

ANÁLISE CROMATOGRAFICA DE AMOSTRAS DE PETRÓLEOS ALAGOANOS

Tatiana G. Doria¹

Yuri O. Melo²

Julian B. Castiblanco³

Jhonattas C. Carregosa⁴

Alberto Wisniewski⁵

Dheiver F. Santos⁶

Engenharia de Petróleo



ISSN IMPRESSO 1980-1777

ISSN ELETRÔNICO 2316-3135

RESUMO

A análise cromatográfica das amostras de óleo da bacia de Sergipe - Alagoas dos campos de Pilar e Tabuleiro dos Martins foi realizada com o objetivo de obter características de cada amostra, exemplo a composição presente em cada óleo, a fim de demonstrar quantitativamente os componentes presentes em cada uma das amostras. Estas análises foram realizadas, utilizando técnicas cromatográficas gasosas com detector de ionização de chama (GC - FID) e metodologia de fracionamento SARA, onde obtivemos como resultado a composição de cada amostra para observar compostos majoritários e minoritários por meio destas metodologias. A metodologia de fracionamento SARA, teve como resultado a porcentagem dos compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos de cada amostra. Este trabalho tem como objetivo informar sobre a importância da análise cromatográfica na indústria de petróleo e química, a partir das técnicas e interpretações feitas por meio dos resultados obtidos. Que visa a obtenção de operações eficiente dos processos industriais, com a finalidade de evitar a precipitação de precipitações que causam corrosão severa e entupimento de equipamento, levando a danos operacionais, bem como precipitação indesejada de asfaltenos que podem ser calculados a partir dos dados aplicados para identificar o índice coloidal.

PALAVRAS-CHAVE

Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID). Fracionamento SARA. Caracterizações de Amostras de Petróleo.

ABSTRACT

The chromatographic analysis of Alagoas oil samples from the Sergipe - Alagoas basin of the Pilar and Tabuleiro dos Martins fields was performed with the purpose of obtaining characteristics of each sample, in order to quantitatively demonstrate the components that are present in each of the samples. These analyzes were performed using gas chromatographic techniques with flame ionization detector (GC - FID) and SARA fractionation methodology, where we obtained as a result the composition of each sample to observe compounds in majority and minority of the GC - FID technique and Through of the SARA fractionation methodology, the percentage of saturated acids, aromatics, resins and asphaltenes of each sample was obtained. This work aims to inform about the importance of chromatographic analysis in the petroleum and chemical industry, reporting a theoretical basis of the techniques and to demonstrate the interpretations made through the results obtained for the efficient operation of industrial processes, that aim to avoid the precipitation of salts that cause severe corrosion and equipment clogging leading to operational damage as well as unwanted precipitation of asphaltenes that can be calculated from the data applied to identify the colloidal index.

KEYWORDS

Gas Chromatographic Techniques With Flame Ionization Detector (GC - FID). SARA Fractionation Methodology. Characterization of Petroleum Samples.

1 INTRODUÇÃO

A análise da composição química de petróleo de Alagoas, por meio da cromatografia, é fundamental para auxiliar a traçar estratégias de exploração e produção de óleo e gás do estado. Bem como compor um banco de dados de valores de saturados e aromáticos, por exemplo. A cromatografia gasosa é uma técnica avançada de análises qualitativa e quantitativa dos componentes básicos de substâncias químicas. Essa técnica apresenta características como: rapidez, alto poder de separação e resolução, alta sensibilidade e exige pequenas quantidades de amostras. A cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID - Gas Chromatography – Flame Ionization Detector) e o fracionamento SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), são procedimentos populares utilizados na análise das amostras de petróleo (ASHOORI *et al.*, 2017).

