

CAPÍTULO 11

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA PRESSÃO DE VAPOR DE PETRÓLEO: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Thallyta Fogaça

Universidade Federal da Bahia (UFBA),
Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG),
Salvador, Bahia, Brasil

Vanessa Piroupo Melchior

Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG),
Salvador, Bahia, Brasil

Rodrigo Santana

Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG),
Salvador, Bahia, Brasil

Alana Almeida da Costa

Universidade Federal da Bahia (UFBA),
Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG),
Salvador, Bahia, Brasil

Rui Lima

Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG),
Salvador, Bahia, Brasil

ABSTRACT: A pressão de vapor é uma propriedade termodinâmica essencial na indústria de petróleo e gás, influenciando diretamente o armazenamento, transporte e processamento desses fluidos. Esse parâmetro está diretamente relacionado à temperatura e à composição química da mistura, sendo crucial para o equilíbrio de fases dos hidrocarbonetos. Alterações nas condições termodinâmicas podem induzir a vaporização de componentes voláteis,

resultando na liberação de gás dissolvido e no fenômeno de encolhimento do petróleo, o que pode impactar a estabilidade das operações e comprometer a eficiência dos processos industriais. Neste estudo, a determinação experimental da pressão de vapor de amostras de petróleo foi realizada em diferentes temperaturas, com o objetivo de caracterizar o comportamento de volatilização do fluido. O experimento foi conduzido em um gasômetro, onde a amostra foi submetida a condições controladas de temperatura, enquanto a pressão de equilíbrio do vapor foi registrada com precisão. Os dados obtidos permitiram a construção de curvas de pressão de vapor, evidenciando a relação entre temperatura e volatilização dos componentes do petróleo. Os resultados fornecem informações quantitativas importantes para a previsão de perdas por evaporação e para a otimização das condições de armazenamento e manuseio do petróleo e seus derivados. Além disso, o entendimento da pressão de vapor auxilia no desenvolvimento de estratégias para mitigar emissões de hidrocarbonetos voláteis, contribuindo para a eficiência operacional e para a redução de impactos ambientais na indústria petrolífera.

PALAVRAS-CHAVE: Pressão de vapor verdadeira, equilíbrio de fases, flash, petróleo, estudo experimental.

INTRODUÇÃO

A medição precisa da pressão de vapor é fundamental para garantir a segurança e a eficiência no transporte de petróleo bruto, especialmente quando este é transportado através de oleodutos. Esses sistemas desempenham um papel essencial na movimentação do petróleo das áreas de extração até os centros de processamento e distribuição, sendo vitais para a cadeia de abastecimento global. O controle da volatilidade do petróleo durante o transporte minimiza riscos, como danos às instalações e perda de integridade do sistema. Por isso, os operadores de oleodutos determinam a pressão de vapor verdadeira (PVV) do petróleo antes de seu transporte, a fim de evitar problemas como cavitação e aumento de vapor no meio de transporte. A pressão de vapor é um parâmetro chave, pois controla a volatilidade do petróleo, prevenindo perdas e danos durante variações de temperatura e exposição solar (Pichler & Hense, 2012).

A pressão de vapor corresponde à pressão exercida pelas moléculas de uma substância no estado gasoso quando estão em equilíbrio com sua fase líquida. Essa pressão reflete a tendência do líquido em evaporar, isto é, a facilidade com que as moléculas se desprendem para a fase gasosa. A temperatura influencia diretamente essa pressão, tornando-a um indicador crucial da volatilidade do líquido. A pressão de vapor do petróleo bruto pode variar significativamente conforme a composição dos compostos leves, como metano, etano e propano, que possuem pressões de vapor mais altas. Consequentemente, quanto maior a concentração desses compostos, maior será a pressão de vapor, especialmente em temperaturas elevadas (Pichler & Hense, 2012).

