação do TEF do resíduo de viscorredução diário.....	66

Índice de Figuras

Figura 1.1: Diagrama de blocos da Fábrica de Combustíveis da refinaria de Matosinhos.[2] ...	3
Figura 1.2: Teor de enxofre (% m/m) em função do grau API de diferentes petróleos brutos. Adaptada de [6].....	4
Figura 1.3: Diagrama esquemático da refinaria de Matosinhos.[14].....	8
Figura 2.1: Esquema de uma unidade de viscorredução. Adaptada de [8].	12
Figura 2.2: Estrutura química das asfaltenas: A- modelo Ilha; B- modelo Arquipélago. [19] ..	14
Figura 2.3: Configurações possíveis das asfaltenas. Adaptada de [20].....	14
Figura 2.4: Interações entre as asfaltenas e as resinas. Adaptada de [21].	15
Figura 2.5: Exemplo de um espectro de fuelóleo obtido por ¹ H RMN. Adaptada de [26].	18
Figura 4.1: Exemplo de classificação das manchas num fuelóleo: a) 5, b) 1.....	26
Figura 4.2: Classificação da mancha obtida em função da quantidade de HD (gráfico A) e de GO adicionada (gráfico B) em mL.	27
Figura 4.3: BMCI, TEF e sedimento total potencial, em (% m/m), em função do teor de RVB nos fuelóleos preparados e fluxante misto 80GO:20AP.	32
Figura 4.4: Evolução do BMCI, ISI e sedimento total potencial, em (% m/m), em função do teor de RVB nos fuelóleos M1, M2, M3, M4 e M5.	33
Figura 4.5: Sedimento total potencial, em (% m/m), TEF e BMCI em função do teor de RVB nos fuelóleos preparados com fluxante misto 60GO:40AP.....	34
Figura 4.6: Comparação das curvas obtidas para o teor de enxofre (% m/m), TEF e BMCI em função do teor em RVB para os diferentes fluxantes mistos.	35
Figura 4.7: Espectros de ¹ H RMN (82 MHz, em CDCl ₃) de misturas de fluxantes, AP e GO em diferentes proporções.....	36
Figura 4.8: BMCI das misturas de fluxantes em função do conteúdo de hidrogénio aromático e respetiva curva de ajuste.	37
Figura 4.9: Espectros de ¹ H RMN (82 MHz, em CDCl ₃) das 5 amostras de fuelóleo, com proporção de fluxante misto 80GO:20AP.....	38
Figura 4.10: Comparação dos diferentes BMCI com o TEF, sedimento total potencial, em % (m/m), em função do teor de RVB nas misturas realizadas com o fluxante misto 80GO:20AP.	40

Figura 4.11: Evolução do $BMCI_{-mv}$ e do $BMCI_{-Destsimu}$ em função do CCAI das misturas M2, M3, M4 a M5.....41

Figura 4.12: ISI em função do TEF do resíduo de viscorredução diário.42

Figura 4.13: TEF e ISI do RVB diário.....42

Figura A.1: Fator de caracterização obtido através da viscosidade cinemática a 122 F e do °API.[25]51

Figura C.1: Imagem do real do equipamento Total Sediment. Tester.....55

Figura D.1: Teste da mancha com classificação igual a 5.62

Figura F.1: Imagem das 5 misturas de fluxantes preparadas.64

Figura G.1: Manchas de RVB para um determinado ensaio do TEF.66

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Classificação do petróleo bruto de acordo com o grau API [8]	5
Tabela 1.2: Principais elementos químicos e grupos encontrados no petróleo bruto pela análise elementar [9]	6
Tabela 1.3: Variação dos tipos de hidrocarbonetos, resinas e asfaltenas obtidas pela análise SARA de diferentes petróleos brutos [10]	6
Tabela 1.4: Derivados do petróleo bruto e principais aplicações [15]	10
Tabela 3.1: Fração mássica do RVB _{sol}	19
Tabela 3.2: Composição das diferentes misturas de fluxantes AP e GO	22
Tabela 3.3: Característica da mancha e respetiva classificação [29]	23
Tabela 4.1: Quantidades de fluxantes adicionadas, em mL, classificação das manchas formadas e fator de diluição utilizado	28
Tabela 4.2: Características físico-químicas e de estabilidade determinadas para as matérias primas: RVB, GO e AP	29
Tabela 4.3: Características físico-químicas determinadas para os fuelóleos preparados	30
Tabela 4.4: Parâmetros determinados para análise da estabilidade dos fuelóleos preparados	31
Tabela 4.5: Valores de solvência disponível (BMCI) obtidos por diferentes abordagens para amostras de fuelóleo bem como parâmetros usados para cálculo.....	39
Tabela C.1: Sedimento total potencial para os fuelóleos com fluxante misto 80GO:20AP.....	55
Tabela C.2: Sedimento total acelerado para os fuelóleos com fluxante misto 80GO:20AP	56
Tabela C.3: Sedimento total potencial para os fuelóleos com fluxante misto 60GO:20AP.....	56
Tabela C.4: Dados para a determinação do TEF do resíduo de viscorredução	57
Tabela C.5: Dados para a determinação do TEF fuelóleos com fluxante misto 80GO:20AP	58
Tabela C.6: Dados para a determinação do TEF fuelóleos com fluxante misto 60GO:40AP	59
Tabela D.1: Teste da mancha em que o fluxante adicionado foi o hexadecano	60
Tabela D.2: Teste da mancha em que o fluxante adicionado foi o gasóleo dessulfurado	60
Tabela D.3: Ensaio realizado com misturas dos dois fluxantes	61
Tabela E.1: Quantidade necessária para preparar cada fuelóleo	63

Tabela F.1: Parâmetros determinados para o cálculo do BMCI para as misturas de fluxantes 64

Tabela F.2: Índice de hidrogénio aromático e não aromático determinado para cada mistura
.....65

Tabela G.1: TEF e ISI determinado para cada resíduo de viscorredução.....66

Notação e Glossário

C	Constante de calibração do viscosímetro	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
D	Densidade	
m	Massa	g
mv	Massa volúmica	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
Te	Temperatura de ebulição	$^{\circ}\text{C}$
ABP	Temperatura média de destilação	K
T	Tempo de escoamento	s
v	Viscosidade cinemática	cSt

Lista de Siglas

AP	Aromáticos Pesados
API	<i>American Institute of Petroleum</i>
BMCI	<i>Bureau of Mines Correlation Index</i>
CCAI	<i>Calculated Carbon Aromaticity Index</i> - Índice de aromaticidade do carbono
GO	Gasóleo dessulfurado
GPL	Gás de petróleo liquefeito
HD	Hexadecano
^1H RMN	Ressonância Magnética Nuclear Protónica
IP	<i>Institute of Petroleum</i>
ISI	<i>Infrared Stability Index</i>
ISO	<i>International Organization of Standardization</i>
OMI	Organização Marítima Internacional
PAH	<i>Polycycle Aromatic Hydrocarbons</i>
RVB	Resíduo de viscorredução
TEF	<i>Toluene Equivalence Filtration</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A OMI, Organização Marítima Internacional, é a entidade responsável pela proteção e prevenção da poluição marítima. Consciente de que a queima de combustíveis navais com elevado teor de enxofre acarreta efeitos nocivos, não só para o ser humano como também para o ambiente, a OMI emitiu um regulamento no qual especifica um novo teor máximo de enxofre. Deste modo, a partir de 1 de janeiro de 2020, fora das áreas de emissão controladas, o teor máximo de enxofre nos combustíveis navais passará de 3,5 (% m/m) para 0,5 (% m/m). Nas áreas de emissão controladas, o teor permitido é de 0,1 (% m/m). [1]

De forma a cumprir a especificação imposta pela OMI as refinarias podem adotar uma das seguintes alternativas: instalação de unidades de dessulfuração de resíduo ou de fuelóleos, no entanto, estas unidades necessitam de um elevado capital para serem instaladas ou, produção de combustível naval, com baixo teor de enxofre através da adição de fluxantes ao resíduo de viscorredução.

A Galp Energia irá adotar a última alternativa, pelo que a presente dissertação teve como objetivos o estudo da estabilidade de misturas de resíduo de viscorredução e fluxantes de baixo teor de enxofre, através da determinação de outras propriedades e características, de modo a avaliar em que medida a adição de determinados fluxantes misturados em certas proporções, permite produzir fuelóleo estável dentro das especificações, nomeadamente, aquelas relacionadas com a estabilidade das misturas/precipitação das asfaltenas.

1.2 Apresentação da Empresa

A Galp Energia foi fundada em 1999, e caracteriza-se por ser o grupo de empresas líder do setor energético que, desde sempre acompanhou a evolução industrial em Portugal.

Ciente de que a sua atividade industrial apresenta, inevitavelmente, um forte impacto ambiental, a Galp Energia preocupa-se com os danos ambientais pelo que atua de forma sustentável, apostando na inovação e na melhoria contínua de processos e produtos. Desta forma, é detentora de várias certificações, que garantem não só a qualidade dos produtos fabricados como também, garantem que estes se encontram em conformidade com as especificações requeridas pelos consumidores. Assim sendo, esta encontra-se certificada por diversas normas tais como a ISO 9001, a ISO 14001 e a OSHAS 18001. [2]

A refinaria de Matosinhos e a refinaria de Sines pertencem à Petrogal, S.A., a qual, por sua vez, está incluída no grupo Galp Energia. A refinaria de Matosinhos possui uma área de 290

ha e fica a 2 km de distância do terminal de Leixões, por onde são rececionados e expedidos vários produtos petrolíferos. O petróleo bruto importado é transferido para a refinaria por meio de uma monobóia oceânica, onde os navios atracam. O petróleo bruto refinado nesta refinaria provém de diversos países como a Arábia Saudita, Brasil, Argélia, Nigéria, Angola, Camarões e Mar do Norte. [2]

A capacidade de armazenamento do petróleo bruto é de 767 132 m³ e, relativamente à sua capacidade de refinação, a refinaria de Matosinhos refina por ano cerca de 5,5 milhões de toneladas de petróleo bruto. Ademais, é devido à presença de diversas e complexas unidades processuais, que a refinaria é capaz de produzir uma grande variedade de produtos comerciais.[3]

Sendo assim, estas unidades encontram-se distribuídas por diferentes fábricas: [4]

- **Fábrica de Combustíveis** - fábrica constituída por 15 unidades processuais e com uma capacidade de tratamento de 4,3 milhões de tonelada por ano de petróleo bruto. É responsável pela produção dos produtos finais e intermédios com aplicações energéticas; esta fábrica inclui atualmente a produção de Aromáticos e Solventes;
- **Fábrica de Óleos Base** - possui uma capacidade de tratamento de 1,2 milhões de toneladas por ano de petróleo bruto essencialmente parafínico e produz óleos base, parafinas e betumes;
- **Fábrica de Lubrificantes** - responsável pelo fabrico de óleos lubrificantes e massas lubrificantes a partir dos óleos base parafínicos provenientes da Fábrica de Óleos Base;
- **Fábrica de Utilidades** - fábrica que assegura a viabilidade da refinaria através da produção e distribuição de energia elétrica e de utilidades, como vapores de alta e baixa pressão.

Na Figura 1.1 é possível visualizar o digrama de blocos da Fábrica de Combustíveis da refinaria de Matosinhos, a qual engloba a unidade de viscorredução, instalada em 2011. A corrente de alimentação desta unidade é proveniente da destilação a vácuo e, a corrente de saída, designada por resíduo de viscorredução, tem como principal objetivo a produção do fuelóleo, que posteriormente, será vendido predominantemente como combustível naval.

O objeto de estudo da presente dissertação incidiu, essencialmente, na análise deste resíduo de viscorredução e em misturas deste com fluxantes.

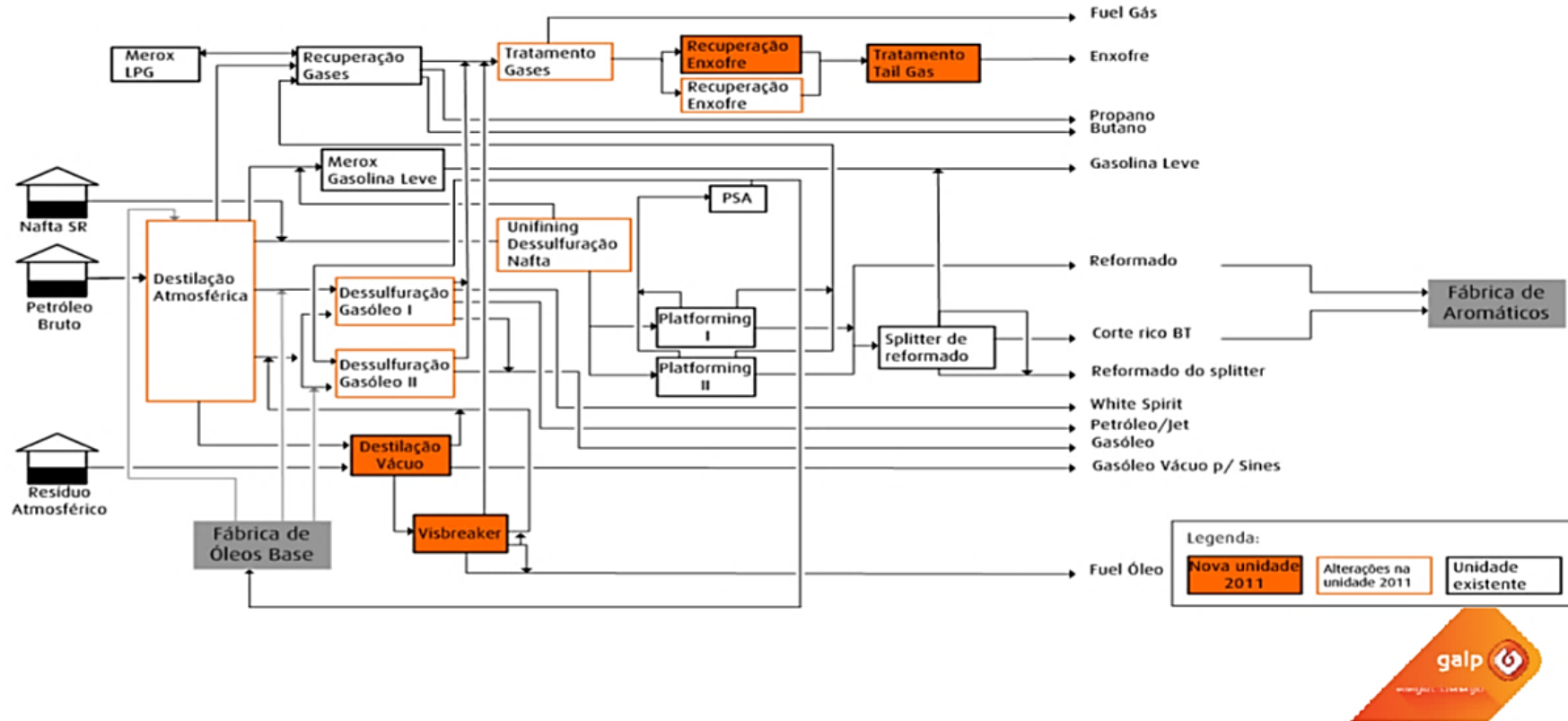


Figura 1.1: Diagrama de blocos da Fábrica de Combustíveis da refinaria de Matosinhos. [2]

1.3 Petróleo

A demanda para encontrar fontes de energia mais sustentáveis torna-se cada vez mais urgente, todavia, o petróleo bruto, em pleno século XXI, continua a ser a principal fonte de energia primária e o seu uso é imprescindível, uma vez que este possui uma vasta gama de aplicabilidade.

De um modo geral, o petróleo é caracterizado por ser uma mistura complexa de hidrocarbonetos e, no seu estado bruto, é denominado por petróleo bruto. Ademais, o petróleo bruto é um combustível fóssil, por outras palavras, é uma fonte de energia de origem fóssil e não renovável pelo que a sua quantidade é limitada. O processamento do petróleo bruto até ao seu consumo é complexo e requer uma abordagem por etapas: primeiro ocorre a sua extração e depois, a sua refinação. [5]

A extração do petróleo bruto é maioritariamente realizada em países como a Arábia Saudita, Estados- Unidos, Venezuela, Iraque, entre outros, e a sua origem geográfica influencia significativamente as suas propriedades. Por exemplo, o petróleo bruto proveniente do México apresenta um elevado teor de enxofre, cerca de 3,5 (% m/m), que corresponde a um petróleo bruto amargo (*sour*), contrariamente ao petróleo bruto Bonny Light, proveniente da Nigéria, que é um petróleo bruto doce (*sweet*). Por sua vez, o petróleo bruto oriundo do Equador é o que possui um menor grau API (Figura 1.2). [6]

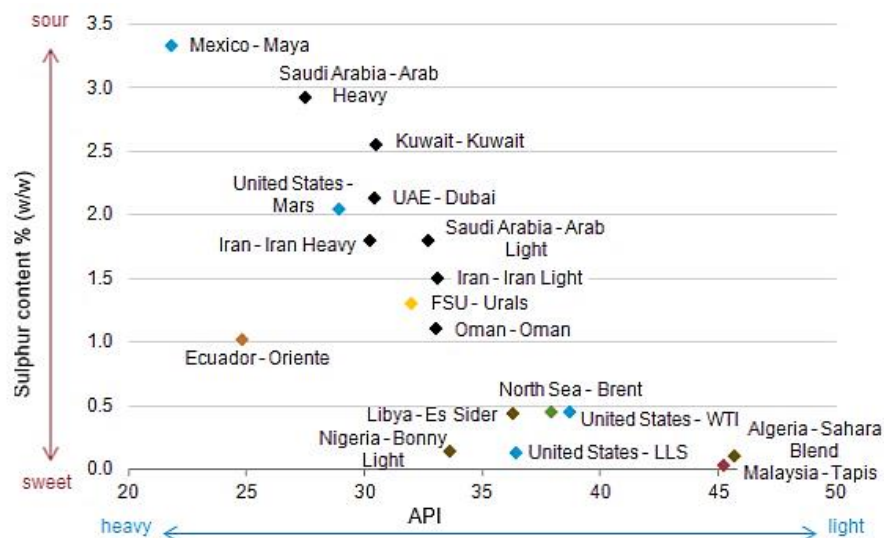


Figura 1.2: Teor de enxofre (% m/m) em função do grau API de diferentes petróleos brutos. Adaptada de [6].

1.3.1 Classificação do petróleo bruto

O petróleo bruto pode ser classificado tendo em conta o seu teor de enxofre. Assim sendo, um petróleo bruto pode ser classificado como amargo (*sour*) se possuir um teor superior a 0,5 %, ou como doce (*sweet*) se o teor for inferior a 0,5 %. [7]

Uma segunda forma de classificação é, de acordo com o *American Petroleum Institute*, com base no grau API (*American Petroleum Institute*), que pode ser calculado a partir da Equação (1.1). [8]

$$API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (1.1)$$

onde d é densidade do petróleo bruto a 15,6 °C (60 °F), isto é, a razão entre a massa volúmica do mesmo a 60 °F, e a massa volúmica da água à mesma temperatura. Quanto maior o grau API de um petróleo bruto, menor será a sua densidade e, conseqüentemente, maior será o seu valor comercial. Com base no grau API um petróleo bruto pode ser classificado como leve, médio, pesado e muito pesado (Tabela 1.1). [8]

Tabela 1.1: Classificação do petróleo bruto de acordo com o grau API [8]

Classificação petróleo bruto	Grau API
Leve	API > 38
Médio	38 > API > 29
Pesado	29 > API > 8,5
Muito pesado	API < 8,5

1.3.2 Composição do petróleo bruto

O petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, e outros compostos contendo, para além do hidrogénio e do carbono, elementos como o enxofre, azoto, oxigénio e metais (compostos organometálicos). Na Tabela 1.2 apresenta-se os principais elementos químicos do petróleo bruto.

Tabela 1.2: Principais elementos químicos encontrados no petróleo bruto [9]

Análise Elementar	
Elemento químico	Teor / %
Carbono	83 - 87
Hidrogénio	10 - 14
Enxofre	0,05 - 6
Azoto	0,1 - 2
Oxigénio	0,05 - 1,5
Níquel e Vanádio	< 1000 ppm

É frequente, antes de se caracterizar o petróleo bruto, proceder à separação das suas frações, através da análise SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenas), tendo em conta a proporção dos vários tipos de hidrocarbonetos, resinas e asfaltenas de modo que, não só as propriedades do petróleo bruto variam consoante a sua origem geográfica, como também, a análise SARA pode variar significativamente pois, por exemplo, o petróleo bruto oriundo do Canadá possui um teor de asfaltenas superior comparativamente ao petróleo bruto da Argélia (Tabela 1.3).