As diferentes técnicas de caracterizações de amostras de petróleos são fundamentais para as indústrias químicas e petrolíferas. Os Wang e outros autores (2000) em seu trabalho utilizaram a técnica de cromatográfica gasosa com detector de ionização por chama (GC – FID) para caracterizar uma fonte de identificação de um óleo derramado desconhecido, as identificações foram realizadas por meio de comparações de impressões químicas de alifáticos, aromáticos, biomarcadores e frações to-

tais de hidrocarbonetos de petróleo que, com as interpretações de dados, os autores concluíram que o óleo derramado era combustível diesel.

O trabalho de Saari e outros autores (2010) também utilizou a técnica GC-FID para avaliar impactos de configurações operacionais para determinação total de hidrocarbonetos, que avalia critérios qualitativos e quantitativos da técnica e propôs padrões preliminares ISO e CEN.

A metodologia de fracionamento SARA também é extensivamente aplicada na indústria petrolífera, a exemplo do trabalho proposto por Islam e outros autores (2013) que realizaram a comparação de um óleo naturalmente resistido e um óleo artificialmente foto-degradado. Esta metodologia também foi utilizada por Klein e outros autores (2006), que apresentaram em seu trabalho o uso desta técnica para determinar o efeito matriz em análises de petróleos brutos por EIT FT-ICR (Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry). Além de ser empregada por Reyes-Gonzalez e outros autores (2016) para estimar a composição SARA de óleos brutos pelo ponto de bolha e dados de pressão, onde a estimativa foi feita por meio de 341 amostras de óleos diferentes coletadas.

Esta pesquisa tem o objetivo de utilizar as técnicas de cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID) e a metodologia de fracionamento SARA aprimorada para analisar amostras de petróleos alagoanos, a fim de relatar a funcionalidade das técnicas na obtenção de resultados como os compostos majoritários, minoritários e os compostos comuns, além, de relatar a importância da caracterização de amostras de petróleo nas indústrias química e petrolífera.

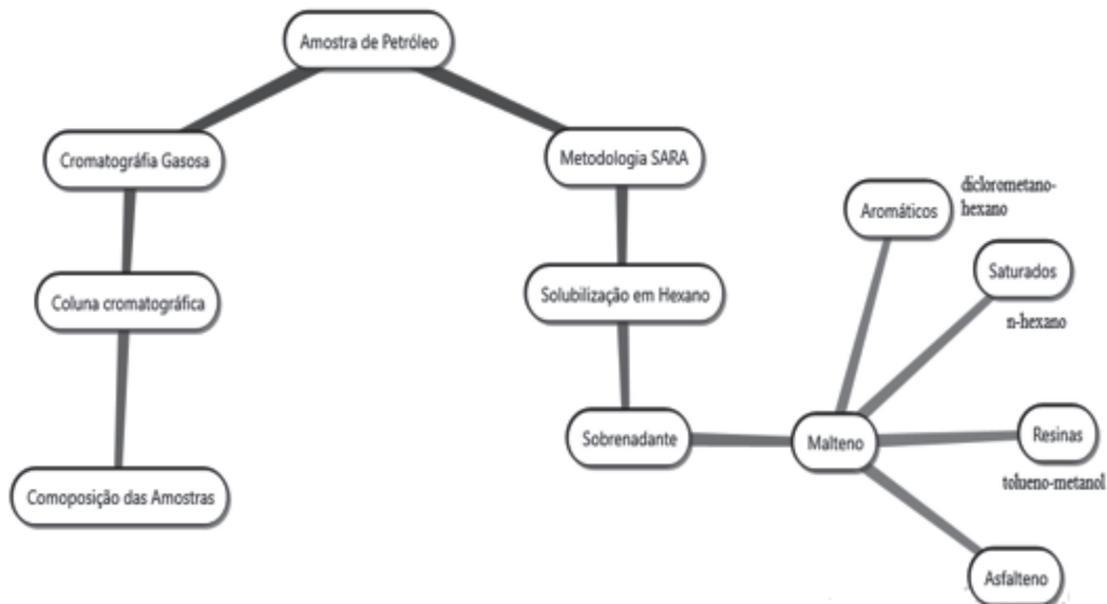
2 METODOLOGIA

Neste trabalho foram realizadas análises cromatográficas de amostras de petróleo de poços localizados na bacia de Sergipe – Alagoas, dos campos de Pilar e Tabuleiro dos Martins. Teve como objetivo obter resultados que demonstrem os compostos majoritários das amostras, a relação da composição e sua estrutura com as características gerais das amostras analisadas. As análises foram obtidas por meio da Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID) e pelo Fracionamento SARA aprimorada.