No transporte de petróleo, o conceito de fator de encolhimento é particularmente relevante. Durante o escoamento nos oleodutos, ocorrem variações volumétricas devido à evaporação dos componentes mais leves, bem como a mudanças de temperatura e pressão. Essas alterações impactam diretamente o volume de petróleo entregue ao destino final. Esse fenômeno é observado principalmente devido à diminuição da pressão de vapor ao longo do transporte, o que pode resultar na liberação de gases dissolvidos no petróleo bruto. Além disso, as variações térmicas afetam a densidade e o volume do fluido, exigindo correções volumétricas para garantir a precisão da medição. Essas correções são especialmente críticas em transferências de custódia, onde discrepâncias no volume entregue podem resultar em perdas financeiras para fornecedores e clientes.

A variação volumétrica também afeta medições em tanques de armazenamento, que frequentemente utilizam medidores de trena de profundidade. Nessas situações, a diferença de volume pode gerar discrepâncias nas medições, exigindo ajustes para garantir um controle mais preciso. Além das implicações logísticas, esse fenômeno possui consequências econômicas, uma vez que pode alterar o valor monetário das transações, resultando em discrepâncias contratuais e prejuízos financeiros.

Em relação ao petróleo bruto de cabeça de poço, a remoção de gás é essencial para atender às especificações de oleodutos, armazenamento e petroleiros. O excesso de gás pode ser separado ou queimado para regular a pressão de vapor, evitando danos ao sistema de transporte. O petróleo “vivo”, com maior concentração de gases voláteis, apresenta riscos adicionais devido ao aumento da pressão de vapor, demandando monitoramento e controle rigorosos para prevenir vazamentos. Já o petróleo “morto”, com menor concentração de voláteis, possui menor pressão de vapor e, consequentemente, apresenta riscos reduzidos durante o transporte.

A determinação da pressão de vapor do petróleo bruto é, portanto, uma análise crítica, pois reflete a tendência de evaporação do líquido a uma temperatura específica. Este estudo tem como objetivo avaliar o impacto das variações de temperatura sobre a pressão de vapor em amostras de petróleo bruto, fornecendo uma compreensão mais detalhada do comportamento do fluido e dos fatores que influenciam o processo de encolhimento. Para garantir a precisão e reproduzibilidade dos resultados, a análise segue os procedimentos padronizados pela ASTM D-6377, uma norma amplamente reconhecida para a medição de pressão de vapor em óleos brutos. De acordo com a ASTM D6377-03 (2003), as condições experimentais exigem uma faixa de temperatura de 5 a 80°C e uma relação vapor-líquido que varia de 4:1 a 0,02:1, assegurando que os resultados sejam consistentes e atendam aos rigorosos requisitos da indústria petrolífera.

O objetivo deste artigo é avaliar o impacto da variação de temperatura sobre a pressão de vapor do petróleo bruto, analisando como essas mudanças afetam a volatilidade e o fator de encolhimento com equipamentos mais precisos. O estudo segue os padrões estabelecidos pela ASTM D-6377 para analisar a relação entre a pressão de vapor do petróleo bruto e suas propriedades físico-químicas..

METODOLOGIA

Equipamentos e Materiais

- Garrafa de amostragem PVT: Para coleta de amostras.
- Cilindro de transferência: Para tratamento e desidratação da amostra.
- Balança semi-analítica: Para pesar a massa inicial e final do picnômetro.
- Densímetro digital: Equipamento para medir a densidade das amostras de petróleo.
- Picnômetro: Recipiente hermético para amostra de petróleo.
- Aparato Trap de vidro: Utilizado em caso de arraste do óleo através do gás.
- Banho termostatizado: Para controle de temperatura.
- Gasômetro: Câmara de medição de volume de gás.

Descrição da Amostra e Equipamentos

A amostra de petróleo foi obtida utilizando uma garrafa isobárica, conforme ilustrado na Figura 1, com o objetivo de garantir que a pressão e o volume permanecessem constantes durante o processo de coleta. Os pontos de amostragem foram previamente identificados e fornecidos pelas operadoras produtoras de petróleo. A amostra foi manipulada de forma adequada, assegurando a preservação de suas condições originais, sem exposição ao contato atmosférico, e preparada para os experimentos subsequentes.