Tabela 1.3: Variação dos tipos de hidrocarbonetos, resinas e asfaltenas obtidas pela análise SARA de diferentes petróleos brutos [10]

Petróleo bruto	Origem	Análise SARA / (% , m/m)			
		Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenas
Weyburn	Canadá	40,10	46,10	8,50	5,30
Arabian Light	Arábia Saudita	42,00	30,00	25,00	3,00
Hassi Messaoud	Argélia	70,50	25,50	3,30	0,15

No petróleo bruto podem ser encontradas normalmente parafinas, ou alcanos, constituídas por cadeias de 1 até 40 átomos de carbonos. Sob condições normais de temperatura e de pressão, as primeiras quatro parafinas (metano, etano, propano e butano) são gases. À medida que o tamanho da cadeia aumenta, a massa específica do composto também aumenta: de C_5H_{12} a $C_{17}H_{36}$ estes compostos são líquidos à temperatura ambiente e a partir do $C_{18}H_{38}$ os compostos existem sob a forma de “ceras” (sólidos cerosos). [11]

Além dos hidrocarbonetos parafínicos lineares, podem também estar presentes hidrocarbonetos parafínicos ramificados e cíclicos. Os hidrocarbonetos parafínicos ramificados, também designados por isoparafinas ou isoalcanos, apresentam ramificações nos seus átomos de carbono e, apesar de possuírem a mesma fórmula geral das parafinas normais, eles apresentam propriedades físico-químicas diferentes.[5] Nos hidrocarbonetos parafínicos cíclicos, também conhecidos como hidrocarbonetos nafténicos ou cicloalcanos, os átomos de carbono estão dispostos em forma de anel, assumindo assim uma estrutura cíclica. [5,12]

Os hidrocarbonetos aromáticos apresentam na sua constituição uma estrutura cíclica, podendo ser formados por anéis benzénicos ou por anéis benzénicos associados a estruturas parafínicas ou nafténicas. Os hidrocarbonetos aromáticos mais comuns são o benzeno, o tolueno e o xileno. [5,13]

Os compostos contendo enxofre, azoto e oxigénio são frequentemente encontrados nas frações mais pesadas do petróleo bruto. Os compostos de enxofre podem ser encontrados no petróleo bruto em diversas formas: sulfureto de hidrogénio, mercaptanos e, também se encontram nas estruturas das asfaltenas e resinas. [7] O enxofre é responsável por inúmeros fatores negativos pois contribui para a poluição ambiental através da emissão de óxidos de enxofre (SO_x). [5] Analogamente aos compostos de enxofre, os de azoto são indesejáveis pois aumentam a capacidade do petróleo bruto em reter água na sua formulação, sendo também responsáveis pela instabilidade da coloração. [5,11] Apesar da concentração dos compostos de oxigénio não ser significativa, estes podem afetar a acidez do petróleo bruto, podendo ser encontrados sob a forma de fenóis, furanos e ácidos carboxílicos. [11]

Para além destes efeitos negativos, tanto os compostos de enxofre, como os de azoto e oxigénio, contribuem para corrosão de equipamentos e linhas de tubagens como também, para a danificação dos catalisadores das várias unidades processuais. [9]

Os elementos metálicos como o níquel e o vanádio estão presentes no petróleo bruto e, são frequentemente associados às suas frações mais pesadas: as resinas e as asfaltenas. Estas macromoléculas serão abordadas detalhadamente no capítulo 2.

1.3.3 Refinação do petróleo bruto

No seu estado bruto o petróleo é um líquido viscoso cuja gama de aplicabilidade é bastante limitada. Deste modo, é necessário submeter o petróleo bruto a diversos processos físico-químicos para obter os seus derivados, a fim de maximizar o seu potencial.

O principal processo para a valorização do petróleo bruto é a refinação. A refinação do petróleo bruto pode ser dividida em quatro etapas: separação física dos hidrocarbonetos presentes no petróleo bruto, purificação dos compostos intermédios recorrendo a unidades de

elevadas deste modo, se estas temperaturas fossem atingidas durante a destilação atmosférica, inúmeros hidrocarbonetos seriam degradados, pelo que, o RAT segue para as colunas de destilação a vácuo, onde são produzidos os produtos mais pesados. [5,13]

Através da destilação a vácuo do resíduo atmosférico, obtém-se gasóleo de vácuo (VGO) e resíduo de vácuo (RV). Do resíduo de vácuo é possível obter uma corrente de saída que será direcionada para a unidade de viscorredução. [4]

Visto que a destilação não consegue separar completamente a maioria dos hidrocarbonetos presentes no petróleo bruto, estes seguem posteriormente para unidades de purificação ou para unidades de conversão. As unidades de conversão e de purificação têm como objetivo a transformação de frações com baixo valor comercial em produtos de maior valor, de modo a rentabilizar o processo de refinação. Os processos de conversão são conseguidos por ação da temperatura e/ou da pressão. [5]

A unidade de viscorredução, exemplo de uma unidade de conversão, tem como objetivo a diminuição da viscosidade dos hidrocarbonetos presentes no resíduo de vácuo. [5] Esta unidade será abordada com maior pormenor no capítulo 2 uma vez que, o resíduo de viscorredução é alvo de estudo neste trabalho.

Através da dessulfuração da nafta, cujo objetivo se baseia na eliminação de compostos sulfurados (embora também elimine compostos azotados) na presença de catalisadores, é possível obter gasolina leve e gasolina pesada. O gasóleo obtido da destilação atmosférica é encaminhado para a unidade de dessulfuração com o propósito de diminuir o teor de enxofre, e o gasóleo pesado obtido da destilação de vácuo (VGO) é transformado em gasóleo para combustível por hidrocraqueamento (na refinaria de Sines). O petróleo (querosene, *kero*) é enviado para uma unidade de tratamento, na qual ocorre a conversão do enxofre que se encontra na forma de mercaptanos em dissulfuretos, obtendo-se petróleo que é usado como combustível para aviação, o *jet fuel* (Figura 1.1). [4]

Quando saem das unidades de purificação e de conversão, as correntes são transferidas para unidades de tratamento, onde os compostos indesejados e as impurezas são removidas, com o fim de garantir que os produtos finais se encontram em conformidade com as especificações desejadas.

Os produtos finais obtidos através da refinação do petróleo bruto podem ser classificados como produtos combustíveis ou com aplicações energéticas (*fuel petroleum products*) e como produtos não combustíveis (*non-fuel petroleum products*).

Os principais produtos combustíveis são: gás de petróleo liquefeito (GPL), gasolina, gasóleo, combustível para aviação e fuelóleo. Por sua vez, os principais produtos não combustíveis correspondem a solventes, óleos, lubrificantes, ceras e betumes.

Na Tabela 1.4 encontra-se apresentado um exemplo da gama de temperatura de ebulição (Te) até à qual é recolhida cada umas das diferentes frações obtidas na refinação. [15]

Tabela 1.4: Derivados do petróleo bruto e principais aplicações [15]

Gamas de Te / °C	Composição	Fração	Aplicação
< 25	C ₁ - C ₄	Gás	GPL
32 - 160	C ₅ - C ₁₂	Gasolina	Combustível para veículos
75 - 190	C ₆ - C ₁₀	Nafta	Químicos
160 - 250	C ₁₁ - C ₁₅	Querosene	Combustível para aviação, petróleo para iluminação e aquecimento
220 - 350	C ₁₅ - C ₁₉	Gasóleo	Combustível diesel
	C ₂₀ - C ₃₀	Óleo lubrificante	Lubrificantes, ceras
> 350	C ₃₀ - C ₄₀	Fuelóleo	Combustível para fábricas, aquecimento central e navios
	> C ₅₀	Resíduos	Betumes

O GPL corresponde às frações mais leves do petróleo bruto enquanto que, o fuelóleo e o betume correspondem às frações mais pesadas, e conseqüentemente, às frações com maiores pontos de ebulição. (Tabela 1.4)

1.4 Contributos do Trabalho

Tendo em conta a especificação imposta pela OMI, uma das possibilidades a adotar será a produção de um fuelóleo com baixo teor de enxofre, por diluição com fluxantes isentos ou com reduzido teor deste elemento.

Contudo há uma carência de conhecimento sobre como os novos fuelóleos se irão comportar face à mudança de fluxantes e à sua quantidade pelo que, é deveras importante perceber qual o impacto que esta alteração terá na estabilidade do novo fuelóleo.

Assim sendo, o trabalho que desenvolvi foi um estudo preliminar que consistiu em produzir fuelóleos, contendo uma determinada proporção de fluxantes, com o intuito de avaliar o comportamento e a estabilidade dos mesmos. Deste modo, os resultados que obtive irão contribuir para um conhecimento mais aprofundado sobre a estabilidade dos fuelóleos.

1.5 Organização da Tese

De forma a apresentar uma visão mais organizada do trabalho desenvolvido, a presente dissertação encontra-se dividida nos seguintes capítulos:

- no capítulo 1 é efetuada uma introdução que contém o enquadramento do projeto, os principais objetivos da dissertação e uma breve apresentação sobre a empresa onde se realizou o estágio. Refere-se também a problemática do teor de enxofre nos combustíveis navais e alguns fundamentos relativos ao petróleo bruto;
- no capítulo 2 é realizado o enquadramento teórico que sustenta o projeto, focando os conceitos e definições mais importantes como fuelóleo, asfaltenas, reserva de solvência, estabilidade, entre outros;
- no capítulo 3 apresenta-se a descrição experimental, onde se encontram explicadas, de uma forma sucinta, as técnicas empregues para a avaliação de determinados parâmetros como o valor-P, o sedimento total potencial, a solvência disponível e requerida, bem como, a metodologia seguida;
- no capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos dos fuelóleos produzidos, com a discussão dos mesmos;
- no capítulo 5 encontram-se as principais conclusões sobre o trabalho desenvolvido ao longo da dissertação;
- no capítulo 6 é efetuada uma análise do trabalho desenvolvido com o intuito de avaliar o cumprimento dos objetivos definidos.

Para além dos capítulos anteriormente mencionados, apresenta-se no final da dissertação uma parte dedicada às referências e aos apêndices.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Unidade de viscorredução

De um modo geral, o combustível naval é composto por fuelóleo e este, por sua vez, é um derivado do petróleo bruto obtido através de misturas de resíduo de viscorredução e de fluxantes.

De acordo com o que foi mencionado anteriormente, a corrente de alimentação da unidade de viscorredução é o designado resíduo de vácuo e este é composto, essencialmente, por hidrocarbonetos pesados, resinas e asfaltenas.

Uma unidade de viscorredução é constituída por permutadores de calor, fornalha, reator e uma coluna de destilação (Figura 2.1). Assim sendo, a corrente proveniente da destilação a vácuo antes de ser enviada para a fornalha, é pré-aquecida por permutadores de calor. De seguida, a corrente de saída da fornalha é direcionada para a zona de reação onde fica até ser atingida a conversão desejada. Por último, esta corrente segue para a zona de separação onde ocorre a separação dos compostos obtidos com base nas temperaturas de ebulição. Desta separação é possível obter gases, gasóleo e resíduo de viscorredução (RVB). [8]

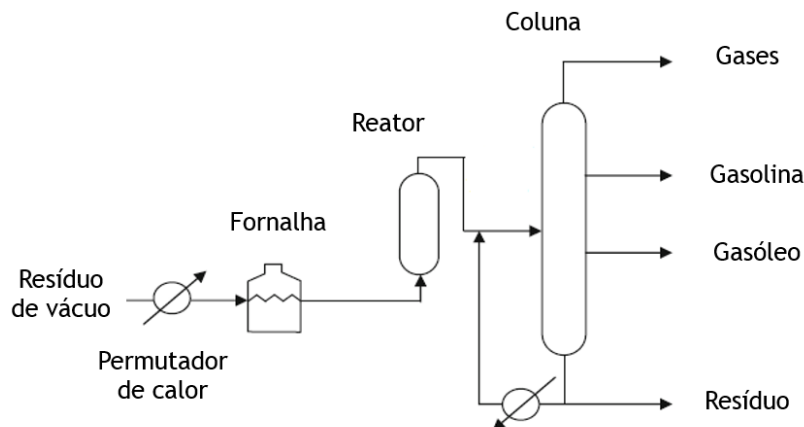


Figura 2.1: Esquema de uma unidade de viscorredução. Adaptada de [8].

Nesta unidade, por craqueamento térmico, produzem-se frações mais leves do petróleo bruto, gasóleo e naftas, otimizando a produção de produtos de maior valor. O controlo da severidade destas reações é um parâmetro importante na unidade de viscorredução: o aumento do rendimento em produtos de maior valor, gasóleo e naftas, é conseguido com temperaturas de operação elevadas. No entanto, o aumento da severidade da reação resulta no aumento da concentração de asfaltenas no resíduo de viscorredução, traduzindo-se num aumento da instabilidade do mesmo. [16]

À saída da unidade de viscorredução, o resíduo de viscorredução (RVB) ainda apresenta uma elevada viscosidade pelo que, é necessário recorrer à adição de fluxantes, normalmente solventes químicos, antes de ser convertido em fuelóleo. [17]

O fluxante adicionado ao fuelóleo deve conter compostos aromáticos, para contribuir para a estabilidade do produto, prevenindo a precipitação das frações mais pesadas (asfaltenas). Desta forma, se o fluxante adicionado ao meio for maioritariamente parafínico, como por exemplo o gasóleo, a viscosidade diminui, contudo, a instabilidade do fuelóleo pode aumentar.

2.2 Resinas e Asfaltenas

As resinas e as asfaltenas estão associadas às frações mais pesadas do petróleo bruto e, são frequentemente encontradas no resíduo de viscorredução; são macromoléculas com carácter aromático que incorporam na sua composição heteroátomos como o azoto, enxofre e oxigénio e podem ainda, em menor proporção, conter elementos metálicos, dependendo da sua origem. [8,18]

As resinas caracterizam-se por serem menos polares e de menores dimensões que as asfaltenas. Por sua vez, as asfaltenas correspondem às frações mais polares e não voláteis do petróleo bruto. Devido à sua natureza complexa, dado que são uma mistura de diversos componentes, as asfaltenas não possuem uma estrutura química definida. As asfaltenas são caracterizadas pela sua solubilidade pois estas macromoléculas são insolúveis em solventes parafínicos, como o *n*-heptano, mas são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos, como por exemplo, o tolueno e o xileno. Por oposição, as resinas são solúveis em solventes parafínicos. [8,17]

Existem diversos modelos sobre a estrutura química das asfaltenas sendo que, os modelos mais aceites são o modelo Arquipélago (*Archipelago Model*) e o modelo Ilha (*Island Model*) (Figura 2.2). Por um lado, o primeiro modelo defende a existência de diversos grupos aromáticos sendo que estes grupos se encontram ligados por cadeias alifáticas. As interações moleculares são realizadas através de ligações covalentes e pontes de hidrogénio. Por outro lado, o modelo Ilha sugere a presença de uma espécie de núcleo formado por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH - *polycyclic aromatic hydrocarbon* -), cadeias alifáticas e anéis nafténicos. As atrações moleculares resultam das interações entre os grupos aromáticos. [17,19]

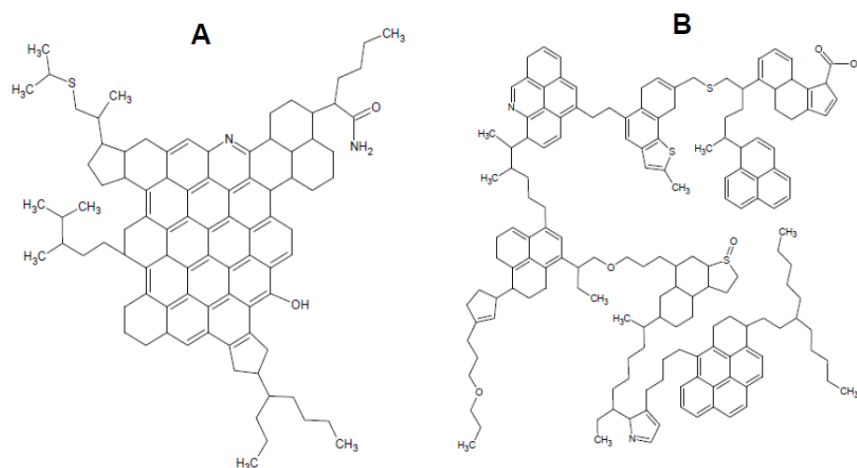


Figura 2.2: Estrutura química das asfaltenas: A- modelo Ilha; B- modelo Arquipélago. [19]

O modelo de Yen-Mullins, também designado por Modelo de Yen Modificado, é um exemplo de um modelo Ilha pois, defende que a estrutura molecular das asfaltenas ocorre na forma de PAH. Por sua vez, as asfaltenas presentes no petróleo bruto podem estar em diferentes configurações: moléculas de asfaltenas dispersas, nanoagregados de asfaltenas e *clusters*. [17] Assim, se ocorrer o aumento da concentração de asfaltenas no petróleo bruto, estas têm tendência a auto associarem-se, formando nanoagregados com outras moléculas de asfaltenas. Com o contínuo aumento da concentração, formam-se agregados de nanoagregados, ou seja, *clusters* (Figura 2.3). [17,20]

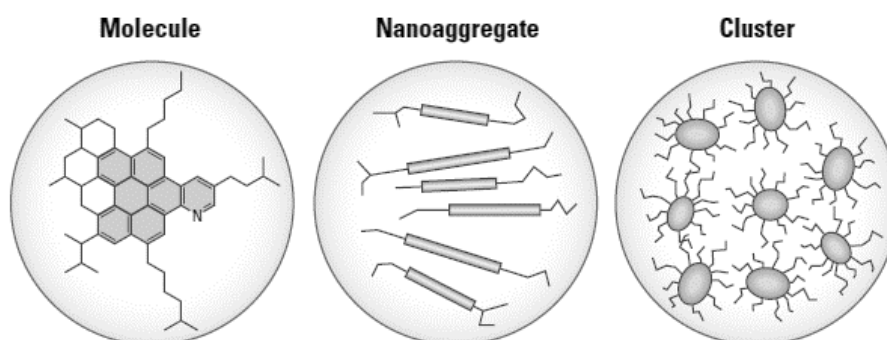


Figura 2.3: Configurações possíveis das asfaltenas. Adaptada de [20].

As resinas desempenham um papel fundamental na estabilização das asfaltenas pois, são responsáveis por manter as asfaltenas dispersas na solução coloidal impedindo a agregação de outras moléculas através de um processo denominado por peptização. [19] Assim, ocorre a formação de interações moleculares entre as resinas e as asfaltenas, nomeadamente, pontes de hidrogénio resultantes das interações dos heteroátomos presentes nas mesmas e interações dipolo-dipolo, resultantes da alta polaridade (Figura 2.4). [19]

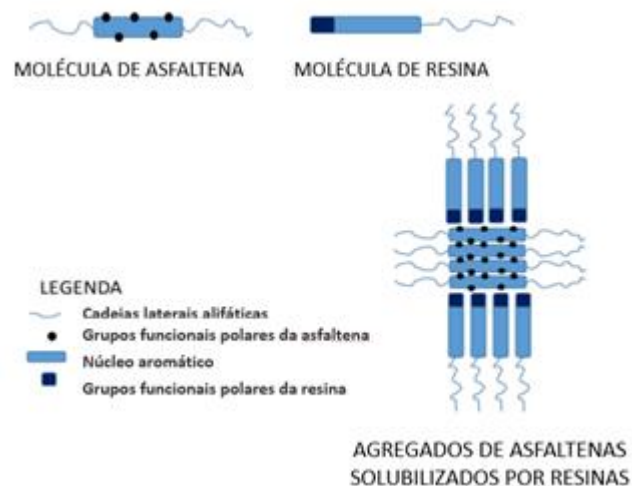


Figura 2.4: Interações entre as asfaltenas e as resinas. Adaptada de [21].