A técnica foi aplicada em um cromatógrafo (LECO/Agilent 7890^a) combinado com um forno secundário e modelador de duplo estágio. A aquisição e o processamento de dados foram obtidos por meio do *Software* Chroma TOF. As amostras foram analisadas a partir de um tratamento em uma parcela de 50mg das amostras com solubilização em 1mL THF (Tetraidrofurano).

As análises das amostras foram realizadas por meio de um pré-tratamento, com 50mg das amostras e a adição de 1mL de THF. E em seguida foram adicionadas na coluna cromatográfica. A análise durou cerca de 2 horas e 40 minutos. Houve uma interferência na análise por ruídos presentes na coluna, o que resultou numa correção dos picos a partir de uma integração feita pelo software.

Figura 1 – Fluxograma das etapas dos processos de análise das amostras de petróleo da bacia Sergipe – Alagoas



Fonte: Autores (2018).

2.1 CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA (GC-FID)

A coluna cromatográfica é composta por uma fase estacionária e uma fase móvel (gás de arraste). A fase estacionária reside dentro da coluna e a fase móvel sobre a fase estacionária. A coluna utilizada para análise foi submetida a uma rampa de temperatura de condição no forno primário com temperatura de 40 °C – 260 °C e o forno secundário com temperatura de 60 °C – 280 °C. As temperaturas dos fornos estão relacionadas com os compostos que serão analisados. As temperaturas menores são para os compostos mais voláteis enquanto as temperaturas maiores para os compostos menos voláteis (SILVA, 2015).

2.2 METODOLOGIA DE FRACIONAMENTO SARA APRIMORADA

A metodologia SARA aprimorada é resultante de técnicas que necessitam uma separação de compostos, como pré-tratamento para análise SARA (SILVA, 2016). Iniciou-se a técnica com uma extração do malteno das amostras a partir da solubilização de 20 mL de n-heptano (99% de concentração) em 1 g da amostra. Tais misturas obtidas foram levadas para centrifuga com força de rotação igual a 1030 g por um tempo de cinco minutos. Após os cinco minutos foi retirado o sobrenadante das

amostras, cerca de 90% do volume inicial e o restante foi levado novamente para adição de 20 mL de n-heptano. E em seguida para centrifuga, este processo foi efetuado quatro vezes nas amostras.

A extração final do malteno se deu pela retirada do solvente do volume final do sobrenadante das amostras. Essa extração foi realizada por meio de um roto evaporador por um tempo de 30 a 40 minutos, numa faixa de temperatura entre 0 °C e 80 °C. As condições são dependentes da qualidade do óleo analisado. A adição do sobrenadante no roto evaporador teve como finalidade a remoção do solvente, ou seja, o n-hexano. Após está etapa restou apenas os compostos que serão quantizados a partir da passagem pela coluna empacotada com a sílica mais os solventes. Foram obtidos valores finais de malteno de 188,42 g para a amostra do Tabuleiro e 185 g para a amostra de Pilar. Após o processo do roto evaporador, os malteno das amostras passaram por uma purgação com nitrogênio para remoção do solvente que ainda restou.

A partir dos resultados obtidos do pré-tratamento das amostras foi possível fazer a análise pela metodologia do fracionamento SARA aprimorada. O preparo da coluna de análise foi realizado pelo empacotamento da sílica para segurar a fase estacionária, com a sílica empacotada em n-heptano. Por meio dessa coluna houve a retirada dos compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos a partir do malteno solubilizado em determinados solventes adicionados na coluna empacotada com sílica.