Figura 1 – Amostragem de petróleo em estação coletora de petróleo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o preparo das medições de pressão de vapor na amostra coletada, foram utilizados equipamentos laboratoriais adequados, como um cilindro de transferência equipado com pistão flutuante. Nesse processo, a amostra retirada da garrafa de amostragem é cuidadosamente transferida para o cilindro, garantindo que a composição da amostra, a pressão e o volume permaneçam constantes durante a transferência. Logo após, o cilindro foi aquecido na estufa a uma temperatura de 120°C, mantendo a pressão constante, como representado na Figura 2. Em seguida, ocorreu a separação interna por gravidade. A água, ainda em emulsão, foi separada e adquirida em um béquer. A balança semi-analítica (Figura 3) foi utilizada para a pesagem precisa das amostras, e um

densímetro Anton Paar (Figura 4) foi empregado para a determinação da densidade das amostras, essencial para o cálculo do volume e para a obtenção do fator de encolhimento. Um gasômetro (DB Robinson, Canadá) foi utilizado para medir dados de pressão de vapor na faixa de 0,02 a 14,99 psi.



Figura 3: Cilindros de Transferência.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 3: Balança semi-analítica utilizada para a pesagem precisa das amostras de petróleo.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 4: Densímetro Anton Paar empregado para a determinação da densidade das amostras de petróleo, essencial para os cálculos do volume e fator de encolhimento.

Fonte: Elaborado pelo autor.

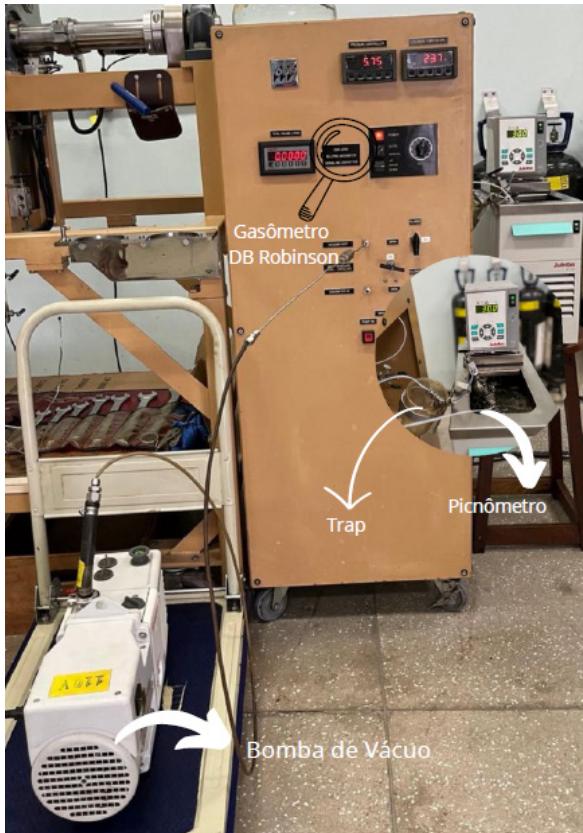


Figura 5 – Gasômetro DB Robinson.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma alíquota de óleo, na proporção de 4:1 ml, foi cuidadosamente carregada no picnômetro com o auxílio de uma bomba de deslocamento positivo, garantindo precisão na adição do fluido para as medições.

O sistema foi evacuado utilizando uma bomba de vácuo para remover qualquer gás residual, assegurando que apenas o fluido da amostra estivesse presente. O banho termostatizado foi aquecido gradualmente, ajustando-se à medida que a pressão lida no display se estabilizava, com a temperatura sendo alterada dentro do intervalo de 303,15 K a 333,15 K até atingir o equilíbrio térmico.