Através da observação da Figura 2.4 é possível verificar que a fração menos polar das resinas é orientada para o exterior formando desta forma, uma camada apolar à volta das asfaltenas, camada esta que impossibilita a agregação de outras moléculas. A adição de compostos saturados ou a remoção de resinas ou compostos aromáticos ao meio, perturba o sistema asfaltenas-resinas e, esta perturbação, pode provocar a precipitação das asfaltenas.[20]

As asfaltenas são moléculas indesejáveis pois, em condições adversas ou na presença de variações de concentração, temperatura e/ou pressão tendem a flocular e, seguidamente, a precipitar. É de extrema importância prevenir a precipitação das asfaltenas porque, para além de ser um processo irreversível, é um processo com graves impactos e prejuízos económicos. A precipitação de asfaltenas pode provocar a obstrução de linhas de produção e tubagens, paragens de produção, contaminação de catalisadores, degradação de equipamentos, entre outros. [19,17]

O combustível naval, o fuelóleo, pode ficar meses armazenado nas embarcações logo, é fundamental garantir que as asfaltenas presentes no combustível não fiquem depositadas nos tanques.

2.3 Avaliação da Estabilidade

Para prevenir a precipitação das asfaltenas nos combustíveis navais é avaliada a estabilidade deste, uma vez que, se forem estáveis terão menos tendência a precipitar.

De acordo com a norma ASTM D7060, um fuelóleo é considerado estável quando as asfaltenas estão dispersas num sistema coloidal. [22]

A reserva de solvência está associada à estabilidade de um determinado fuelóleo e, quanto maior esta for, maior será a sua estabilidade e, por conseguinte, menor será a probabilidade de as asfaltenas precipitarem. [22]

Para estudar a estabilidade de uma amostra avalia-se o seu poder de peptização, também conhecido como valor-P. O método para determinar o valor-P consiste na adição de hexadecano ao sistema até que, ocorra a precipitação das asfaltenas, ou seja, mudança da estabilidade da amostra. Deste modo, quando a quantidade adicionada de hexadecano (HD) é suficiente para promover a precipitação das asfaltenas presentes na amostra, o sinal medido por uma sonda ótica altera-se significativamente e, nesse instante, o valor-P é automaticamente calculado pelo equipamento.

Se um fuelóleo possuir uma reserva de solvência significa que este é capaz de resistir a diferentes variações sem alterar as suas propriedades e, por sua vez, esta depende de dois parâmetros: a solvência disponível e a solvência requerida. O primeiro parâmetro é determinado pelo BMCI, *Bureau of Mines Correlation Index*, e o segundo pela obtenção do TEF, *Toluene Equivalence Filtration*. O BMCI mede a solvência disponível, isto é, a capacidade do sistema em manter as asfaltenas dispersas em solução, enquanto que o TEF mede a solvência requerida, ou seja, a solvência necessária pelo meio de modo a evitar a precipitação das asfaltenas. A diferença entre os parâmetros é a reserva de solvência, pelo que, para uma amostra ser estável o BMCI deve ser superior ao TEF mais 10 unidades. [16]

Para além do TEF e do BMCI, outros parâmetros que avaliam a estabilidade de um fuelóleo são: sedimento total potencial, teste da mancha, valor-P e ISI (*Infrared Stability Index*).

2.3.1 Diferentes abordagens para a determinação da solvência disponível do fuelóleo

Existe mais do que uma alternativa para avaliar a solvência disponível do fuelóleo, isto é, o BMCI. Todavia, a opção mais rigorosa é através da temperatura média de ebulição e da densidade (Equação 2.1): [24]

$$\text{BMCI} = \frac{48640}{\text{ABP}} + 473,7 \times d - 456,8 \quad (2.1)$$

onde ABP é a temperatura média de ebulição do fuelóleo em Kelvin, e d a densidade do mesmo a 60 °F. A temperatura média de ebulição é determinada pela equação 2.2:

$$\text{ABP} = \frac{T_{10\%} + T_{30\%} + T_{50\%} + T_{70\%} + T_{90\%}}{5} \quad (2.2)$$

Na equação 2.2 T é a temperatura de destilação, em °C, quando se obtém 10 % do destilado, e assim sucessivamente. A desvantagem da determinação do BMCI pela equação 2.2 é a necessidade de determinar a temperatura média de ebulição, o que, dependendo do tipo de amostra a analisar, nem sempre é exequível.

Uma possível alternativa é, através do fator de caracterização, K , calcular a temperatura média de destilação através da equação 2.3:

$$K = \frac{(ABP)^{\frac{1}{3}}}{d} \quad (2.3)$$

na qual K é o fator de caracterização, d a densidade a 60 °F e ABP a temperatura média de destilação em graus *Rankine*. O fator de caracterização é obtido pela interseção da viscosidade cinemática a 50 °C e do grau API do fuelóleo (Apêndice A).[25]

O BMCI pode também ser correlacionado com a massa volúmica a 15 °C dos fuelóleos através da equação 2.4: [16]

$$\text{BMCI} = 528,57 \times mv - 450,19 \quad (2.4)$$

sendo mv a massa volúmica em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

2.3.2 Espetroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As refinarias recorrem, frequentemente, à técnica de Ressonância Magnética Nuclear com o intuito de analisar, com alta resolução, os derivados do petróleo, através da determinação dos conteúdos de carbono aromático e hidrogénio aromático. Considerando que se recorre a esta técnica para determinar o conteúdo de hidrogénio aromático em produtos petrolíferos e que, a solvência disponível é função da aromaticidade do meio então, será possível correlacionar os registos obtidos pela ressonância magnética nuclear com os parâmetros de estabilidade de um fuelóleo.[26]

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é aplicada a núcleos com número atómico ímpar ou com número de massa ímpar como o ^1H e ^{13}C e estes, por sua vez, apresentam dois estados de spin nuclear sendo que, o spin nuclear é afetado pelo campo magnético. [27]

Um espectrofotómetro de RMN é formado por um emissor de radiação e por um detetor. Os núcleos que apresentam spin nuclear, quando submetidos a um campo magnético, entrarão em ressonância quando o emissor emitir radiação eletromagnética suficiente para promover a transição entre os níveis energéticos. Sempre que tal fenómeno acontece, os núcleos absorvem energia em frequências características dos seus isótopos. Depois, quando os núcleos excitados regressam a níveis energéticos mais baixos, libertam energia que, posteriormente, será captada

pelos detetores. [27] De forma a representar os espetros obtidos, o equipamento identifica a posição dos sinais de ressonância pelo seu desvio face à posição do sinal de um núcleo selecionado como referência. O composto usado mais frequentemente como referência é o tetrametilsilano ($C_4H_{12}Si$), conhecido como TMS. A diferença entre a posição de um sinal de ressonância e o sinal do padrão é designada por desvio químico (δ), medido em partes por milhão (ppm), e é influenciado pelo ambiente químico e magnético de um determinado núcleo. [27] A região entre δ 5 e 10 ppm corresponde às regiões características dos átomos de H aromáticos num espetro de 1H RMN. [28] Na Figura 2.5 é apresentado um exemplo de um espetro obtido por RMN.

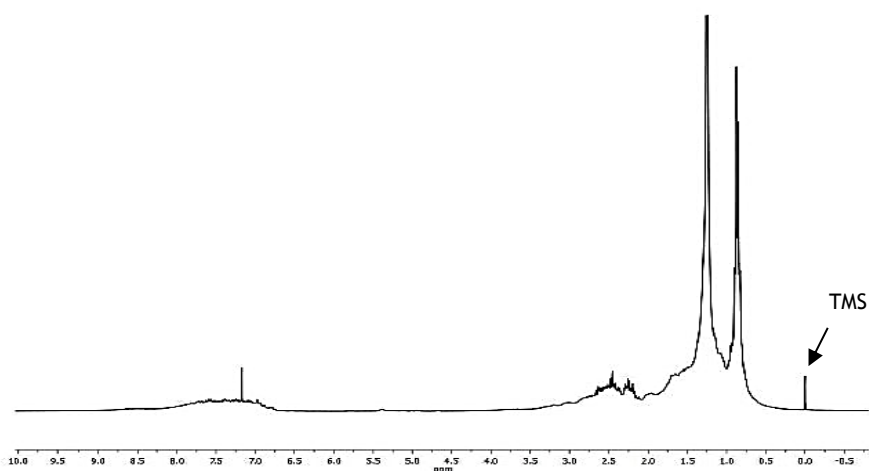


Figura 2.5: *Espectro de 1H RMN de um fuelóleo. Adaptada de [26].*

Para determinar o conteúdo de hidrogénio aromático presente numa amostra, recorre-se à expressão 2.5:

$$\text{Conteúdo de H aromático} = \frac{A}{(A + B)} \times 100 \quad (2.5)$$

onde A é o integral da porção de hidrogénio aromático e B o integral da porção de hidrogénio não aromático. De acordo com a norma IP 392, a porção aromática de hidrogénio obtida do espetro corresponde à área por debaixo da curva do espetro situada entre δ 5,0 e 10,0 ppm e, a porção não aromática, ou alifática, corresponde à área entre δ 0,5 e 5,0 ppm. [28]

3 Materiais e Métodos

No presente capítulo, apresenta-se o procedimento a que se recorreu para a caracterização físico-química das misturas de resíduo de viscorredução e de fluxantes, isto é, dos fuelóleos preparados, bem como a metodologia seguida para avaliação da sua estabilidade. Posto isto, foram definidos os seguintes objetivos experimentais:

- avaliar a estabilidade, pelo teste da mancha, dos fuelóleos preparados (ensaios preliminares);
- caracterizar físico-quimicamente os fuelóleos preparados e, posteriormente, avaliar a sua estabilidade;
- cálculo do BMCI dos fuelóleos efetuados por diferentes alternativas e, testar a possibilidade de determinar este parâmetro através de uma nova abordagem, com o intuito de avaliar a solvência disponível;
- estudo da correlação entre o TEF e o ISI para diferentes resíduos de viscorredução.

3.1 Preparação do resíduo de viscorredução e das amostras de fuelóleo

No trabalho experimental desenvolvido recorreu-se à utilização de 3 tipos de resíduo de viscorredução: RVB da corrente de saída diária da unidade de viscorredução (RVB_{dia}), RVB usado para a realização dos ensaios preliminares da avaliação de misturas de RVB com fluxantes parafínicos (RVB_{EP}) e, RVB utilizado no estudo da estabilidade e da solvência disponível (RVB_{sol}). A composição do RVB_{sol} encontra-se discriminada na Tabela 3.1, onde é possível verificar que este era formado por uma mistura de petróleos brutos com diferentes origens geográficas.

Tabela 3.1: Composição do RVB_{sol} utilizado na caracterização físico-química e avaliação da estabilidade de fuelóleos

Petróleo bruto	Fração mássica
ROC	52,08
CLO	32,99
KOL	3,27
SLOPS	2,77
REF	1,25
LUL	1,13
ARL	0,12

Importa referir que, independentemente do ensaio a realizar, foi necessário submeter o resíduo de viscorredução a um pré-tratamento: foi aquecido numa estufa a 100 °C durante 1 h e, de seguida, homogeneizou-se o RVB durante 60 s, tendo posteriormente, procedido à pesagem da quantidade de resíduo de viscorredução requerida para um gobelé. Às amostras de resíduo de viscorredução, aquecidas entre 60 °C a 65 °C, foi adicionado, sob agitação em placa magnética, a quantidade de hexadecano (HD) e gasóleo dessulfurado (GO) ou de aromáticos pesados (AP) e gasóleo dessulfurado (GO), necessária para diluir o RVB. O fator de diluição em cada ensaio foi determinado pelo quociente entre o volume final (RVB + fluxantes) e o volume inicial (RVB). Após a adição dos fluxantes ao resíduo de viscorredução, obtinha-se uma mistura de resíduo de viscorredução e de fluxantes, ou seja, um fuelóleo.

3.2 Caracterização físico-química dos fuelóleos preparados

3.2.1 Massa volúmica

O método selecionado para a determinação da massa volúmica, m_v , varia tendo em conta as propriedades da amostra a analisar pois, para a determinação deste parâmetro para os fluxantes recorreu-se ao método ASTM D4052, para os fuelóleos ao método ASTM D5002 e, para o resíduo de viscorredução recorreu-se ao método ASTM D70, conhecido como o Método do Picnómetro (Apêndice B).

O método ASTM D4052 é indicado para destilados do petróleo bruto ou para óleos que se encontrem no estado líquido entre 15 °C a 35 °C. Por outro lado, o método presente na norma ASTM D5002 é mais indicado para fuelóleos e produtos petrolíferos viscosos. Todavia, os procedimentos são semelhantes, e o valor da massa volúmica dos fuelóleos preparados foi determinado no densímetro digital Anton Paar DMA 4500 M.

Assim, transferiu-se uma pequena quantidade de amostra líquida para uma célula que, depois foi colocada no equipamento. Seguidamente foi escolhido o método (para fuelóleos o método é o *Fuel Oil API*) obtendo-se o resultado após 10 min, expresso em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

3.2.2 Ponto de inflamação vaso fechado

O ponto de inflamação foi determinado com base no procedimento descrito na norma ASTM D93. Esta norma é adequada para a determinação do ponto de inflamação em produtos petrolíferos com uma temperatura de inflamação entre 40 °C e 370 °C. O equipamento a que se recorreu para a execução deste ensaio foi ao aparelho HFP 360, Pensky-Martens. Este continha uma taça na qual se encontrava a amostra líquida.

De seguida, a amostra foi aquecida e submetida a uma fonte de ignição, determinando-se a temperatura à qual se iniciou a inflamação da amostra, o ponto de inflamação, expresso em °C.

3.2.3 Viscosidade cinemática

A norma ASTM D445 descreve o procedimento para a determinação da viscosidade cinemática, ν , de produtos petrolíferos e opacos. Após efetuar o tratamento da amostra, uma quantidade de amostra é transferida para um viscosímetro. O princípio do método consiste em medir o tempo de escoamento da amostra entre dois meniscos presentes no viscosímetro. A partir do tempo de escoamento e da constante de calibração do respetivo viscosímetro foi calculada a viscosidade cinemática em cSt. Foi utilizado o equipamento da marca Tomson Zoetermeer. O procedimento experimental para a determinação da viscosidade cinemática encontra-se no Apêndice C.1.

3.2.4 Teor em enxofre

A determinação do teor de enxofre foi efetuada por fluorescência de raio X de energia dispersiva, com base na norma ISO 8754 a qual é aplicável a produtos petrolíferos que contenham um teor de enxofre entre 0,03 % e 5,00 %. Primeiramente, após se ter colocado um filme de policarbonato sobre as cápsulas, a amostra líquida foi transferida para o interior da cápsula. Para a determinação do teor de enxofre, a cápsula foi colocada no interior do equipamento e selecionou-se a curva de calibração adequada (gama de teor de enxofre entre 0,1 (% m/m) a 2 (% m/m)). Recorreu-se ao equipamento da marca Oxford Instruments Lab-X3500.

3.2.5 Índice de Aromaticidade do Carbono

O índice de aromaticidade do carbono, CCAI, foi calculado com base na viscosidade cinemática, ν , a 50 °C e na massa volúmica, m_v , de um fuelóleo a 15 °C, de acordo com a equação 3.1:

$$\text{CCAI} = m_v - 81 - 14 \times \log[\log(\nu + 0,85)] - 483 \times \log\left(\frac{T + 273}{273}\right) \quad (3.1)$$

onde T é a temperatura, em °C, a que se realiza o ensaio para determinação da viscosidade cinemática da amostra.

3.2.6 Determinação da temperatura média de ebulição

De modo a determinar a temperatura média de ebulição (ABP) dos fluxantes, recorreu-se ao método da destilação atmosférica com base na norma ISO 3405, sendo este adequado

para produtos petrolíferos leves e médios, com pontos de ebulição iniciais superiores a 0 °C e com pontos de ebulição finais inferiores a 400 °C. Para tal, transferiu-se 100 mL de amostra para um balão de destilação de 125 mL e colocou-se no equipamento de destilação. O balão de destilação foi aquecido, recolhendo-se o condensado, numa proveta de 100 mL. Ao longo do ensaio foram registadas as temperaturas de ebulição correspondentes a 10 %, 30 %, 50 %, 70 % e 90 % do destilado. Para a realização deste ensaio recorreu-se aos destiladores da marca HDA 627, Herzog.

3.2.7 Destilação simulada

A temperatura média de destilação (ABP) das amostras dos fuelóleos preparados, foi determinada através da destilação simulada, de acordo com a norma ASTM D7169. Esta norma é aplicável a petróleos brutos e a resíduos petrolíferos, recorrendo à cromatografia gasosa a elevadas temperaturas.

3.2.8 Índice de hidrogénio aromático

A determinação do conteúdo de hidrogénio aromático, através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear, foi realizada com base na norma IP 392. Determinou-se o conteúdo de hidrogénio aromático para os fuelóleos preparados e também para as misturas de fluxantes. As misturas de fluxantes efetuadas encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição das diferentes misturas de fluxantes AP e GO

Mistura fluxante	Composição / (% v/v)
F1	100 % GO
F2	75 % GO + 25 % AP
F3	50 % GO + 50 % AP
F4	25 % GO + 75 % AP
F5	100 % AP

De modo a obter uma curva de calibração para os fluxantes prepararam-se 5 amostras por diluição no solvente clorofórmio deuterado (CDCl_3), na proporção de 30:70 (% v/v) (amostra:solvente). O solvente CDCl_3 continha na sua constituição TMS, substância de referência, pois corresponde a δ 0 ppm.

Relativamente à preparação das amostras dos fuelóleos pesou-se 0,1 g de cada mistura e diluiu-se em 1 mL do solvente clorofórmio deuterado, com o auxílio do ultrassons. Seguidamente, as amostras foram injetadas no equipamento usando uma seringa de 1 mL.

Foi utilizado o espectrómetro da marca Thermo Scientific picoSpin 80 e, as condições experimentais foram as seguintes: frequência: 82 MHz, número de scans: 128, comprimento do pulso: 58 μ s, largura da banda: 4 KHz, tempo de espera: 1s, referência: TMS.

3.3 Avaliação da estabilidade dos fuelóleos

3.3.1 Teste da Mancha

Para a realização do teste da mancha recorreu-se ao procedimento presente na norma ASTM D4740. Assim sendo, foram pesados 20 g de resíduo de viscorredução para um gobelé de 100 mL. Seguidamente, ao resíduo de viscorredução foi adicionado a quantidade do fluxante selecionado, através de uma bureta de 10 mL, sendo a mistura aquecida numa placa de aquecimento entre 90 °C a 95 °C, com agitação durante 15 min. Depois, foram colocadas 3 gotas da mistura sobre um filtro de papel qualitativo (diâmetro 100 mm, da marca LLG), previamente aquecido numa estufa a 100 °C \pm 2 °C durante 1 h. Após este período, o filtro de papel qualitativo foi removido da estufa, e procedeu-se à inspeção das manchas presentes no papel de filtro, de forma a avaliar a presença de asfaltenas precipitadas pelo que, as manchas foram classificadas de 1 a 5 com base na informação da Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Característica da mancha e respetiva classificação [29]

Classificação	Características da mancha
1	Homogénea sem anel
2	Anel ténue no centro da mancha
3	Anel bem definido no centro da mancha, ligeiramente mais escuro do que a cor de fundo
4	Anel mais definido do que o anterior, e mais escuro que a cor de fundo
5	Área muito escura e compacta no centro

A classificação igual a 1 corresponde à ausência de precipitação das asfaltenas com a evaporação do fluxante, significando que, o resíduo de viscorredução estava homogeneamente disperso no fluxante antes da evaporação deste.

3.3.2 Ponto de equivalência do tolueno

A determinação do TEF, realizada com base num método interno da Shell, consiste em variar a razão de tolueno/*n*-heptano adicionada ao resíduo de viscorredução, ou aos fuelóleos,

até que as asfaltenas se dissolvam completamente. O ponto de equivalência do tolueno, ou TEF, é um valor empírico e corresponde à solvência requerida de um dado sistema.

A metodologia seguida para a sua determinação, consistiu em preparar soluções de RVB e de tolueno/*n*-heptano.

Assim sendo, pesou-se para o interior de matrizes de 25 mL, 2 g \pm 0,05 g de RVB e, de seguida, adicionou-se volumes de tolueno/*n*-heptano, perfazendo sempre um volume total de 10 mL. Foram colocadas 3 gotas sobre membrana filtrante de nitrato de celulose (47 mm de diâmetro e 5 μ m de poro, da marca Schleicher&Schuell). Ao longo do ensaio, inspecionou-se cuidadosamente as manchas que se vão efetuando.