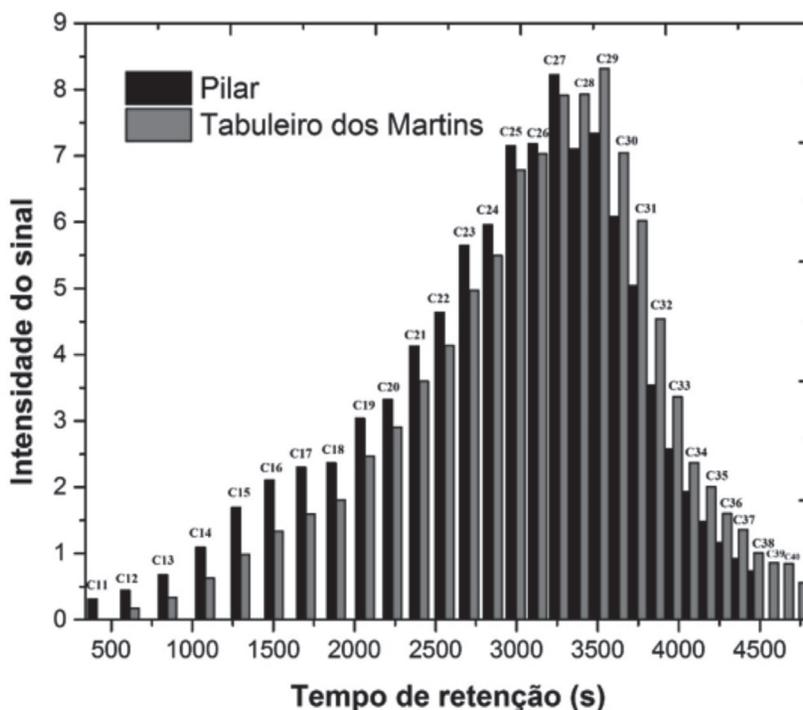
A retirada dos compostos saturados da amostra foi realizada por meio da adição do malteno com n-hexano na proporção 1 para 1. Para os compostos aromáticos foi efetuada uma adição de diclorometano-hexano em uma proporção de 7 para 3. Ademais, para a retirada das resinas adicionou-se tolueno-metanol na proporção de 1 para 1. Após a retirada dos compostos saturados, aromáticos e resinas, houve a contagem representativa de massa em relação a massa inicial analisada e o restante representa a parcela de asfalteno.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As técnicas mencionadas anteriormente foram utilizadas para obter resultados que satisfazem as características das amostras de petróleo. A caracterização foi efetuada por meio dos componentes majoritários, os componentes comuns e pelos dados percentuais dos componentes aromáticos, saturados, resinas e asfaltenos.

A partir da cromatografia gasosa com detector de ionização por chama obteve-se como resultado os compostos orgânicos saturados e por eles é possível visualizar os compostos majoritários, minoritários bem como os componentes comuns nas amostras representados por picos. A cromatografia gasosa também analisa uma faixa de compostos voláteis, mas decorrente do armazenamento das amostras e de sua obtenção, não foram possíveis de serem analisados. Logo, a análise foi obtida em uma faixa dos compostos com resultados acima de C11 e abaixo de C41 para as amostras.

Figura 2 – Espectro Cromatográfico GC-FID dos campos de Pilar e de Tabuleiro dos Martins



Fonte: Autores.

De acordo com a Figura 1, os componentes presentes na amostra de Pilar estão entre de C11 e C38 e para a amostra do Tabuleiro dos Martins estão entre de C12 e C41. Os picos apresentados na imagem representam um composto diferente, os compostos majoritários da amostra estão relacionados com a área que representam. A área dos componentes é dada em porcentagem e temos os componentes majoritários numa variação de 4,1296 % a 8,2225%, representados por C21 e C27 respectivamente na amostra de Pilar. Em relação a amostra do Tabuleiro dos Martins apresentam entre 4,1378% e 8,3139%, representados por C22 e C29 respectivamente.