A válvula do picnômetro é aberta de forma controlada, permitindo a liberação dos gases dissolvidos, um fenômeno conhecido como “flashing”. Durante essa liberação, observa-se um aumento na pressão do sistema, sendo essa variação registrada como a pressão de vapor da amostra para a temperatura específica em questão. O procedimento é repetido para diferentes valores de temperatura, controlada pelo banho termostatizado, garantindo que, em cada ciclo, o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico antes de cada medição. Após a coleta dos dados, as informações são organizadas em uma tabela e, a partir delas, é gerado um gráfico de pressão de vapor versus temperatura para análise e interpretação dos resultados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das medições realizadas em uma única amostra de petróleo bruto, foi determinada a curva de pressão de vapor. Para esse cálculo, foram utilizados métodos de medição da massa utilizando um picnômetro, bem como a densidade da amostra a temperaturas específicas. A partir dos dados de massa e densidade, foi possível calcular o volume da amostra e, posteriormente, determinar a pressão de vapor correspondente.

A pressão de vapor de um líquido é a pressão exercida por seus vapores quando estão em equilíbrio dinâmico com o respectivo líquido, numa dada temperatura. Esta é dependente da temperatura e não depende do volume do líquido, como observado na Figura 5.

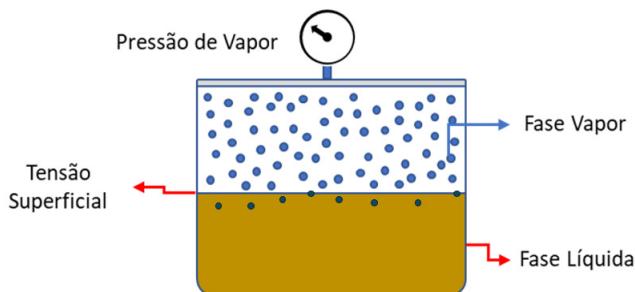


Figura 5 – Equilíbrio Líquido-Vapor.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A curva de pressão de vapor gerada revela como a pressão de vapor do petróleo bruto varia à medida que a temperatura aumenta. A pressão de vapor aumentou de forma consistente com o aumento da temperatura, comportamento esperado devido às propriedades termodinâmicas do petróleo, como mostrado no gráfico da Figura 6. Os dados obtidos no gráfico indicam que a regressão linear apresenta um valor de R^2 próximo de 1, o que significa que a linha de regressão se ajusta muito bem aos dados observados.

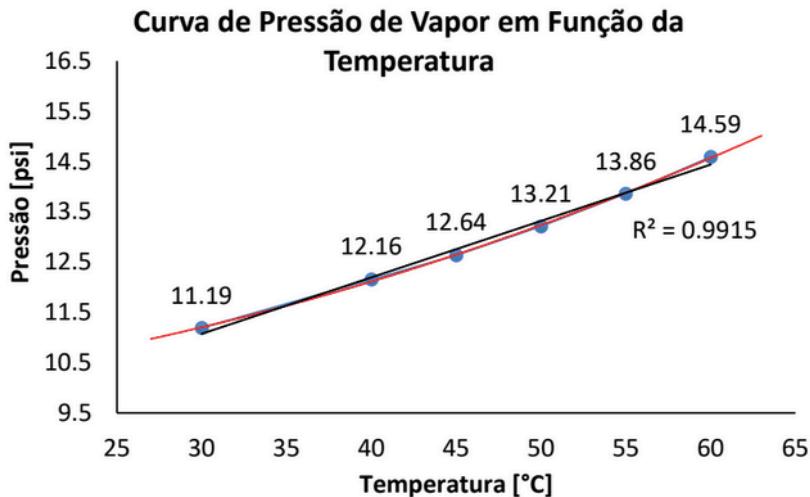


Figura 6 – Análise da amostra de óleo

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base na medição da massa e volume da amostra, foi possível calcular o fator de encolhimento do petróleo bruto. O fator de encolhimento descreve a mudança relativa no volume do petróleo quando exposto a variações na pressão de vapor. Esse fator é essencial para compreender a quantidade de volume que será perdido devido à liberação de voláteis durante o processo de transporte ou armazenamento.