O TEF é obtido pela média das (% v/v) de tolueno duas soluções de amostra: (% v/v) da solução que apresentou na mancha um anel de asfaltenas quase impercetível e a (% v/v) da solução da amostra de concentração imediatamente inferior.

3.3.3 Sedimento total

A determinação do sedimento total foi efetuada através de uma filtração a quente, com base na norma ISO 10307 e, é aplicável para resíduos petrolíferos que a 100 °C não possuam uma viscosidade cinemática superior a 55 mm²s⁻¹. Posto isto, a amostra pode ser submetida a um pré-tratamento que consiste num envelhecimento potencial (ou térmico) ou, num envelhecimento acelerado (ou químico) (ISO 10307-2).

Para o envelhecimento potencial, a amostra foi colocada num banho a 100 °C \pm 0,5 °C durante 24 h \pm 15 min e depois foi filtrada a quente de acordo com o procedimento presente na norma ISO 10307. Se se optar pelo envelhecimento acelerado, primeiramente, adiciona-se com uma bureta de 10 mL, 2,5 mL de hexadecano (HD) à amostra. Depois, a amostra foi transferida para um banho térmico a 100 °C \pm 0,5 °C durante 1 h \pm 2 min. Após este período, a amostra foi filtrada a quente de acordo com o procedimento descrito na norma ISO 10307-1.

Os filtros usados neste ensaio foram filtros de microfibra de vidro, (47 mm de diâmetro e 1,6 μ m de porosidade da marca Sterlitech) e o equipamento (*Total Sediment Tester*) era da marca Stanhope-Seta. O procedimento experimental para a determinação do sedimento total encontra-se no Apêndice C.2.

3.3.4 Valor-P

A determinação do valor-P foi efetuada com base no método SMS 1600 (Shell Method Series), e consiste numa titulação ótica com hexadecano (HD). Para tal, pesou-se 12 g de uma amostra dos fuelóleos preparados, tendo-se colocado no equipamento, juntamente com uma sonda ótica. A amostra foi aquecida, com agitação, a uma temperatura igual a 150 °C e, em intervalos

de 10 min, foi adicionado ao meio HD. Para a realização deste ensaio recorreu-se a um analisador automático da marca Zematra Asa.

3.3.5 Infrared stability index

Assim como o valor-P, o ISI é uma medida da estabilidade do fuelóleo ou do resíduo de viscorredução, sendo também obtido através de uma titulação com *n*-heptano, em que o sinal foi medido por uma sonda de infravermelhos. Deste modo, foi adicionado, automaticamente, *n*-heptano ao meio e a sonda mediu a absorvância. Quando a quantidade de *n*-heptano foi suficiente para promover a precipitação das asfaltenas, ocorreu uma mudança na absorvância medida, obtendo-se o valor do ISI. A determinação do ISI foi efetuada com base na norma ASTM D7157.

4 Resultados e Discussão

Com vista a atingir a produção um fuelóleo que cumpra os requisitos de teor de enxofre inferior a 0,5 (% m/m), foram preparadas misturas de resíduo de viscorredução com diferentes fluxantes, tendo sido efetuada a caracterização físico-química dessas misturas bem como avaliada a sua estabilidade. Começou-se inicialmente por realizar um estudo preliminar da estabilidade de um resíduo de viscorredução com fluxantes parafínicos. De seguida passou-se para uma abordagem mais sistemática incluindo como fluxantes duas misturas de proporções diferentes de gasóleo dessulfurado e aromáticos pesados.

Pretendeu-se também averiguar a possibilidade de utilização da espectroscopia de ^1H RMN na avaliação da solvência disponível das amostras de fuelóleo e, averiguar a existência de alguma correlação entre os parâmetros TEF e ISI nas amostras diárias do resíduo de viscorredução.

4.1 Mistura de resíduo de viscorredução com fluxantes parafínicos: estudos preliminares de estabilidade

À saída da unidade de viscorredução, o resíduo de viscorredução é um resíduo viscoso pelo que foi necessário adicionar fluxantes. De modo a estudar a estabilidade dos fuelóleos preparados, avaliou-se também o efeito de duas variáveis: o tempo de aquecimento e o tipo de fluxante adicionado.

Assim sendo, avaliou-se o desempenho de dois fluxantes, individuais, na estabilidade de misturas de resíduo de viscorredução: o hexadecano (HD) e o gasóleo dessulfurado (GO). Para cada ensaio, realizaram-se oito fuelóleos e, por sua vez, quatro foram preparados conforme o procedimento descrito na norma ASTM D4740, isto é, foram aquecidos durante 15 min a cerca de 95 °C enquanto que os outros quatro foram aquecidos, para além dos 15 min a cerca de 95 °C, num banho térmico, durante 60 min a cerca de 100 °C. Os resultados encontram-se representados na Figura 4.1.

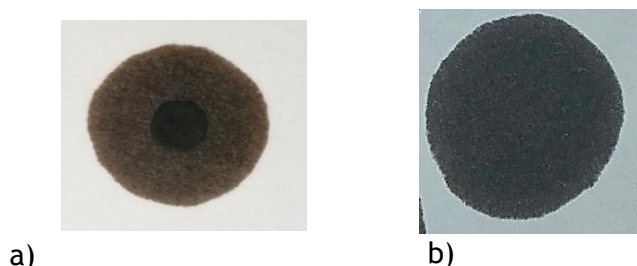


Figura 4.1: Teste da mancha: exemplos de classificação das manchas obtidas num fuelóleo: a) 5, b) 1.

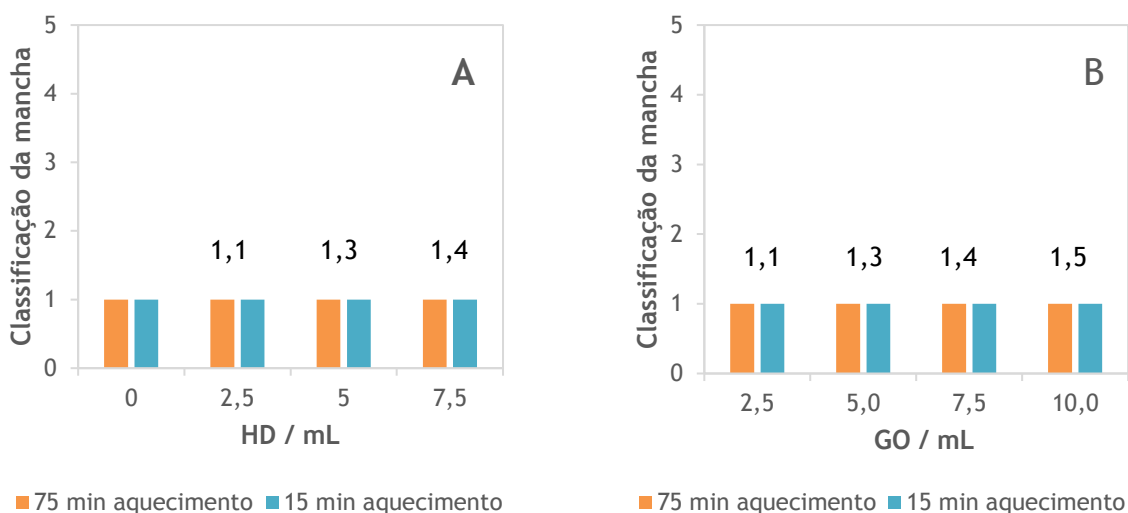


Figura 4.2: Estudos preliminares da estabilidade pelo teste da mancha recorrendo à adição de HD (A) ou de GO (B) a 20 g de RVB e respetivos fatores de diluição.

De acordo com os gráficos presentes na Figura 4.2 é possível constatar que os resultados obtidos pela classificação das manchas foram iguais, independentemente do tempo de aquecimento da mistura e do tipo de fluxante adicionado. Relativamente ao tempo de aquecimento, a amostra aquecer durante 15 ou 75 min, a uma temperatura elevada, não influenciou a classificação das manchas formadas. Em relação ao fluxante adicionado, tanto o HD como o GO não foram adicionados em quantidades suficientes para promover a destabilização da dispersão coloidal de asfaltenas.

Com base no teste da mancha, e uma vez que a classificação obtida foi sempre igual a 1, foi possível concluir que as misturas de RVB e de HD e as misturas de RVB e de GO se encontravam estáveis no momento em que os ensaios foram efetuados.

Visto que a adição só de HD não promoveu a precipitação das asfaltenas, assim como a adição só de GO, seguidamente, o resíduo de viscorredução foi diluído com misturas de gasóleo dessulfurado e hexadecano. Neste ensaio as amostras foram só aquecidas durante 15 min, conforme a norma ASTM D4740. Os resultados das classificações das manchas dos fuelóleos, bem como as quantidades adicionadas de fluxantes e as respetivas diluições efetuadas em cada ensaio, encontram-se na Tabela 4.1 e, no Apêndice D encontram-se os dados experimentais.

Contrariamente ao sucedido com os fluxantes individuais, neste ensaio ocorreu a precipitação das asfaltenas. Ou seja, a mistura de determinadas proporções dos dois solventes parafínicos, promoveu a destabilização da dispersão coloidal onde se encontravam as asfaltenas estabilizadas e, conseqüentemente, estas precipitaram, formando um anel nas manchas presentes no papel de filtro. Quando se aumentou a quantidade de hexadecano para 8 mL e 10 mL, independentemente da quantidade de gasóleo dessulfurado adicionada, verificou-se

sempre a presença de um anel de asfaltenas sendo que, com 10 mL de hexadecano as manchas obtiveram a classificação máxima, 5.

Tabela 4.1: Quantidades de fluxantes adicionadas, em mL, classificação das manchas formadas e fator de diluição utilizado

		GO / mL			
		2	4	6	8
HD / mL	4	1,3	1,4	1,5	1,6
	6	1,4	1,5	1,6	1,7
	8	1,5	1,6	1,7	1,8
	10	1,6	1,7	1,8	*

* não efetuado; Classificação: 1-Verde; 3-Azul; 4-Laranja; 5-Vermelho

Para que o equilíbrio de resinas-asfaltenas neste resíduo de viscorredução não seja perturbado, não se deve efetuar um fator de diluição superior a 1,4 nas misturas, utilizando estes fluxantes. Por sua vez, para fatores de diluição superiores a 1,5, ou seja, fuelóleos com graus de diluição entre 1,6 - 1,7 não seriam boas opções de fuelóleos para fins comerciais, devido à precipitação das asfaltenas, a não ser que, se substituísse um dos fluxantes parafínicos por um fluxante aromático (de forma a otimizar a estabilidade). Em relação ao teor de enxofre, não foi possível avaliar se as diluições efetuadas seriam suficientes para diminuir este parâmetro dado que, não foi conhecido o valor do teor de enxofre do RVB usado nestes fuelóleos.

4.2 Misturas de resíduo de viscorredução e de fluxantes (gasóleo dessulfurado e aromáticos pesados)

A primeira parte deste estudo consistiu na caracterização e avaliação da estabilidade de misturas de resíduo de viscorredução e de fluxantes, em que, a composição dos fluxantes adicionada foi de 80:20 e, depois, foi alterada para 60:40, gasóleo dessulfurado e aromáticos pesados, respetivamente.

As misturas de fluxantes passar-se-ão a designar de fluxante misto com a designação de 80GO:20AP e 60GO:40AP. As quantidades de resíduo de viscorredução e de fluxantes adicionadas em cada mistura, encontram-se discriminadas no Apêndice E.

Na segunda parte avaliou-se a estabilidade dos fuelóleos preparados, tendo-se abordado o cálculo do parâmetro BMCI por várias alternativas. Como mencionado no capítulo 2, o BMCI pode ser calculado pela correlação com a massa volúmica de um fuelóleo, através do fator de caracterização ou, através do método da destilação. Este último, é o método mais rigoroso porque obtém, corretamente, a temperatura média de destilação da amostra, todavia, nem sempre é possível realizar este método. Assim sendo, testou-se também a possibilidade de calcular o BMCI por uma nova abordagem: recorrendo à técnica de ^1H RMN.

4.2.1 Caracterização das matérias primas

Antes de se proceder à realização dos fuelóleos, caracterizou-se o resíduo de viscorredução e os fluxantes selecionados, tendo-se prosseguido com a utilização de gasóleo dessulfurado (GO) e aromáticos pesados (AP). As características físico-químicas e de estabilidade determinadas para as matérias primas encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Características físico-químicas e de estabilidade determinadas para as matérias primas: RVB, GO e AP

Características		RVB	GO	AP
Físico-químicas	Viscosidade cinemática a 135 °C / cSt	145	-	-
	Massa volúmica a 15 °C / kg·m ⁻³	1025	849	886
	Ponto de inflamação / °C	-	50	45
	Teor em enxofre / (% , m/m)	0,99	*<0,01	**<0,01
Estabilidade	ISI	1,77	-	-
	TEF	67	-	-
	Valor-P	1,75	-	-
	BMCI	91,6	-	-

*GO: 5,4 ppm; **AP: <0,4 ppm

Dado que o teor em enxofre do resíduo de viscorredução era 0,99 (% , m/m) e o fuelóleo a produzir deve possuir um teor de enxofre inferior a 0,5 (% , m/m), os fluxantes selecionados deveriam ter um teor reduzido de enxofre, como se verificou: gasóleo dessulfurado (GO: 5,40 ppm) e aromáticos pesados (AP: inferior a 0,40 ppm).

4.2.2 Caracterização físico-química dos fuelóleos

Os resultados da caracterização físico-química dos fuelóleos preparados encontram-se sumariados na Tabela 4.4. Os fuelóleos preparados com o fluxante misto 60GO:40AP (M6 a M9) não foram submetidos aos mesmos ensaios que as misturas M1, M2, M3, M4 e M5, preparadas

com o fluxante misto 80GO:20AP devido não só à falta de tempo como também, à insuficiência da quantidade de resíduo de viscorredução.

De acordo com o esperado, pela análise da Tabela 4.3 foi possível verificar que, à medida que se aumentou o teor do fluxante misto adicionado aos fuelóleos e se reduziu o teor de RVB, o teor de enxofre também diminuiu, dado o baixo teor de enxofre nos fluxantes individuais. No entanto, apenas os 3 fuelóleos cumprem a especificação imposta pela OMI, teor de enxofre inferior a 0,5 (% m/m) nomeadamente M5, M8 e M9 com teor de enxofre de 0,46, 0,46 e 0,45, (% m/m) respetivamente. Também se verificou, em todas os fuelóleos, um decréscimo do valor da viscosidade cinemática à medida que o teor do fluxante misto aumentou.

Tabela 4.3: Características físico-químicas determinadas para os fuelóleos preparados

Característica físico-química	Fluxante 80GO:20AP					Fluxante 60GO:40AP				Limite Fuelóleo*	
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Mín	Máx
RVB/(%, m/m)	75	60	52	48	45	60	50	48	45	-	-
GO: AP	25	40	48	52	55	40	50	52	55	-	-
Teor enxofre (% m/m)	0,77	0,63	0,54	0,50	0,46	0,62	0,51	0,46	0,45	-	0,50
mv 15 °C/kg·m ⁻³	980,0	956,0	939,0	933,0	927,0	958,0	938,0	930,0	929,0	-	991,0
v 50 °C / cSt	-	81	33	26	22	-	-	-	-	-	380
PI / °C	-	72	72	70	70	-	-	-	62	60	-
CCAI	-	835	832	830	827	-	-	-	-	-	870

*Limite interno da refinaria de Matosinhos; mv - Massa volúmica; v - Viscosidade cinemática; PI - Ponto de inflamação; CCAI - Índice de aromaticidade do carbono

4.2.3 Avaliação da estabilidade dos fuelóleos

Após a caracterização físico-química dos fuelóleos preparados, determinou-se os parâmetros que permitem avaliar a estabilidade dos mesmos (Tabela 4.4). Os valores da solvência disponível, BMCI, foram calculados pela equação 2.6, correlação com a massa volúmica do fuelóleo a 15 °C. Foi possível confirmar que independente do fluxante misto adicionado ao meio, para todos os fuelóleos, o valor do TEF aumentou com a diminuição do BMCI.

Na Figura 4.3 encontra-se o gráfico dos parâmetros BMCI, sedimento total potencial e TEF obtidos para as misturas de resíduo de viscorredução e de fluxante 80GO:20AP.

Tabela 4.4: Parâmetros determinados para avaliação da estabilidade dos fuelóleos preparados

Parâmetro	Fluxante 80GO:20AP					Fluxante 60GO:40AP				Limite Fuelóleo*	
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Mín	Máx
RVB / (% , m/m)	75	60	52	48	45	60	50	48	45	-	-
GO:AP / (% , m/m)	25	40	48	52	55	40	50	52	55	-	-
Valor-P	**x	1,05	1,0	1,0	1,0	1,15	x	x	-	1,10	
TEF	69	71	75	79	81	69	71	73	79	-	-
BMCI	67,8	54,9	45,9	43,0	40,0	55,9	45,5	41,4	40,6	-	-
Sedimento / (% , m/m)	0,02	0,03	0,33	0,40	0,52	0,01	0,02	0,03	0,06	-	0,10
Teste da mancha	-	1	1	2	2	1	1	1	1	-	1
ISI	1,57	1,54	1,48	1,49	1,29	1,55	1,45	1,42	1,37	-	-

*Limite interno da refinaria de Matosinhos; **Ensaio não realizado devido a falha no equipamento; Sedimento - sedimento total potencial

No gráfico presente na Figura 4.3, o ponto 100 no eixo horizontal corresponde a 100 (% , m/m) de RVB e 0 (% , m/m) de fluxante misto enquanto que, o ponto 0 corresponde ao inverso; o mesmo se aplica para os gráficos a seguir apresentados. A interseção da curva do TEF e do BMCI é quando o teor de RVB é igual a 76 (% , m/m), após este valor a curva do TEF ultrapassa a curva do BMCI. Ou seja, até 76 (% , m/m) de RVB e 24 (% , m/m) de fluxantes mistos, teoricamente, é possível produzir um fuelóleo estável, sem perigo de precipitação de asfaltenas, pois a mistura possui uma reserva de solvência uma vez que a solvência requerida (TEF) era satisfeita na totalidade pela solvência disponível (BMCI).

A mistura com uma composição mais próxima é a mistura M1, com 75 (% , m/m) de RVB, TEF=69 e BMCI=67,81. Contudo, neste ponto, a mistura M1 não cumpria a especificação imposta pela OMI, porque apresentava um teor de enxofre igual a 0,77 (% , m/m) logo, com 76 (% , m/m) de RVB o teor de enxofre ainda seria superior. Portanto, constatou-se que seria necessário aumentar a diluição do RVB.

Com o crescente aumento do teor de fluxantes nos fuelóleos preparados, o valor do TEF aumentou enquanto que, o valor do BMCI diminuiu, ou seja, a partir da mistura M1 (TEF = 69 e BMCI aproximadamente 68), ocorreu precipitação das asfaltenas pois o TEF ultrapassou o BMCI. A solvência disponível do sistema passou a não ser suficiente para satisfazer a solvência requerida dos fuelóleos e conseqüentemente, estes “perderam” a reserva de solvência.