Por meio dos componentes majoritários tem-se uma relação entre eles e as características gerais das amostras de petróleo. De acordo com Azevedo e outros autores (2009) as parafinas são demonstradas predominantemente em óleos com baixa massa molecular que apareceram entre n-C10 e n-C40. Portanto, foi observado o comportamento das amostras e ambas apresentam uma predominância para parafinas, já que elas estão numa faixa de C11 a C37 para Pilar e C12 a C41 para Tabuleiro dos Martins.

Notou-se que a amostra de Pilar possui componentes mais significantes entre C11 e C27 em relação a amostra do Tabuleiro e que a amostra do Tabuleiro dos Martins em relação a amostra de Pilar apresenta os componentes mais significantes entre C29 e C41, é possível afirmar que a amostra de Pilar é mais leve que a amostra do Tabuleiro já que apresenta mais componentes leves e que amostra do Tabuleiro dos Martins é um óleo mais pesado uma vez que, quanto maior a composição de carbono no óleo, mais denso se torna o óleo.

A partir da análise pela metodologia de fracionamento SARA aprimorada, tivemos como resultados quantitativos dos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos e polares das amostras representados pela tabela abaixo.

Tabela 1 – Resultado da metodologia de fracionamento SARA aprimorada para amostra do campo de Pilar

Fração	Pilar		Tabuleiro dos Martins	
	Valor Médio (%)	Desvio Padrão	Valor Médio (%)	Desvio Padrão
Saturados	63,1	4,2	65,9	5,7
Aromáticos	12,1	2,3	10,9	2,0
Resinas	6,2	2,3	7,6	2,3
Polares	6,5	3,2	1,65	0,6
Asfaltenos	1,01	0,1	1,26	0,1
Recuperação Total	88,9%		87,3 %	

Fonte: Autores.

Tanto na indústria química quanto na indústria do petróleo, a precipitação de asfalteno e o surgimento de hidratos nas unidades operacionais são grandes barreiras para uma otimização da produção. O conhecimento qualitativos e quantitativos desses componentes nas unidades industriais se tornam um grande aliado nas tomadas de medidas a fim de aumentar a eficiência dos processos, tais como, transporte, produção ou armazenamento.

Tanto a cromatografia gasosa com detector de ionização por chamas quanto o fracionamento SARA aprimorada são técnicas de extrema significância nesses requisitos, pois por meio delas é possível obter resultados qualitativos e quantitativos dos compostos que possam resultar na diminuição da eficiência dos processos industriais, além de servirem como *input* de *software* atuais que analisam de forma computacional o surgimento de hidratos e a precipitação de asfalteno, decorrente de uma simulação numérica.

Os valores obtidos pelo fracionamento SARA são empregados em métodos práticos como o índice de estabilidade coloidal (CII), que é considerado uma análise preliminar de triagem para problemas com deposição de asfaltenos. Por meio dos valores obtidos tem-se que os valores inferiores a 0,7 caracterizam em um óleo estáveis e se os valores de CII forem superiores que 0,9 são considerados como instáveis. O índice de estabilidade coloidal (CII) é determinado pela equação abaixo (ASHOORI *et al.*, 2017):

$$CII = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Aromáticos} + \text{Resinas}} \quad (1)$$

Por meio da equação 1 foi possível obter como resultado o índice de estabilidade coloidal (CII) das amostras de petróleo dos campos de Pilar e Tabuleiro dos Martins, os valores de 4,1092 e 3,6302 respectivamente. De acordo com valores ob-

tidos de CII ambas as amostras se enquadram em óleos instáveis para deposição de asfaltenos, tais resultados de CII também são utilizados para realizar correlações com os dados obtidos da análise SARA, a exemplo dos valores das resinas, visto que resinas possuem constituintes polares e pelo ponto de vista coloidal as moléculas de asfaltenos associadas são consideradas que é cercada e dispersa no óleo pelas resinas. Um incremento do valor da resina pode ser levado a uma diminuição no CII, pois as moléculas de resinas estabilizam as moléculas de asfaltenos que evita qualquer agregação de asfaltenos (ASHOORI *et al.*, 2017).