Ao determinar a pressão de vapor, foi possível calcular o fator de encolhimento, considerando o volume inicial e o volume final da amostra sob condições específicas de pressão de vapor, conforme a Tabela 1. O valor obtido para o fator de encolhimento forneceu informações detalhadas sobre a quantidade de gás dissolvido na amostra e sua contribuição para a pressão de vapor.

Volume inicial da amostra (ml)	Volume após o "flash" (ml)	Densidade da amostra (g/cm³)	Fator de encolhimento (FE) (m³/m³)
25,954	25,613	0,8270	0,987

Tabela 1: Determinação do Fator de Encolhimento.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O fator de encolhimento é particularmente relevante para o transporte e armazenamento do petróleo bruto, pois ele fornece uma estimativa da quantidade de gasosos (voláteis) que podem ser liberados do petróleo sob determinadas condições de pressão e temperatura. Esse comportamento pode afetar diretamente o volume de petróleo disponível para transporte, além de impactar a capacidade de armazenamento e as operações de bombeamento.

Nos resultados obtidos, como observado na tabela 1, foi observado que o fator de encolhimento da amostra foi relativamente alto, indicando que uma significativa quantidade de gases dissolvidos poderia ser liberada sob condições específicas de pressão. Este é um dado relevante para a indústria de petróleo, pois pode ser utilizado para projetar sistemas de transporte e armazenamento mais eficientes, minimizando perdas de produto e garantindo a segurança durante o processo.

Embora a medição da pressão de vapor tenha sido realizada com base em uma amostra única, a precisão dos resultados depende fortemente da exatidão das medições de massa e densidade. A utilização do picnômetro para determinar a massa foi fundamental, pois qualquer erro nesta medição poderia impactar significativamente os cálculos do volume e, consequentemente, da pressão de vapor e do fator de encolhimento. A densidade também foi cuidadosamente verificada para garantir que não houvesse variações significativas nas propriedades da amostra durante o processo.

CONCLUSÕES

Apesar dos dados apresentados, é importante notar que a análise foi realizada com uma amostra única, o que limita a generalização dos resultados para diferentes tipos de petróleo bruto, que podem ter composições variadas. Para estudos futuros, seria interessante realizar medições adicionais com diferentes amostras de petróleo para comparar as curvas de pressão de vapor e os fatores de encolhimento, bem como investigar o comportamento de variedades de petróleo bruto em condições variadas de temperatura e pressão.

Além disso, é recomendável realizar uma análise mais detalhada sobre os efeitos das impurezas e compostos voláteis no fator de encolhimento, o que poderia fornecer uma compreensão ainda mais profunda das variações na pressão de vapor e na densidade do petróleo sob condições específicas.

REFERÊNCIAS

- 1. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE.** Manual of Petroleum Measurement Standards, API MPMS, chapter 20, section 1.7.4. Washington, DC: API, setembro de 2011.
- 2. ASTM INTERNATIONAL.** ASTM D323-20a: Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method). West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020. Disponível em: <https://www.astm.org/d0323-20a.html>. Acesso em: 10 mar. 2025.
- 3. ASTM INTERNATIONAL.** ASTM D6377-20: Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure of Crude Oil: VPCRx (Expansion Method). West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020. Disponível em: <https://www.astm.org/d6377-20.html>. Acesso em: 10 mar. 2025.
- 4. Determinação da Densidade e Grau API:** As propriedades foram determinadas de acordo com a norma ASTM D5002, “Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter”. O medidor utilizado foi o Anton Paar DMA 4101;
- 5. PICHLER, H.; HENSE, K.** Crude oil vapour pressure testing. PTQ Quarterly Journal of Petroleum Technology, Q1. Grabner Instruments, a subsidiary of Ametek, 2012.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG) por disponibilizar a sua infraestrutura para realização deste estudo.