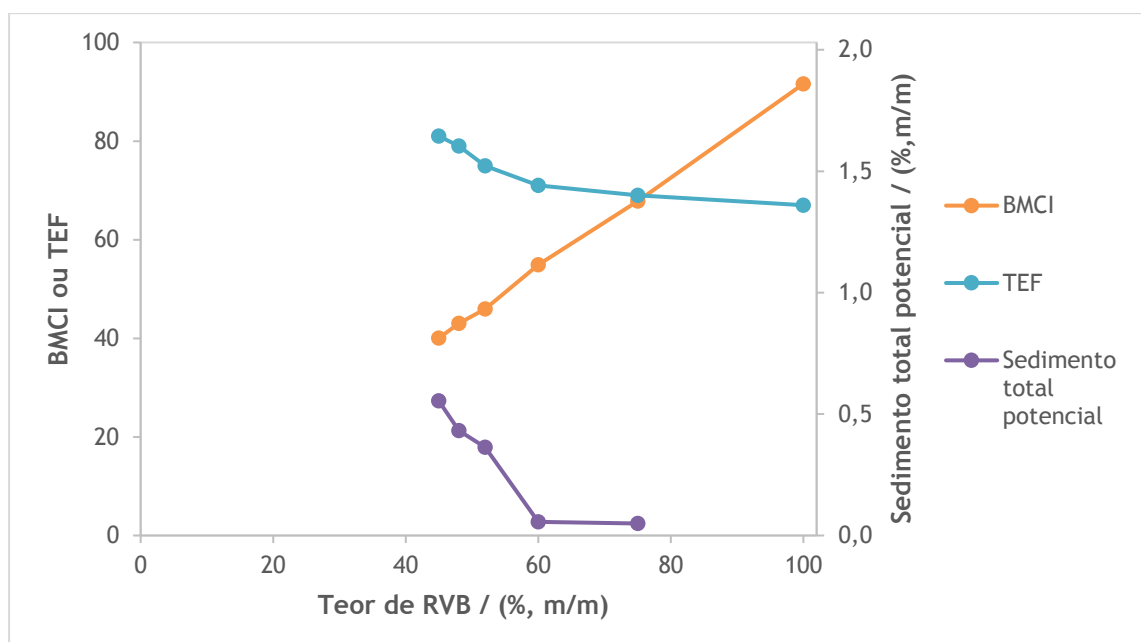


Figura 4.3: BMCI, TEF e sedimento total potencial em função do teor de RVB nos fuelóleos preparados e fluxante misto 80GO:20AP.

Assim sendo, o aumento do teor de fluxantes, apesar de reduzir o teor de enxofre, promoveu a precipitação das asfaltenas, pois instabilizou a dispersão coloidal das asfaltenas, perturbando o equilíbrio asfaltenas-resinas. A composição do fluxante misto adicionado, GO:AP (80:20), é uma mistura, maioritariamente, com carácter parafínico, pelo que, já era previsível que à medida que fosse adicionado ao meio reacional, a estabilidade dos fuelóleos diminuísse, como se verificou com o consequente aumento do sedimento total potencial. Com o aumento da quantidade de fluxantes adicionada, verificou-se um aumento do sedimento total potencial obtido de tal forma que as misturas M3, M4 e M5 apresentaram os valores de 0,33, 0,40 e 0,52 (% m/m), excedendo o limite máximo (0,10 % m/m) de sedimento total para um fuelóleo ser considerado estável.

O ISI e o valor-P são outros parâmetros que permitem averiguar a estabilidade de um fuelóleo, tendo assim sido determinados para os 5 fuelóleos preparados laboratorialmente (Tabela 4.4). Das 5 misturas realizadas, apenas a mistura M5 possuía um teor de enxofre inferior a 0,5 (% m/m). Contudo, a M5 também não cumpria os requisitos quanto aos parâmetros valor-P e ISI, apresentando 1,0 e 1,29, respetivamente, inferior e superior às especificações limite (1,10 para o valor-P e 1,50 para o ISI).

A evolução dos parâmetros ISI, BMCI e sedimento total potencial poderá ser analisada através da Figura 4.4.

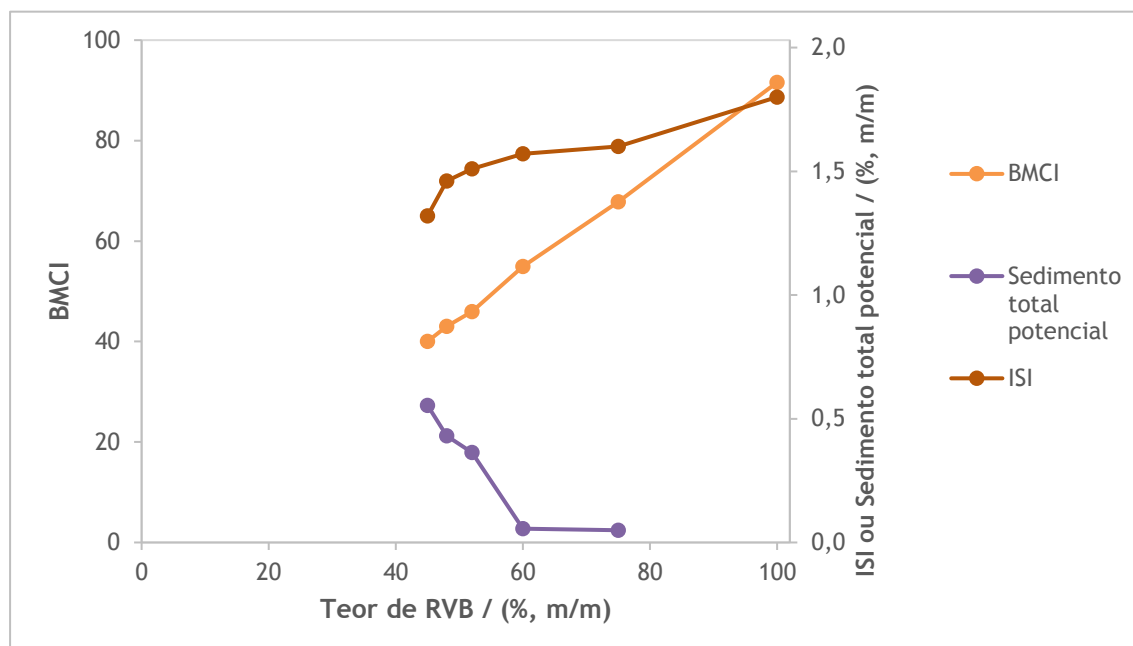


Figura 4.4: Evolução do BMCI, ISI e sedimento total potencial em função do teor de RVB nos fuelóleos M1, M2, M3, M4 e M5.

Pela análise da Figura 4.4 verifica-se que, os últimos três pontos, as misturas M3, M4 e M5, possuem um valor de ISI inferior ao valor limite (1,50) para um fuelóleo ser considerado estável. Da mistura M2 para a mistura M3, de 60 (% m/m) RVB para 52 (% m/m), ocorreu um decréscimo do valor do ISI e, conseqüentemente, um incremento significativo do teor de sedimento total, aumentando de 0,03 (% m/m) para 0,33 (% m/m).

Na produção dos fuelóleos, ao diminuir o teor de RVB adicionado estava-se, conseqüentemente, a diminuir a aromaticidade do meio, aromaticidade esta que não estava a ser compensada pela adição do fluxante aromáticos pesados dado que, este correspondia a apenas 20 (% m/m) pelo que, o teor de aromáticos pesados nos fuelóleos deveria ser aumentado.

Posto isto, decidiu-se preparar novo conjunto de amostras de fuelóleo com os mesmos fluxantes individuais, mas, preparando um fluxante misto, com um teor mais elevado de aromáticos pesados, 60GO:40AP (Figura 4.5).

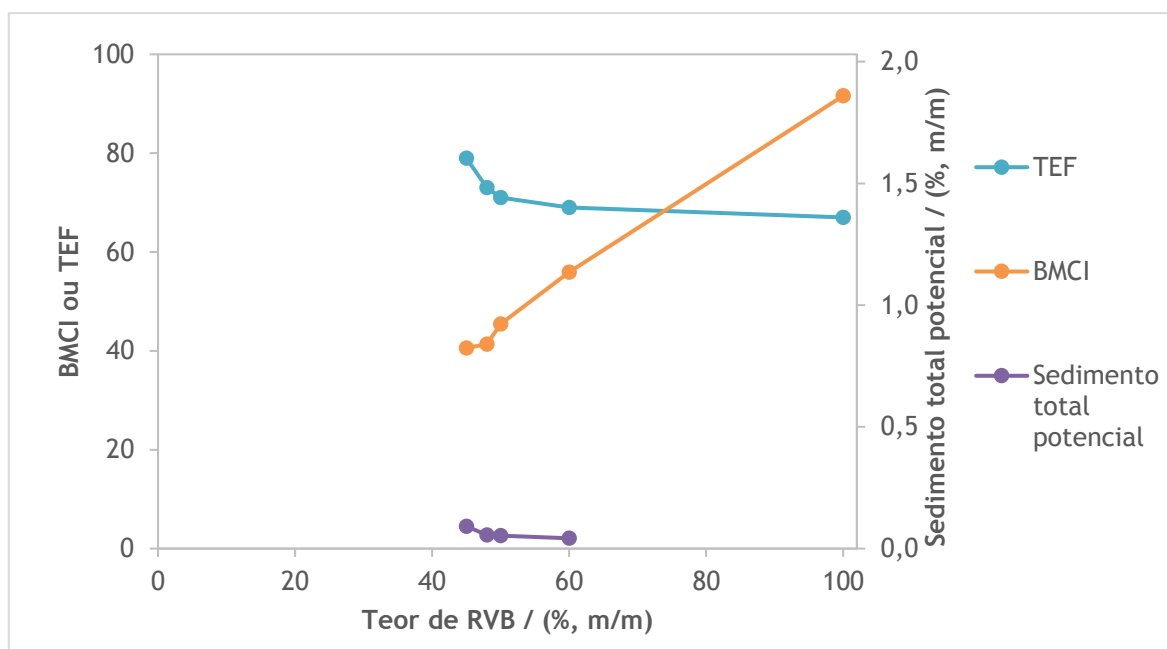


Figura 4.5: Sedimento total potencial, TEF e BMCI em função do teor de RVB nos fuelóleos preparados com fluxante misto 60GO:40AP.

O comportamento do sistema traduzido na Figura 4.5 foi semelhante ao apresentado nas curvas obtidas na Figura 4.3. Com a alteração da proporção dos fluxantes adicionados, a principal melhoria verificada foi no sedimento total. Enquanto que, no ensaio com o fluxante misto 80GO:20AP, os fuelóleos M3, M4 e M5 excediam o limite máximo de sedimento total, quando se alterou a proporção de fluxantes, 60GO:40AP, todos os fuelóleos efetuados cumpriram a especificação limite (Tabela 4.5). Sendo assim, o aumento da aromaticidade dos fluxantes (maior teor de AP) impediu a destabilização da dispersão coloidal de asfaltenas presentes nas misturas pois, quando foram submetidas a um banho térmico durante 24 h, ou seja, foram colocadas em condições extremas e mesmo assim, as asfaltenas não precipitaram (Ensaio sedimento total potencial). Todavia, o aumento da aromaticidade do sistema não foi suficiente para produzir fuelóleos estáveis (Figura 4.6).

Ao aumentar a fração mássica de aromáticos pesados na mistura era esperado, por um lado, que o BMCI aumentasse, pois, a massa volúmica também aumentou e por outro, que o valor do TEF diminuísse pois, quanto mais aromático o meio, menor seria a quantidade de fluxante aromático necessária adicionar para manter as moléculas de asfaltenas no sistema coloidal estável. [22]

De acordo com a Figura 4.6, é possível confirmar o esperado: a curva do TEF diminuiu e a curva do BMCI aumentou, traduzindo-se num aumento da reserva de estabilidade. Todavia, este aumento foi quase impercetível.

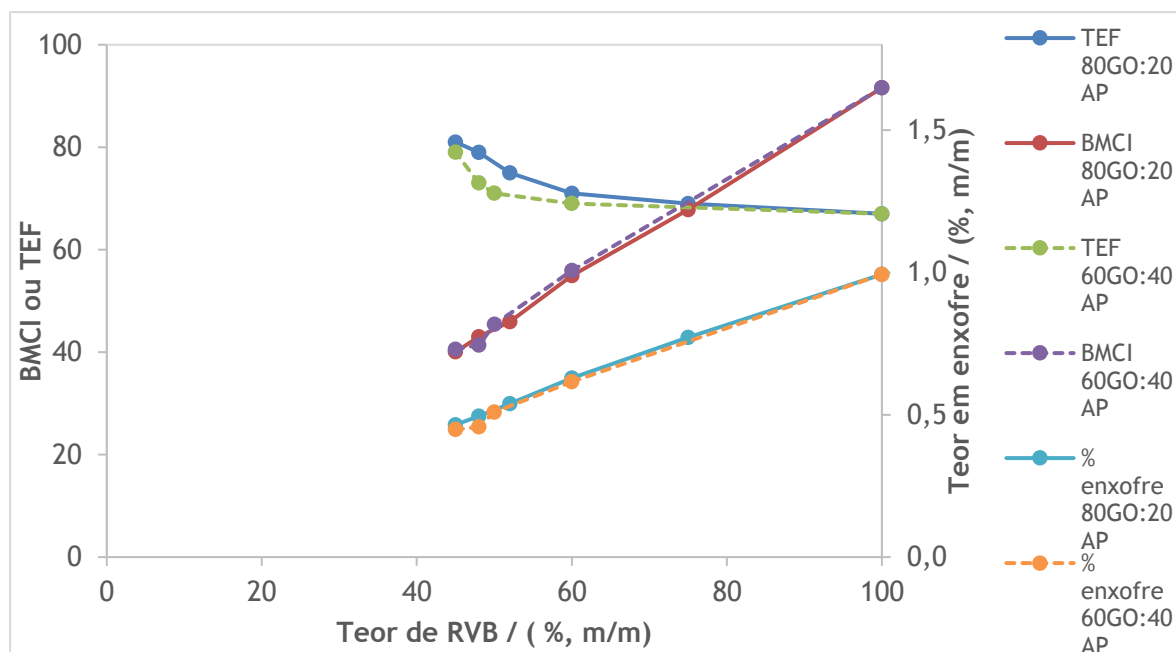


Figura 4.6: Comparação das curvas obtidas para o teor de enxofre, TEF e BMCI em função do teor em RVB para os diferentes fluxantes mistos.

No ensaio com fluxante misto igual a 80GO:20AP, para que os fuelóleos possuíssem uma reserva de solvência, a fração mássica de RVB não deveria exceder os 76 (% m/m) de RVB e, depois de se alterar a proporção de fluxantes mistos, a fração mássica de RVB não deveria ultrapassar os 74 (% m/m), ou seja, o aumento foi pouco significativo, concluindo que, apesar das misturas do segundo ensaio (M6, M7, M8 e M9) serem mais aromáticas que as misturas M1, M2, M3, M4 e M5, elas também não são estáveis porque também não apresentam reserva de solvência.

Os fuelóleos M8 e M9 realizados com um maior teor de AP cumpriram o limite do teor de enxofre, não cumpriram, no entanto, o limite para o parâmetro ISI, 1,42 e 1,37, respetivamente. Relativamente ao teor de enxofre, o comportamento deste parâmetro foi semelhante para os fuelóleos, independentemente da proporção de fluxante misto verificando-se que, a quantidade de RVB adicionada não deve ultrapassar os 48 (% m/m) nos fuelóleos para cumprir a especificação imposta pela OMI (contudo neste ponto a reserva de solvência foi nula).

Aumentar a quantidade do fluxante aromáticos pesados ao fuelóleo poderia, teoricamente, melhorar a sua estabilidade, todavia, estar-se-ia a comprometer o parâmetro ponto de inflamação dado que, aumentar a aromaticidade do meio traduziu-se numa diminuição do ponto de inflamação. É de notar que o fuelóleo M9, com 55 (% m/m) de fluxantes, 33 (% m/m) de GO e 22 (% m/m) AP, possuía um ponto de inflamação, 62 °C, bastante próximo do valor limite, 60 °C (Tabela 4.5).

Assim, apesar de ter sido possível produzir fuelóleos com teores de enxofre inferiores a 0,5 (% m/m), estes não possuíram interesse para fins comerciais e, portanto, não eram alternativas viáveis. Não só apresentaram um risco elevado de precipitação, principalmente os fuelóleos com um teor menor de AP (M1-M5), como eram fuelóleos compostos por mais de 50 (% m/m) de fluxantes. Os fluxantes gasóleo dessulfurado e aromáticos pesados são fluxantes com alto valor comercial e que são vendidos para fins combustíveis ou outros. Por sua vez, os fuelóleos são produzidos a partir de resíduos, produtos de menor valor comercial, de modo que fabricar fuelóleos com mais de 50 (% m/m) de fluxantes poderá ser inviável financeiramente.

4.3 Estudo da utilização da ^1H RMN para avaliação da solvência disponível dos fuelóleos preparados

A espectroscopia por ^1H RMN é uma técnica de rápida execução de modo que se avaliou a possibilidade de determinar a solvência disponível dos fuelóleos através desta técnica, pois é possível associar a aromaticidade de um sistema ao BMCI (maior teor de hidrogénios aromáticos deverá estar associado a um BMCI mais elevado).

Para tal, determinou-se o conteúdo de hidrogénio aromático dos fuelóleos produzidos com o fluxante misto 80GO:20AP. Contudo, primeiramente, procedeu-se à obtenção dos espetros das misturas de fluxantes GO e AP em diferentes proporções (Figura 4.7) de modo a obter uma curva de calibração (Figura 4.8).

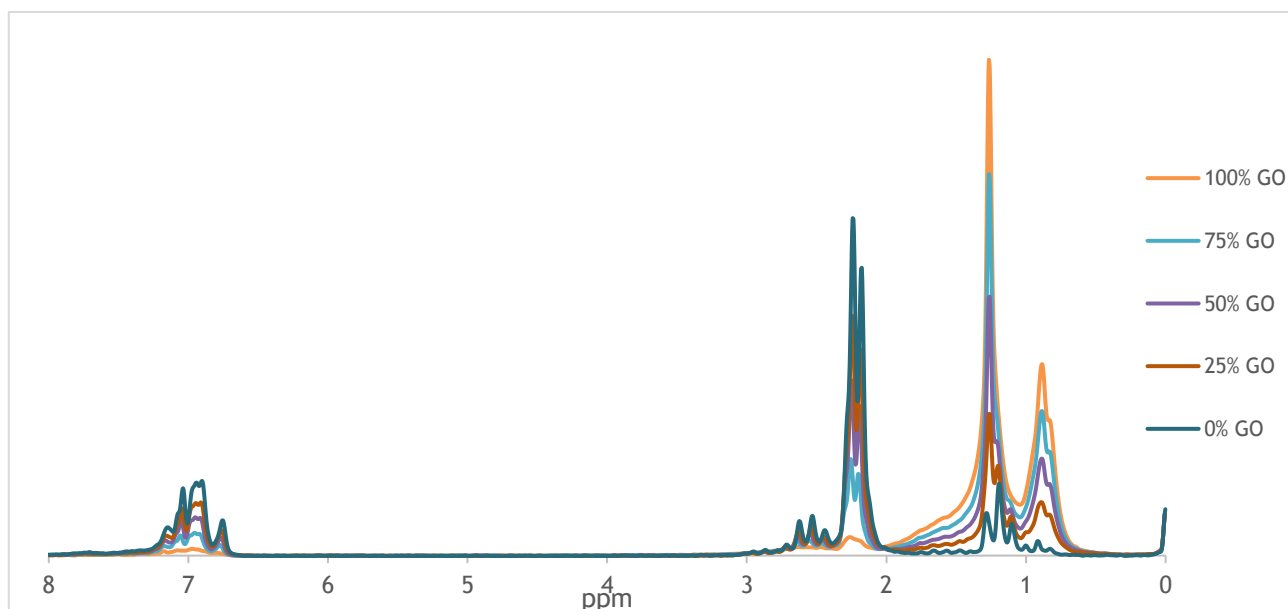


Figura 4.7: Espectros de ^1H RMN (82 MHz, em CDCl_3) de misturas de fluxantes, AP e GO em diferentes proporções.

A mistura 100 % GO corresponde ao fluxante mais parafínico, pelo contrário, o fluxante 100 % AP é o que possui uma maior área na zona aromática (δ 5-10 ppm) pois corresponde ao

fluxante aromáticos pesados. Apesar do fluxante 100 % AP ser aromático, no registo está também evidenciada a presença de sinais a valores de deslocamento químico inferiores (δ 0-5 ppm) característicos da composição parafínica. Através dos dados obtidos do integral das curvas da Figura 4.7, obteve-se uma curva de calibração, que correlaciona o BMCI, calculado pela Equação 2.3, em função do conteúdo de hidrogénio aromático das várias misturas de fluxantes (Figura 4.8).