4 CONCLUSÕES

Os resultados das análises das amostras de petróleo da bacia Sergipe - Alagoas dos campos de Pilar e Tabuleiro dos Martins, a partir das técnicas de Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID) e pelo Fracionamento SARA, que foram utilizadas nesta pesquisa, reforçam a importância e a necessidade de fazer tais caracterizações a fim de obter a representação dos compostos presentes nas amostras e a relação desses na caracterização geral. Por meio das análises realizadas obteve-se o resultado de que a amostra de pilar é mais leve que a amostra do Tabuleiro dos Martins devido a presença dos compostos majoritários entre C11 e C27, enquanto a amostra do Tabuleiro dos Martins é mais pesada por ter os compostos majoritários entre C27 e C41. Em virtude das grandes reservas de óleo pesado no Brasil é necessário produzir por efeitos químicos, físicos ou biológicos, o que aumenta a eficiência de drenagem, pois esse tipo de óleo apresenta grandes viscosidades e altas taxas de impurezas que ocasionam grande corrosão e dificuldade de escoamento. Assim, as caracterizações das amostras são válidas porque por meio delas é possível traçar estratégias de exploração e produção, além da criação de bancos de dados para avaliações futuras para planejamento de medidas de recuperação de óleo. Ademais, proporciona uma alta eficiência na aplicação de métodos artificiais de elevação.

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, Débora; SILVA, Tais; SILVA, Daniel. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asphalténicas. **Química Nova**, v.32, n.7, p.1770-1776, 2009.

ASHOORI, Siavash *et al.* The relationship between SARA fractions and crude oil stability. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.26, n.1, p.209-213, 2017.

ISLAM, Ananna *et al.* The comparison of naturally weathered oil artificially photo-degraded oil at the molecular level by a combination of SARA fractionation and FT-ICR MS. **Journal of Hazardous Materials**, v.263, p.404-411, 2013.

KLEIN, Geoffrey *et al.* Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes (SARA) Fractionation to determine Matrix effects in crude oil analysis by electrospray

ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy e Fuels**, v.20, n.2, p.668-672, 2006.

REYES, Gonzales *et al.* Estimation of the SARA composition of crude oils from bubblepoint pressure data. **Energy e Fuels**, v.30, n.9, p.6913-6922, 2016.

SAARI, Eija *et al.* Evaluating the impact of GC operating settings on GC-FID performance for total petroleum hydrocarbon (TPH) determination. **Microchemical Journal**, v.94, n.1, p.73-78, 2010.

SILVA, Schnaider Shayane. **Avaliação da metodologia de classificação SARA de óleos brutos e estudo da redução de escala**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.

WANG, Zhendi *et al.* Characterization and Source identification of an unknown spilled oil using fingerprinting techniques by GC-MS and GC-FID. **Lcg**, v.18, n.10, p.1058-1067, 2000.

Data do recebimento: 15 de Julho de 2018

Data da avaliação: 25 de Julho de 2018

Data de aceite: 3 de Agosto de 2018

1 Engenharia de Petróleo, Centro Universitário Tiradentes – UNIT- Alagoas. E-mail: tatiana.doria@outlook.com

2 Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe – UFS-Sergipe. E-mail:ymx13@outlook.com

3 Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe – UFS-Sergipe. E-mail:julianbc@outlook.com

4 Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe – UFS-Sergipe. E-mail:jhonattas.carregosa@live.com

5 Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe – UFS-Sergipe. E-mail:albertowj@ufs.br

6 Engenharia de Petróleo, Centro Universitário Tiradentes – UNIT-Alagoas. Email: dheiver.francisco@souunit.com.br