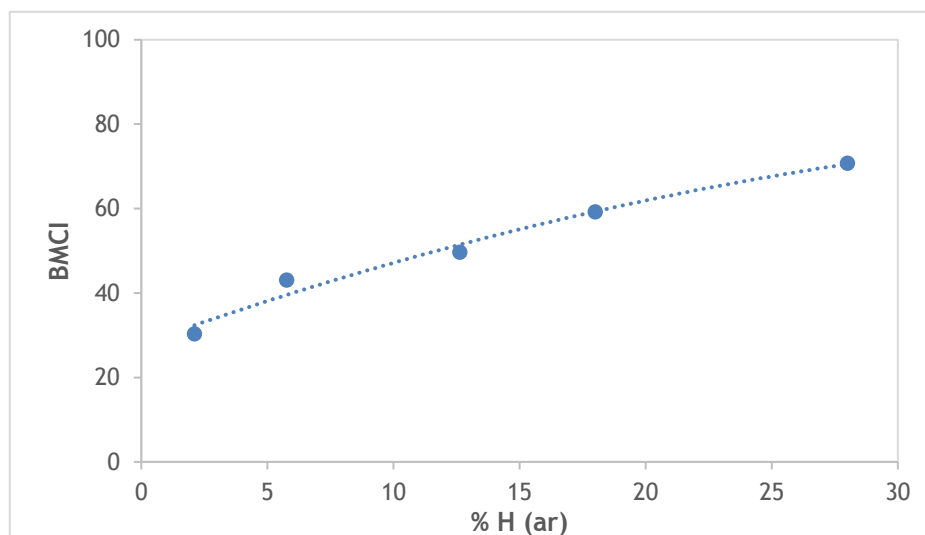


Figura 4.8: BMCI das misturas de fluxantes em função do conteúdo de hidrogénio aromático e respetiva curva de ajuste.

A equação da curva de ajuste obtida está representada na Equação 4.1:

$$\text{BMCI} = -0,022 \times (\% H(ar))^2 + 2,141 \times \%H(ar) + 27,958 \quad (4.1)$$

com um coeficiente de correlação de 0,979. Seguidamente, determinou-se o conteúdo de hidrogénio aromático das amostras fuelóleos M1, M2, M3, M4 e M5. Os espetros obtidos do ^1H RMN, estão representados na Figura 4.9.

As amostras de fuelóleo possuem espetros de ^1H RMN semelhantes, evidenciando um carácter parafínico dado que a área sob a curva da zona alifática (δ 0-5 ppm) é bastante superior relativamente à área sob a curva da zona aromática (δ 5-10 ppm) pois o fluxante misto 80GO:20AP era maioritariamente parafínico, justificando assim a instabilidade dos fuelóleos. No Apêndice F encontram-se os dados obtidos na caracterização das misturas de fluxantes. Pela medição do conteúdo de hidrogénio aromático das amostras de fuelóleo e através da equação da curva de calibração dos fluxantes (Figura 4.8), determinou-se o BMCI dessas amostras usando este novo método, ^1H RMN.

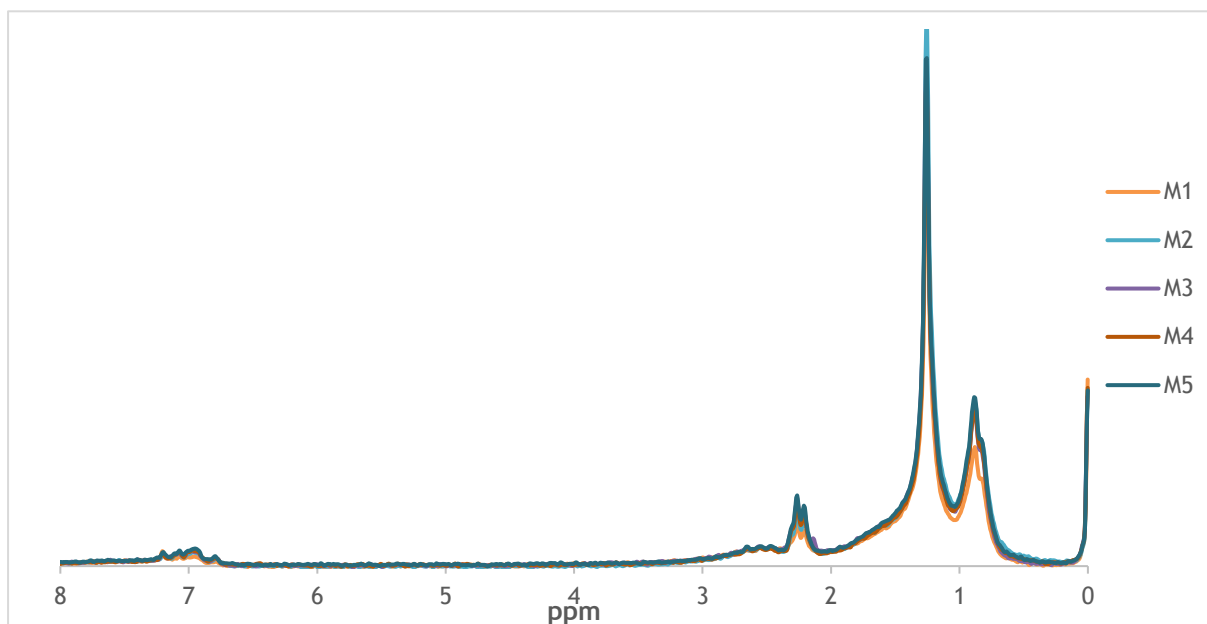


Figura 4.9: Espectros de ^1H RMN (82 MHz, em CDCl_3) das 5 amostras de fuelóleo, com proporção de fluxante misto 80GO:20AP.

Conforme referido previamente, apesar do parâmetro BCMI poder ser calculado por diferentes abordagens, a mais correta é através do método da temperatura média de destilação (eq. 2.3). Contudo, e uma vez que este método nem sempre é exequível, calculou-se o BCMI pelas diferentes abordagens com o intuito de analisar qual se aproximaria com o BCMI obtido pelo método da temperatura média de destilação.

Os parâmetros necessários e os respetivos resultados obtidos encontram-se presentes na Tabela 4.5. O $\text{BCMI}_{\text{-mv}}$, $\text{BCMI}_{\text{-K}}$, $\text{BCMI}_{\text{-Destsimu}}$ e $\text{BCMI}_{\text{-RMN}}$ foram calculados, respetivamente, pela correlação com a massa volúmica do fuelóleo a 15 °C; fator de correlação, °API e viscosidade cinemática a 50 °C; a partir do método da destilação e, recorrendo à técnica de ^1H RMN.

Para facilitar a comparação entre os resultados obtidos, procedeu-se à representação gráfica dos diferentes valores de BCMI para cada amostra de fuelóleo preparado (Figura 4.10). Os valores obtidos da solvência disponível, BCMI, foram ajustados a linhas de tendência lineares.

As abordagens através da correlação com a massa volúmica ($\text{BCMI}_{\text{-mv}}$) e da ^1H RMN ($\text{BCMI}_{\text{-RMN}}$) para o cálculo do BCMI, são abordagens mais expeditas uma vez que, para a primeira só é necessário determinar a massa volúmica a 15 °C do fuelóleo, e esta é efetuada automaticamente, e para a segunda abordagem é necessário determinar o conteúdo de hidrogénio aromático sendo que esta é uma abordagem rigorosa pois recorre à ^1H RMN. Antagonicamente, as abordagens restantes ($\text{BCMI}_{\text{-K}}$ e $\text{BCMI}_{\text{-Destsimu}}$) são mais demoradas e necessitam da determinação de mais parâmetros.

Tabela 4.5: Valores de solvência disponível (BMCI) obtidos por diferentes abordagens para amostras de fuelóleo bem como parâmetros usados para cálculo

Abordagem	Parâmetro	Fluxante 80GO:20AP				
		M1	M2	M3	M4	M5
Fator de caracterização	$mV_{60\text{ }^{\circ}\text{F}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	979,6	955,1	938,3	933,1	927,1
	$d\ 60/60$	0,981	0,956	0,939	0,934	0,928
	Grau API	12,80	16,49	19,16	20,01	20,98
	Fator K	-	11,53	11,46	11,40	11,36
	ABP / K	-	744,3	692,7	669,88	650,9
	BMCI_{-K}	-	61,5	58,3	58,1	57,5
Temperatura média de destilação	$T10\ \% / \text{ }^{\circ}\text{C}$	316,0	273,5	230,5	229,0	217,0
	$T30\ \% / \text{ }^{\circ}\text{C}$	478,5	349,0	326,5	318,5	314,0
	$T50\ \% / \text{ }^{\circ}\text{C}$	599,0	536,0	449,5	413,0	394,0
	$T70\ \% / \text{ }^{\circ}\text{C}$	686,5	658,5	629,5	620,0	616,5
	$T90\ \% / \text{ }^{\circ}\text{C}$	745,5	745,5	745,5	745,5	745,5
	ABP / K	838,3	785,7	749,5	738,4	730,6
	BMCI_{-Destsimu}	65,7	58,0	53,0	51,3	49,4
^1H RMN	% H (ar)	8,67	6,31	5,05	3,19	2,70
	% H (n-ar)	91,33	93,69	94,95	96,81	97,30
	BMCI_{-RMN}	44,7	40,5	38,1	34,5	33,5
Massa volúmica	$mV_{15\text{ }^{\circ}\text{C}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	980,0	956,0	939,0	933,0	927,0
	BMCI_{-mv}	67,9	54,9	46,0	43,3	40,0

Através da análise da Figura 4.10 é possível verificar que, apesar da curva do $\text{BMCI}_{\text{-RMN}}$, expressa pela Equação 4.2:

$$\text{BMCI}_{\text{-RMN}} = 0,36 \times \text{RVB} + 17,47 \quad (4.2)$$

ser a única curva, em toda a gama de frações mássicas de RVB, que é inferior à curva do TEF o seu comportamento, isto é, o seu declive é semelhante ao declive das curvas do $\text{BMCI}_{\text{-K}}$ dada pela Equação 4.3 e do $\text{BMCI}_{\text{-Destsimu}}$, pela Equação 4.4:

$$\text{BMCI}_{\text{-K}} = 0,33 \times \text{RVB} + 41,86 \quad (4.3)$$

$$\text{BMCI}_{\text{-Dest}} = 0,43 \times \text{RVB} + 31,19 \quad (4.4)$$

Assim, as abordagens que mais se aproximam do método da temperatura média de destilação ($\text{BMCI}_{\text{-Destsimu}}$) são a técnica de ^1H RMN ($\text{BMCI}_{\text{-RMN}}$) e pelo fator de caracterização ($\text{BMCI}_{\text{-K}}$).

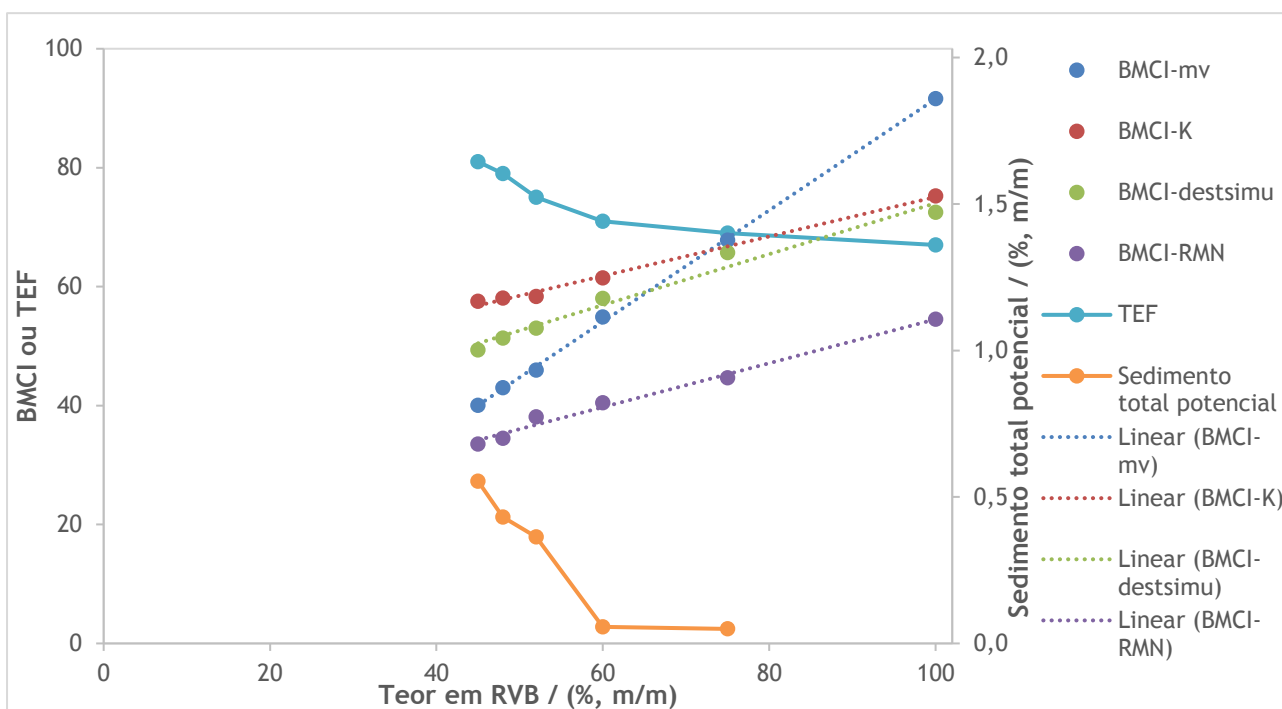


Figura 4.10: Comparação dos diferentes BMCI com o TEF, sedimento total potencial em função do teor de RVB nas misturas realizadas com o fluxante misto 80GO:20AP.

Também é possível constatar, com base nos resultados obtidos, que estas 3 curvas poderão ser correlacionáveis pois apresentam declives próximos pelo que, poderá existir uma correlação entre eles e um fator de correlação (que será dado pela diferença entre as ordenadas da origem). Todavia, e de forma a validar estes resultados, bem como a curva de calibração do BMCI em função do conteúdo de hidrogénio aromático, será necessário proceder-se à realização de mais ensaios em diferentes fuelóleos.

O $BMCI_{mv}$, expresso pela Equação 4.5:

$$BMCI_{mv} = 0,94 \times RVB - 2,10 \quad (4.5)$$

apesar de ser uma abordagem expedita, é a curva cujo comportamento mais se diferencia das restantes curvas de BMCI, pois é a curva que possui maior inclinação, contudo, é aquela que garante uma maior reserva de estabilidade pois, é aquela que mais se afasta da curva do TEF.

No âmbito da mudança do limite do teor de enxofre, serão instalados na refinaria de Matosinhos, equipamentos que irão determinar em linha a massa volúmica e a viscosidade cinemática dos fuelóleos produzidos. Visto que o CCAI depende da massa volúmica e da viscosidade cinemática, testou-se a possibilidade de relacionar estes parâmetros com o $BMCI_{mv}$ e com o $BMCI_{Destsimu}$ (Tabela 4.3 e Figura 4.11).

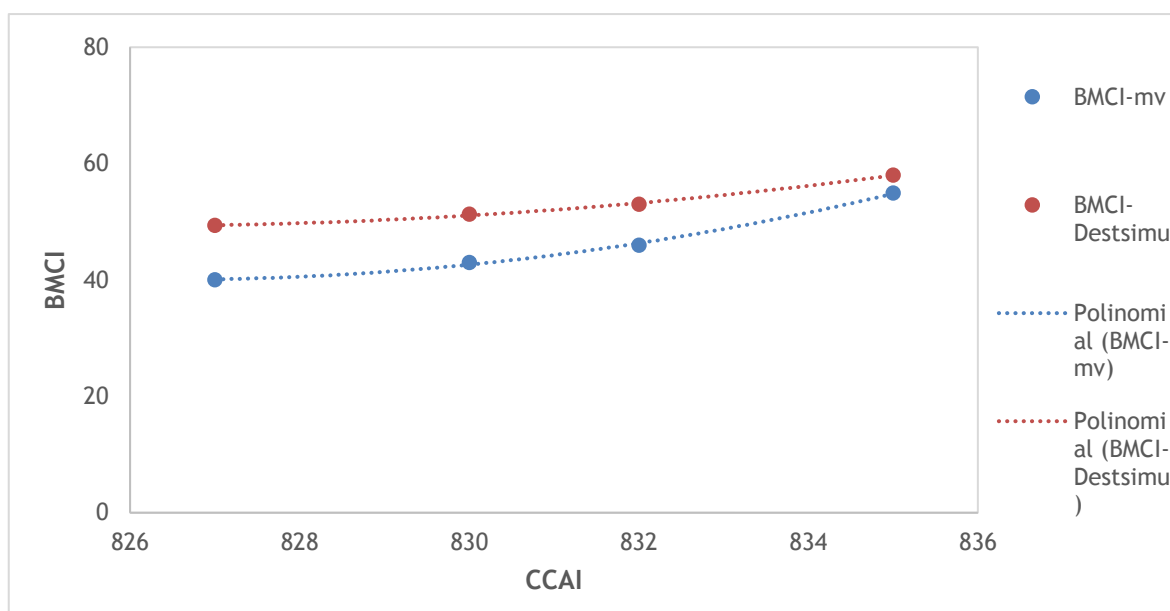


Figura 4.11: Evolução do $BMCI_{-mv}$ e do $BMCI_{-Destsimu}$ em função do CCAI das misturas M2, M3, M4 a M5.

Pela análise da Figura 4.11 é possível constatar que o BMCI pode ser correlacionado com o CCAI através de um polinômio de 2º grau sendo que, apesar das curvas serem próximas, o $BMCI_{-mv}$ foi o que apresentou o melhor ajuste, dado pela Equação 4.6 e o $BMCI_{-Destsimu}$ pela Equação 4.7:

$$BMCI_{-mv} = 0,199 \times CCAI^2 - 329,6 \times CCAI + 136248 \quad , \quad R^2=0,998 \quad (4.6)$$

$$BMCI_{-destsimu} = 0,103 \times CCAI^2 - 169,6 \times CCAI + 70073, \quad R^2=0,997 \quad (4.7)$$

O fuelóleo M5 possui um CCAI igual a 827 e um $BMCI_{-mv}$ igual a 40,03 e um $BMCI_{-Destsimu}$ igual a 49,44 (Tabela 4.4). Pela nova correlação, o $BMCI_{-mv}$ obtido foi 40,11 e o $BMCI_{-Destsimu}$ foi 49,43, ou seja, os resultados foram semelhantes por isso, será possível, teoricamente, obter o BMCI através do CCAI. Todavia, será necessário validar as curvas obtidas realizando mais ensaios em diferentes amostras.

4.4 Estudo da correlação entre o TEF e o ISI

Para a obtenção do valor do TEF foi necessário executar um procedimento composto por várias etapas traduzindo-se num processo bastante moroso. Para além disso, há uma dificuldade em medir com rigor o valor do TEF porque, a deteção da precipitação das asfaltenas é feita visualmente, sendo este um método com elevado grau de subjetividade. Desta forma, testou-se a possibilidade de prever o valor do TEF a partir do parâmetro ISI recorrendo às análises efetuadas aos RVB diários (Figura 4.12).

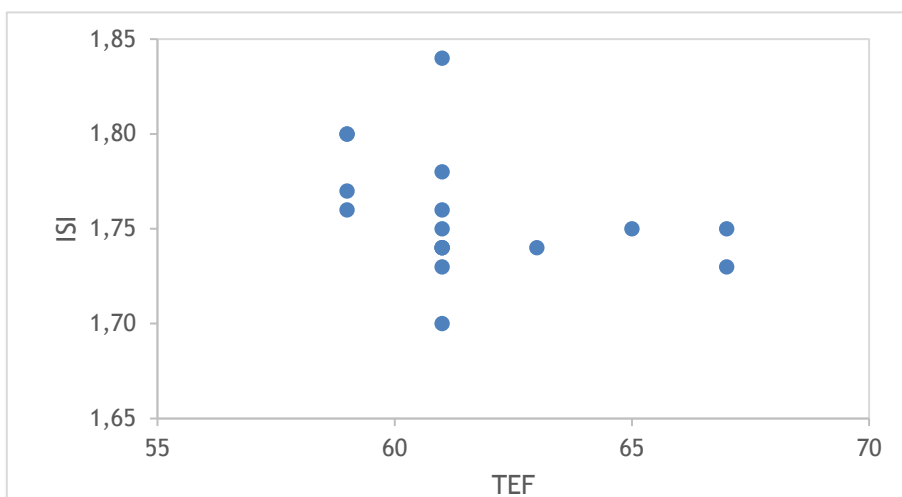


Figura 4.12: ISI em função do TEF do resíduo de viscorredução diário.

De acordo com a informação presente na Figura 4.12 foi possível averiguar que o TEF e o ISI são variáveis não correlacionáveis, de modo que não foi possível inferir um a partir do outro, tendo em conta os resultados obtidos. De modo a poderem ser correlacionáveis, deverá proceder-se, como hipótese de estudo, à determinação de um fator de correlação entre o ISI e o TEF. Este fator poderá depender da origem geográfica do petróleo bruto ou da razão entre as asfaltenas e as resinas. Analisou-se também o TEF e o ISI, ao longo de 17 dias, de 17 resíduos de viscorredução (Figura 4.13).

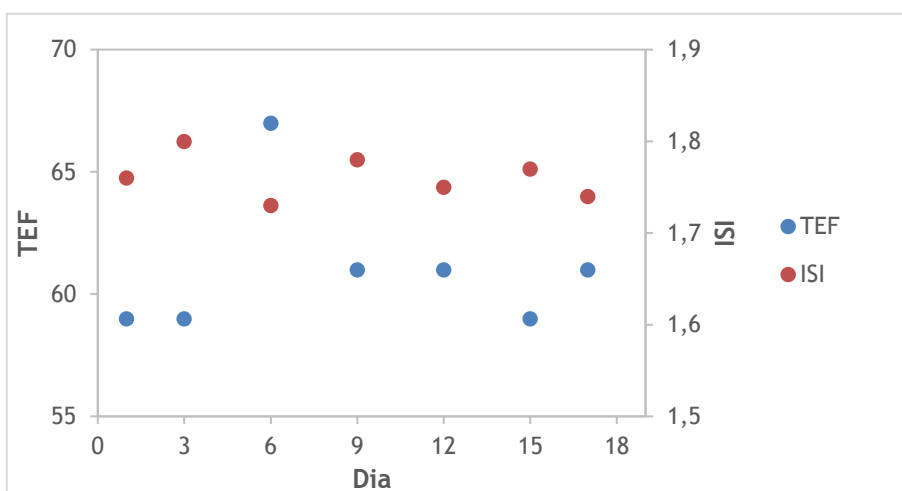


Figura 4.13: TEF e ISI do RVB diário.

Apesar de não serem correlacionados matematicamente, verificou-se, conforme esperado, que os parâmetros responderam de uma forma coerente, isto é, quando o TEF diminuiu o ISI aumentou. Verificou-se também que, o resíduo de viscorredução apresentou sempre um valor de ISI superior ao valor de estabilidade mínimo recomendado 1,65 pelo que os resíduos de viscorredução eram estáveis. Ao longo deste estudo, o valor do ISI variou entre 1,73 e 1,84 (Apêndice G).

5 Conclusões

A presente dissertação surge no âmbito da alteração, imposta pela OMI, no teor máximo de enxofre nos combustíveis navais, de 3,5 (% m/m) para 0,5 (% m/m).

Assim sendo, uma das possíveis alternativas a adotar pelas refinarias em 2020, é a produção de um fuelóleo com um teor de enxofre de 0,5 (% m/m) recorrendo para tal à adição de fluxantes (isentos ou com teor de enxofre vestigial) ao resíduo de viscorredução. Contudo, a principal dificuldade apresentada é garantir a estabilidade deste fuelóleo.

Deste modo, recorreu-se ao teste da mancha para avaliar a estabilidade de misturas de resíduo de viscorredução, de gasóleo dessulfurado e de hexadecano, dois fluxantes parafínicos. Com os resultados obtidos neste ensaio, foi possível concluir que é necessário adicionar aos fuelóleos produzidos um fluxante com carácter aromático, aromáticos pesados.

Desta forma, procedeu-se à realização de 5 fuelóleos (M1, M2, M3, M4, M5) com o fluxante misto 80GO:20AP e de seguida, efetuou-se um novo conjunto de amostras de 4 fuelóleos (M6, M7, M8, M9) com os mesmos fluxantes individuais, mas com o fluxante misto 60GO:40AP.

Nos primeiros 5 fuelóleos (M1-M5) verificou-se que, à medida que o teor de fluxantes aumentava, o valor do BMCI diminuía e o valor do TEF aumentava de tal forma que, os fuelóleos com teor de RVB inferior a 76 (% m/m) eram desprovidos de reserva de solvência pois, o TEF era superior ao BMCI. O fuelóleo M1 foi o mais estável, mas não cumpria a especificação do teor de enxofre pelo que foi necessário diminuir a quantidade de RVB adicionada. Por sua vez, o fuelóleo M5 cumpria a especificação do teor de enxofre, contudo, foi a mistura mais instável pois foi a que continha uma maior quantidade de fluxantes.

Após a alteração da proporção de fluxantes adicionados, isto é, com o aumento do teor do fluxante aromático a principal melhoria verificada foi no sedimento total potencial pelo que, os fuelóleos M6, M8 e M9, preparados com fluxante misto 60GO:40AP, cumpriram o limite máximo do sedimento total potencial, todavia, estes não eram potencialmente estáveis pois não possuíam reserva de solvência.

Com este estudo verificou-se que nenhum dos fuelóleos produzidos, para o RVB utilizado neste estudo, independentemente da proporção de fluxantes adicionada, conseguiu cumprir em simultâneo, o teor de enxofre e os parâmetros de estabilidade, concluindo-se que, de modo a obedecer à especificação imposta pela OMI será necessário produzir fuelóleos compostos por mais de 50 (% m/m) de fluxantes.

Contudo, esta alternativa não será viável porque os fuelóleos produzidos revelaram-se instáveis, com um elevado risco de precipitação de modo que não possuem interesse para fins comerciais.

Relativamente ao BMCI, ele representa a solvência disponível de um fuelóleo. Quanto maior este valor, maior é a probabilidade de conseguir satisfazer a solvência requerida do sistema, mantendo a dispersão coloidal das asfaltenas estáveis.

Assim sendo, recorrendo à informação presente da literatura, determinou-se o BMCI através diferentes abordagens: pela correlação com a massa volúmica a 15 °C (BMCI_{-mv}), pelo fator de caracterização, grau API e viscosidade cinemática a 50 °C (BMCI_{-K}) e, a partir do método da destilação (BMCI_{-Destsimu}). Este último, apesar de ser o método mais rigoroso, nem sempre é exequível de forma que se avaliou qual das restantes alternativas mais se aproximava do BMCI obtido pelo método da destilação. Posteriormente, testou-se a possibilidade de calcular este parâmetro recorrendo a uma nova abordagem, à técnica de ¹H RMN (BMCI_{-RMN}).

A curva obtida para o BMCI_{-mv}, apesar de ser a curva que mais se “afastava” do TEF foi também, a curva que mais se afastou da curva do BMCI_{-Destsimu}. Por outro lado, verificou-se que, as curvas obtidas para o BMCI_{-K}, BMCI_{-Destsimu} e BMCI_{-RMN} manifestaram um comportamento análogo, declives próximos, evidenciado que, será possível correlacionar estes valores no futuro.

Assim, tendo em conta que o método para calcular o BMCI_{-K} e o BMCI_{-Destsimu} são métodos morosos, é possível concluir que, a abordagem pelo BMCI_{-RMN} poderá ser uma alternativa viável pois é expedita e rigorosa. Todavia, é necessário validar, não só a curva de calibração obtida do BMCI dos fluxantes em função do conteúdo de hidrogénio aromático, como também os valores de solvência disponível obtidos.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os principais objetivos definidos foram o estudo da estabilidade de misturas de resíduo de viscorredução e de fluxantes, fuelóleos, e a previsão da solvência disponível, BMCI, por diferentes alternativas. Estes objetivos foram definidos devido à necessidade imposta pela OMI, de produzir um fuelóleo com baixo teor de enxofre pelo que, a presente dissertação foi um estudo preliminar.

Deste modo, os resultados obtidos relativamente à estabilidade e ao BMCI dos fuelóleos preparados foram cumpridos, verificando que nenhum dos fuelóleos cumpria os parâmetros de estabilidade e o parâmetro do teor de enxofre em simultâneo.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Paralelamente ao estudo da estabilidade das misturas de RVB e fluxantes, avaliou-se também a possibilidade de determinar o TEF de um fuelóleo seguindo uma metodologia mais prática e, com maior rigor. A possibilidade estudada foi correlacionar o TEF com o parâmetro ISI uma vez que o ISI é um parâmetro obtido com uma maior rapidez e facilidade, comparativamente ao TEF (Apêndice G). Todavia, com os dados obtidos, verificou-se que o TEF e o ISI são variáveis matematicamente não correlacionáveis.

6.3 Limitações e Trabalho futuro

Durante o trabalho experimental desenvolvido verificaram-se algumas limitações. Uma delas foi a quantidade de resíduo de viscorredução ser limitada o que, conseqüentemente, impossibilitou a realização de ensaios adicionais nos fuelóleos com uma proporção de fluxante misto de 60GO:40AP. Deste modo, nestes fuelóleos não foi possível calcular o BMCI por diferentes abordagens pelo que não se analisou o efeito do aumento do teor do fluxante aromático (aromáticos pesados) no comportamento da solvência disponível pelas restantes alternativas. Outra limitação encontrada foi o tempo de estágio pois não permitiu a realização de todos os ensaios desejados.

Assim sendo, como trabalho futuro, será importante realizar novamente as mesmas misturas, com os mesmos teores de RVB e de fluxantes, mas em diferentes resíduos de viscorredução, com o fim de avaliar qual o impacto que a origem geográfica do petróleo bruto terá nos resultados obtidos de BMCI e de TEF. Futuramente, poderão ser estudadas novas

proporções de fluxantes sendo que seria interessante analisar o sistema se a proporção fosse alterada para 50GO:50AP.

Por fim, será relevante validar a curva de calibração obtida pelas misturas de solventes e também, proceder-se à realização de mais ensaios para obter o TEF de diferentes resíduos de viscorredução, para confirmar se o parâmetro ISI e TEF, poderão ser ou não correlacionáveis.

6.4 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido foi desafiante, mas também contribuiu para o meu crescimento e desenvolvimento a nível profissional.

A oportunidade de realizar um estágio em ambiente empresarial foi uma mais valia e, é uma ótima oportunidade para ver de perto o dia-a-dia de uma empresa, conviver com várias pessoas, aprender novos conceitos, técnicas e métodos de laboratório, a organizar e a gerir melhor o tempo e, a desenvolver novas capacidades profissionais que, serão importantes no mercado de trabalho.

7 Referências

- [1] IMO. 2020 sulphur limit FAQ. *International Marine Organization*. 2018. Disponível em: <http://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/GHG/Documents/2020%20sulphur%20limit%20FAQ%202018.pdf>. [Acedido a: 8 de fevereiro de 2019].
- [2] Galp Energia. Refinaria de Matosinhos. *Data Book de Segurança, Saúde e Ambiente*. 2011. Disponível em: http://www.galpenergia.com/PT/investidor/ConhecerGalpEnergia/Os-nossos-negocios/RefinacaoDistribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaMatosinhos/Documents/AF_Databook_Matosinhos_2011_PT.pdf. [Acedido a: 6 de abril de 2019].
- [3] Galp Energia. Estudo do impacte ambiental do projeto de conversão da refinaria do Porto. *Agripro Ambiente*. 2008. Disponível em: <http://siaia.apambiente.pt/AIADOC/AIA1923/RNT1923.pdf>. [Acedido a: 4 de abril de 2019].
- [4] Pires, Miguel Satúrio. *História da refinação em Portugal*. Galp Energia, 2011.
- [5] Szklo, Alexandre Salem. *Fundamentos do Refino de Petróleo*. Brasil : Interciência, 2005. pp. 5-25.
- [6] EIA. Energy Information Administration. 2012. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=7110>. [Acedido a: 6 de abril de 2019].
- [7] Welte, D. H. e Tissot, B. P. *Petroleum formation and occurrence*. Second revised and enlarged edition, 1984. pp. 5-15.
- [8] Fahim, M. A., Elkilani, A. S. e Al-Sahhaf, T. A. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Kuwait University : Elsevier, 2010. pp. 11-30, 77, 127-134.
- [9] Speight, J. G. *Petroleum Refining Processes*. Baki Ozum, 2001. pp. 3-7, 11, 42-51.
- [10] L. Nabzar, M. E. Aguiléra. *The Colloidal Approach. A Promising Route for Asphaltene Deposition Modelling*. Oil Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, Institut Français du Pétrole, 2008, pp.21-35. Disponível em: <https://hal-ifp.archives-ouvertes.fr/hal-02001993/document>. [Acedido a: 29 de maio de 2019].
- [11] Chaudhuri, Uttan Ray. *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. Taylor and Francis Group, 2011. pp. 1-6, 49-70.
- [12] Wauquier, J. P. *Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets*. Éditions Technip, 1995. pp. 1-16.
- [13] Riazi, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. Philadelphia : American Society for Testing and Materials, 2005. pp. 1-11.

- [14] **Galp Energia**. refinação, aprovisionamento e logística, 2019. Disponível em: <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/o-que-fazemos/refinacao-distribuicao/aprovisionamento-refinacao-e-logistica>. [Acedido a: 27 de junho de 2019].
- [15] **Science-c**. Chemicals from crude oil. *Science cool, The revision website*, 2018. Disponível em: <https://www.s-cool.co.uk/gcse/chemistry/products-from-crude-oil/revise-it/chemicals-from-oil>. [Acedido a: 29 de junho de 2019].
- [16] **Galp Energia**. *Documento interno Galp Energia*.
- [17] **Goual, Lamia**. Petroleum Asphaltenes, Crude Oil Emulsions - Composition, Stability and Characterization, 2012. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/crude-oil-emulsions-composition-stability-and-characterization/petroleumasphaltenes>. [Acedido a: 13 de fevereiro de 2019].
- [18] **Pereira, Luís Henrique**. Estudo da agregação e inibição de asfaltenos por modelagem molecular. URFJ, Brasil, 2016. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1889/1/22%20Luiz%20Henrique%20Roale%20Baptista%20Pereira.pdf>.: [Acedido a: 13 de março de 2019].
- [19] **Carvalho, Verónica**. Caracterização química das frações de N-metil-pirrolidona de asfaltenos por espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íões com transformada de fourier. Tese de Mestrado, Instituto de Química, Goiânia, Brasil, 2016. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/5835/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Ver%C3%B4nica%20Vale%20Carvalho%20-%202016.pdf>. [Acedido a: 28 de março de 2019].
- [20] **Mullins, Oliver C**. Defining Asphaltenes. *Science Advisor, Oilfield Review*. 2016.
- [21] **Mendonça, Janur**. Estudo de resinas e asfaltenas em petróleo brasileiro por Ressonância Magnética Nuclear. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo, Brasil, 2016. Disponível em: http://portais.4.ufes.br/posgrad/teses/tese_10167_JanurMendonça.pdf. [Acedido a: 11 de março de 2019].
- [22] **ASTM D7060**. *Standard Test Method for Determination of the Maximum Flocculation Ratio and Peptizing Power in Residual and Heavy Fuel Oils*. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2009. Standard Test Method for Determination of the Maximum Flocculations Ratio and Peptizing Power in Residual and Heavy Fuel.
- [23] **Shell Methods Series 1600**. *State of Peptidization of Asphaltenes in Heavy Oil Streams*. Netherlands : Shell Global Solutions International, 2001.
- [24] **Farah, Marco António**. *Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade*, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006. Disponível em:

<http://epqb.eq.ufrj.br/download/caracterizacao-de-fraco-es-de-petroleo-pela-viscosidade.pdf>. [Acedido a: 24 de março de 2019].

[25] **UOP 375-86**. *UOP Characterization Factor K*. s.l. : Universal Oil Products, Laboratory Test Methods for Petroleum and its Products.

[26] **Silva, Sandra**. *NMR in the Characterization of Heavy Residual Procedural Streams*. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2013.

[27] **Gonsalves, António Rocha e Melo, Teresa Pinho**. *Espetroscopia de Ressonância Magnética Nuclear*. Coimbra : Inova - Artes Gráficas, 2007. pp. 36- 45.

[28] **IP Standards 392**. *Determination of aromatic hydrogen and carbon content - High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy method*. Institute of Petroleum, London, 1990.

[29] **ASTM D4740**. *Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test*. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2004.

[30] **ISO 10307**. *Petroleum products - Total sediment in residual fuel oils*. Geneva : International Organization for Standardization, 2009.

[31] **ISO 8754**. *Petroleum products, Determination of sulfur content, Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*. Geneva : International Organization for Standardization, 2003.

[32] **ASTM D70**. *Standard Test Method for Density of Semi-Solid Asphalt Binder (Pycnometer Method)*. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2018.

[33] **ASTM D445**. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids*. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2018.

[34] **ASTM D93**. *Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester*. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2016.

[35] **ASTM D7157**. *Standard Test Method for Determination of Intrinsic Stability of Asphaltene, Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (n-Heptane Phase Separation; Optical Detection)*. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2018.

[36] **ISO 3405**. *Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure*. International Organization of Standardization , 2011.

[37] **ASTM D7169**. *Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography*. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2018.

Apêndice A - Fator de caracterização

O fator de caracterização, K , foi determinado com base no método UOP 375-86 recorrendo ao gráfico presente na Figura A.1. Para determinar este fator foi necessário, previamente, determinar o grau API e a viscosidade cinemática a 50 °C (122 F) do fuelóleo. Depois, localizou-se o grau API no eixo horizontal, a viscosidade cinemática, em cSt, no eixo vertical e, na parte superior do gráfico encontram-se as diferentes gamas que o fator de caracterização pode assumir.

O fator de caracterização foi obtido pela interpolação resultante da interseção das duas curvas.

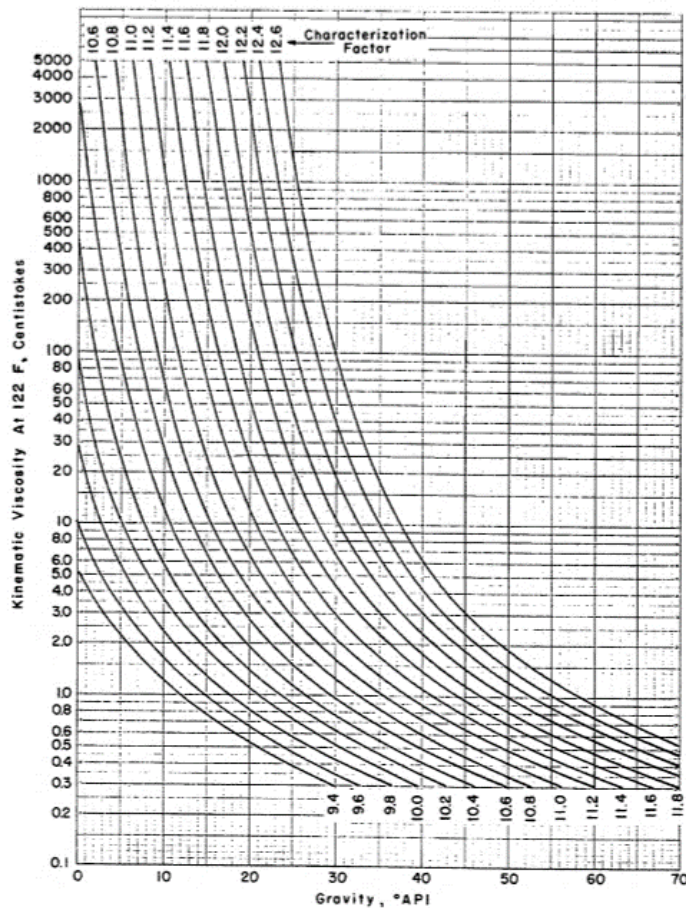


Figura A.1: Fator de caracterização obtido através da viscosidade cinemática a 122 F e do grau API.[25]

Apêndice B - Método do picnómetro

A determinação da massa volúmica do resíduo de viscorredução foi efetuada através do método do picnómetro. Este resíduo, sem adição de fluxantes, é um resíduo muito viscoso de modo que não é possível determinar este parâmetro automaticamente. A metodologia seguida foi de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D70, e esta consistiu em:

1. Pesar o picnómetro vazio com tampa (peso A);
2. Encher o picnómetro com água destilada;
3. Colocar o picnómetro a estabilizar num banho de água a uma temperatura igual a 25 °C, durante 30 min;
4. Após o período de estabilização, pesar o picnómetro com a água destilada e com a tampa (peso B);
5. Retirar a água do picnómetro e garantir que este fica seco;
6. Encher o picnómetro com a amostra (resíduo de viscorredução) até cerca de $\frac{3}{4}$ da sua capacidade;
7. Colocar o picnómetro a estabilizar num banho de água a uma temperatura igual a 25 °C, durante 40 min e após este período, retirar o picnómetro do banho;
8. Pesar o picnómetro (peso C);
9. Encher o picnómetro, onde se encontra a amostra, com água destilada e deixar a estabilizar num banho de água a uma temperatura igual a 25 °C, durante 30 min;
10. Retirar o picnómetro e a amostra do banho e pesar (peso D).

A massa volúmica da amostra, mv , é obtida pela Equação B.1:

$$mv = \frac{(C-A)}{[(B-A)-(D-C)]} \times mv_{\text{água}} \quad (\text{B.1})$$

onde $mv_{\text{água}}$ é a massa volúmica da água a 25 °C, em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Apêndice C - Ensaios para avaliação da estabilidade dos fuelóleos

C.1 - Viscosidade cinemática

Conforme mencionado, a determinação da viscosidade cinemática foi efetuada de acordo com a norma ASTM D445. Para o resíduo de viscorredução o ensaio foi realizado à temperatura de 135 °C e para as amostras de fuelóleo, a uma temperatura igual a 50 °C. Uma vez que ambos são líquidos opacos, o procedimento seguido foi o seguinte:

1. Aquecer a amostra numa estufa a 60 °C durante, pelo menos, 60 min;
2. Agitar vigorosamente a amostra para garantir a sua homogeneização, durante 1 min;
3. Filtrar cerca de 100 mL de amostra para um recipiente adequado, utilizando um filtro de 75 µm;
4. Colocar o recipiente num banho com água a uma temperatura igual a 100 °C, durante 30 min;
5. Retirar o recipiente do banho e agitar durante 1 min;
6. Encher 2 viscosímetros com a amostra e colocar no banho termostaticado à temperatura desejada, durante 30 min. Tapar um dos orifícios de cada viscosímetro;
7. Destapar os viscosímetros e medir o tempo de escoamento da amostra entre os meniscos.
8. Reportar o resultado do ensaio;

A viscosidade cinemática é calculada a partir do tempo de escoamento e da constante do viscosímetro pela equação C.1:

$$v = C \times t \quad (C.1)$$

na qual:

v - Viscosidade cinemática em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

C - Constante de calibração do viscosímetro em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$;

t - Tempo de escoamento em s.

C.2 - Sedimento total

A determinação do sedimento total de uma amostra de fuelóleo é feita através de uma filtração a quente que pode ser direta (ISO 10307-1) ou a amostra pode ser submetida a um envelhecimento potencial ou a um envelhecimento acelerado (ISO 10307-2). Independentemente do tipo de pré-tratamento selecionado, o procedimento para a determinação do sedimento total, com base na norma ISO 10307-1, foi o seguinte:

1. Colocar a amostra numa estufa a 60 °C, durante 60 min;
2. Homogeneizar a amostra durante 30 s;
3. Colocar dois filtros numa estufa a 110 °C, durante 20 min, e após este período, transferi-los para um exsicador por 20 min;
4. Pesar os filtros e colocá-los no equipamento de filtração;
5. Ligar o aquecimento do equipamento;
6. Pesar aproximadamente 11 g de amostra para um gobelé de 30 mL;
7. Ligar o vácuo do equipamento e selecionar uma pressão absoluta de 40 kPa ± 2 kPa;
8. Proceder à filtração da amostra;
9. Após a filtração, pesar o recipiente. A quantidade transferida deve ser igual a 10 g ± 0,5 g;
10. Lavar os filtros: primeiro com 25 mL do solvente de limpeza (mistura de tolueno/*n*-heptano) e depois com 10 mL de *n*-heptano;
11. Remover os filtros do equipamento;
12. Colocar os filtros numa estufa a 110 °C durante 20 min e, após este período, transferi-los para um exsicador durante 20 min;
13. Pesar os filtros e calcular o sedimento total.

A determinação da (% m/m) do sedimento total foi dada pela Equação C.2:

$$S = \frac{(m5 - m4) - (m3 - m2)}{10 \times m1} \quad (C.2)$$

onde:

S - Sedimento total em % (m/m);

m1 - Massa da amostra em g;

m2 - Massa do filtro inferior antes da filtração em mg;

m3 - Massa do filtro inferior depois da filtração em mg;

m4 - Massa do filtro superior antes da filtração em mg;

m5 - Massa do filtro superior depois da filtração em mg.

Na Figura C.1 encontra-se uma imagem real do equipamento onde era efetuada a filtração a quente das misturas. Os resultados do sedimento total potencial e do sedimento total acelerado, bem como as pesagens efetuadas, para as misturas com fluxante misto 80GO:20AP, encontram-se nas Tabelas C.1 e C.2, respetivamente.



Figura C.1: Imagem do real do equipamento Total Sediment.

Tabela C.1: Sedimento total potencial para os fuelóleos com fluxante misto 80GO:20AP

Mistura	Envelhecimento potencial							
	m1 /g	m2/mg	m3/mg	m4/mg	m5/mg	S/(%m/m)	Média S	
M1	Ensaio 1	10,58	92,55	103,97	91,24	104,37	0,02	0,02
	Ensaio 2	10,51	93,33	104,75	92,00	105,85	0,02	
M2	Ensaio 1	10,43	87,88	95,18	92,31	101,87	0,02	0,03
	Ensaio 2	10,33	91,07	98,43	87,05	97,56	0,03	
M3	Ensaio 1	10,38	88,90	91,14	90,19	124,45	0,31	0,33
	Ensaio 2	10,44	89,08	98,62	95,09	141,98	0,36	
M4	Ensaio 1	10,75	92,86	95,32	92,59	139,86	0,42	0,40
	Ensaio 2	10,73	92,33	99,64	91,46	140,16	0,39	
M5	Ensaio 1	10,59	92,69	95,10	93,00	150,07	0,51	0,52
	Ensaio 2	10,62	92,70	105,62	94,04	163,40	0,53	

Tabela C.2: Sedimento total acelerado para os fuelóleos com fluxante misto 80GO:20AP

Mistura	Envelhecimento acelerado							
	m1 /g	m2/mg	m3/mg	m4/mg	m5/mg	S/(%m/m)	Média S	
M1	Ensaio 1	-	-	-	-	-	-	-
	Ensaio 2	-	-	-	-	-	-	
M2	Ensaio 1	10,53	95,96	115,82	90,11	455,80	3,28	Ensaio rejeitado
	Ensaio 2	10,42	90,16	144,37	89,81	232,00	0,84	
M3	Ensaio 1	10,48	93,90	109,98	95,29	388,71	2,64	Ensaio rejeitado
	Ensaio 2	10,41	86,63	98,14	88,10	265,86	1,60	
M4	Ensaio 1	10,70	92,46	97,31	96,63	152,12	0,50	0,50
	Ensaio 2	-	-	-	-	-	-	
M5	Ensaio 1	-	-	-	-	-	-	-
	Ensaio 2	-	-	-	-	-	-	

Uma vez que os ensaios do envelhecimento acelerado para as misturas (M1-M5) foram rejeitados, pois não cumpriram a repetibilidade exigida e que, a quantidade do resíduo de viscorredução era limitada, decidiu-se efetuar apenas o envelhecimento potencial nas amostras com fluxante misto 60GO:40AP (Tabela C.3).

Tabela C.3: Sedimento total potencial para os fuelóleos com fluxante misto 60GO:20AP

Mistura	Envelhecimento potencial							
	m1 /g	m2/mg	m3/mg	m4/mg	m5/mg	S/(%m/m)	Média S	
M6	Ensaio 1	10,60	92,84	103,07	93,86	105,18	0,01	0,01
	Ensaio 2	10,80	93,48	113,32	93,19	114,57	0,01	
M7	Ensaio 1	10,62	92,80	103,10	92,24	105,75	0,03	0,02
	Ensaio 2	10,74	92,65	115,71	91,54	116,34	0,01	
M8	Ensaio 1	10,71	93,50	101,14	93,10	103,48	0,03	0,03
	Ensaio 2	10,73	92,90	104,06	92,80	106,67	0,03	
M9	Ensaio 1	10,91	95,57	100,16	91,89	104,73	0,07	0,06
	Ensaio 2	10,80	94,06	104,56	91,77	107,43	0,05	

C.3 - Determinação do ponto de equivalência das misturas de resíduo de viscorredução e de fluxantes

Na Tabela C.4 apresentam-se os dados obtidos para a determinação do TEF do resíduo de viscorredução: as massas pesadas para o interior dos matrizes de 25 mL e as (% v/v) de tolueno e de *n*-heptano adicionadas em cada ensaio.

Tabela C.4: Dados para a determinação do TEF do resíduo de viscorredução

Massa RVB /g	(%, v/v) tolueno	(%, v/v) <i>n</i> -heptano	Presença de anel?	TEF
2,01	40	60	Sim	
1,98	50	50	Sim	
1,99	60	40	Sim	
2,00	62	3,8	Sim	67
2,01	64	36	Sim	
1,96	66	34	Sim	
2,00	68	32	Não	

Na Tabela C.5 estão representados os dados obtidos para a determinação do ponto de equivalência do tolueno para os fuelóleos com fluxante misto 80GO:20AP e na Tabela C.6 para a determinação do TEF dos fuelóleos com fluxante misto 60GO:40AP.

Tabela C.5: Dados para a determinação do TEF fuelóleos com fluxante misto 80GO:20AP

Mistura	Massa amostra /g	(%, v/v) tolueno	(%, v/v) n-heptano	Presença de anel?	TEF
M1	2,02	40	60	Sim	69
	2,00	50	50	Sim	
	2,05	60	40	Sim	
	2,03	68	32	Sim	
	2,02	70	30	Não	
M2	2,01	40	60	Sim	71
	1,96	50	50	Sim	
	2,02	60	40	Sim	
	1,97	70	30	Sim	
	1,98	72	28	Não	
M3	2,04	40	60	Sim	75
	2,00	50	50	Sim	
	1,98	60	60	Sim	
	2,02	70	30	Sim	
	2,03	72	28	Sim	
	1,98	74	26	Sim	
	2,01	76	24	Não	
M4	2,02	40	60	Sim	79
	1,98	50	50	Sim	
	1,96	60	40	Sim	
	2,01	66	34	Sim	
	2,02	70	30	Sim	
	2,01	74	26	Sim	
	1,99	78	22	Sim	
	2,00	80	20	Não	
M5	1,97	40	60	Sim	81
	2,03	50	50	Sim	
	1,96	60	40	Sim	
	2,01	70	30	Sim	
	2,00	80	20	Sim	

Tabela C.6: Dados para a determinação do TEF fuelóleos com fluxante misto 60GO:40AP

Mistura	Massa amostra /g	(%, v/v) tolueno	(%, v/v) n-heptano	Presença de anel?	TEF
M6	2,05	40	60	Sim	69
	2,04	50	50	Sim	
	2,02	60	40	Sim	
	1,96	68	32	Sim	
	2,04	70	30	Sim	
M7	1,98	40	60	Sim	71
	1,95	50	50	Sim	
	1,97	60	40	Sim	
	1,98	62	38	Sim	
	2,00	64	36	Sim	
	1,96	70	30	Sim	
	2,00	72	28	Não	
M8	1,95	40	60	Sim	73
	2,03	50	50	Sim	
	2,00	60	40	Sim	
	2,01	70	30	Sim	
	1,97	72	28	Sim	
M9	2,03	74	26	Não	79
	2,01	40	60	Sim	
	1,96	50	50	Sim	
	1,98	60	40	Sim	
	2,04	70	30	Sim	
	1,99	78	28	Sim	
2,00	80	20	Não		

Apêndice D - Teste da Mancha

De seguida são apresentados os dados relativos ao ensaio do teste da mancha. Na Tabela D.1 o fluxante adicionado foi o hexadecano e na Tabela D.2 o fluxante foi gasóleo dessulfurado. O tempo de aquecimento das amostras foi uma das variáveis a estudar: umas amostras eram colocadas num banho térmico a 100 °C durante 15 min e outras durante 75 min.

Tabela D.1: Teste da mancha em que o fluxante adicionado foi o hexadecano

HD / mL	Resultado mancha	Tempo / min
0,0	1	15
2,5	1	
5,0	1	
7,5	1	
0	1	75
2,5	1	
5,0	1	
7,5	1	

Tabela D.2: Teste da mancha em que o fluxante adicionado foi o gasóleo dessulfurado

GO / mL	Resultado mancha	Tempo / min
2,5	1	15
5,0	1	
7,5	1	
10	1	
2,5	1	75
5,0	1	
7,5	1	
10	1	

Decidiu-se, posteriormente, realizar misturas de resíduo de viscorredução, gasóleo dessulfurado e hexadecano (Tabela D.3). Todavia, nenhuma das amostras foi aquecida durante 75 min a 100 °C uma vez que o tempo de aquecimento não influenciou o resultado do teste da mancha dos ensaios anteriormente realizados.

Tabela D.3: Ensaio realizado com misturas dos dois fluxantes

HD/ mL	GO / mL	Resultado mancha
4		1
6	2	1
8		4
10		5
4		1
6	4	1
8		4
10		5
4		1
6	6	1
8		3
10		5
4		1
6	8	3
8		4

Após a remoção dos papéis de filtro da estufa, procedia-se à inspeção das manchas e, de acordo com a norma ASTM D4740 estas eram classificadas de 1 a 5. Na Figura D.1 encontra-se uma amostra com uma classificação igual a 5, dado que, é observável a formação do anel de asfaltenas na mancha.

Contrariamente, a Figura D.2 corresponde a uma amostra de fuelóleo com classificação igual 1 pois, não é visível a formação do anel de asfaltenas, logo, não ocorreu a sua precipitação.

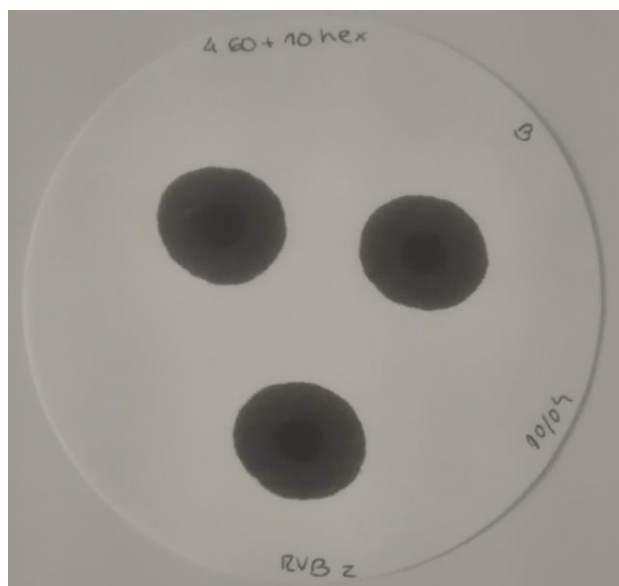


Figura D.1: Teste da mancha com classificação igual a 5.



Figura D.2: Teste da mancha com classificação igual a 1.

Apêndice E - Fuelóleo com fluxante misto GO e AP

Na Tabela E.1 encontra-se a massa de resíduo de viscorredução e os volumes de fluxantes necessários em cada etapa. O resultado dos fluxantes é apresentado em volume uma vez que se trata de líquidos. Desta forma, determinava-se a massa dos fluxantes e recorrendo à massa volúmica de cada um, convertia-se o valor da massa em mililitros. As quantidades não foram sempre as mesmas porque a quantidade de resíduo de viscorredução disponível era limitada, todavia, as proporções dos fluxantes, foram sempre mantidas em cada ensaio.

Tabela E.1: Quantidade necessária para preparar cada fuelóleo

Mistura	Quantidade		
	RVB / g	GO / mL	AP / mL
M1	180	56	14
M2	300	188	45
M3	224	195	47
M4	216	220	53
M5	207	238	57
M6	150	71	45
M7	125	88	57
M8	72	55	28
M9	68	58	37

Apêndice F - Caracterização das misturas de fluxantes

De modo a determinar o BMCI dos fluxantes, mistura de gasóleo dessulfurado e aromáticos pesados, foi necessário, primeiramente, proceder-se à sua caracterização determinado parâmetros como a massa volúmica, densidade, temperatura média de ebulição e índice de hidrogénio aromático.

Assim sendo, prepararam-se 5 misturas de fluxantes (Figura F.1).



Figura F.1: Imagem das 5 misturas de fluxantes preparadas.

Após a preparação das misturas determinou-se os parâmetros mencionados anteriormente (Tabela F.1) e de seguida, recorre-se à técnica de ^1H RMN, o índice de hidrogénio aromático, para efetuar a curva de calibração do BMCI em função do conteúdo de hidrogénio aromático.

Tabela F.1: Parâmetros determinados para o cálculo do BMCI para as misturas de fluxantes

Mistura	$mv_{15^\circ\text{C}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$d_{60/60}$	$T_{10} \% / ^\circ\text{C}$	$T_{30} \% / ^\circ\text{C}$	$T_{50} \% / ^\circ\text{C}$	$T_{70} \% / ^\circ\text{C}$	$T_{90} \% / ^\circ\text{C}$	ABP / K	BMCI
F1	845,2	0,8458	245,1	265,4	284,0	308,0	342,7	562,19	30,37
F2	854,3	0,8549	185,6	219,0	267,9	296,6	226,9	512,35	43,10
F3	864,0	0,8647	169,5	178,5	202,0	272,2	321,9	501,97	49,71
F4	873,6	0,8742	169,8	174,0	179,6	199,9	296,0	477,01	59,28
F5	884,5	0,8851	167,0	-	170,0	-	191,0	449,15	70,77

Tabela F.2: Índice de hidrogénio aromático e não aromático determinado para cada mistura

Mistura	GO / (% m/m)	AP / (% m/m)	Hidrogénio aromático	Hidrogénio não aromático	% H (ar)	% H (n-ar)
F1	100	0	1,01	46,99	2,10	97,90
F2	75	25	0,98	16,02	5,76	94,24
F3	50	50	1,01	6,99	12,63	87,38
F4	25	75	1,08	4,92	18,00	82,00
F5	0	100	1,12	2,88	28,00	72,00

Apêndice G - Determinação do TEF do resíduo de viscorredução diário

Na tabela G.1 encontram-se o TEF e o ISI determinado para cada resíduo de viscorredução (sem adição de fluxantes). Cada resíduo de viscorredução corresponde a um dia diferente e, só foi possível determinar estes parâmetros para o mês de abril e para o mês de maio. Na Figura G.1 encontra-se os papéis de filtro com as manchas realizada de um determinado ensaio.

Tabela G.1: TEF e ISI determinado para cada resíduo de viscorredução

Mês	TEF	ISI	Nome	Dia
Abril	59	1,76	RVB_1	1
	63	1,74	RVB_2	2
	59	1,80	RVB_3	3
	61	1,84	RVB_4	4
Maio	61	1,76	RVB_5	5
	67	1,73	RVB_6	6
	61	1,70	RVB_7	7
	61	1,74	RVB_8	8
	61	1,78	RVB_9	9
	59	1,80	RVB_10	10
	67	1,75	RVB_11	11
	61	1,75	RVB_12	12
	61	1,74	RVB_13	13
	61	1,73	RVB_14	14
	59	1,77	RVB_15	15
	65	1,75	RVB_16	16
	61	1,74	RVB_17	17

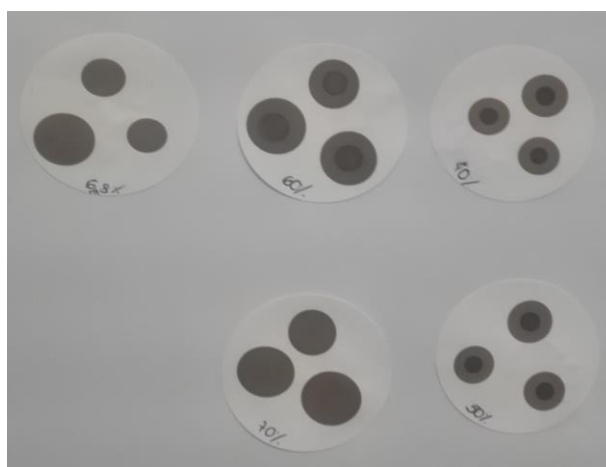


Figura G.1: Manchas de RVB para um determinado ensaio do TEF.

