



PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo
e Gás Natural



EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE INIBIÇÃO DE ASFALTENOS ORIUNDOS DE DIFERENTES DEPÓSITOS

Larissa Souza Noel Simas Barbosa

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Dezembro de 2011

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE INIBIÇÃO DE ASFALTENOS ORIUNDOS DE DIFERENTES DEPÓSITOS

Larissa Souza Noel Simas Barbosa

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Engenharia de Petróleo.

Aprovado por:

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc. (EQ-UFRJ)

Luiz Henrique de Oliveira Bispo, M.Sc. (ANP)

Viviane de Souza Lima, M.Sc.(EQ-UFRJ)

Orientado por:

Peter Rudolf Seidl, Ph.D. (EQ-UFRJ)

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc. (EQ-UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Dezembro de 2011

Barbosa, Larissa Souza Noel Simas

Extração, Caracterização e Estudos de Inibição de Asfaltenos oriundos de diferentes Depósitos/Larissa Souza Noel Simas Barbosa. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

x, 57 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Peter Rudolph Seidl e Maria José de Oliveira C. Guimarães.

1. Asfalteno. 2. Inibição. 3. Depósitos. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Peter Rudolph Seidl, Ph.D e Maria José de Oliveira Guimarães, D.Sc.

I. Extração, Caracterização e Estudos de Inibição de Asfaltenos oriundos de diferentes Depósitos.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos, ao meu namorado Vinícius e a todas as pessoas que estiveram presentes ao longo dessa árdua caminhada.

“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso, cante, chore, dance, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos.”

Charlie Chaplin

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Olga e Milton, pela dedicação, carinho e apoio ao longo de todos esses anos, e acima de tudo, pela força que sempre me deram em todas as minhas escolhas: elas me levaram ao caminho certo. Aos meus irmãos, Amanda e Iago, pela compreensão nas viagens e fins de semana que tive que me dedicar aos estudos, pelas conversas, diversão, companhia e amizade nos momentos mais difíceis.

Ao meu namorado Vinícius, por todo o carinho, amizade, companheirismo, incentivo e compreensão, e acima de tudo pelo amor incondicional que esteve presente em todos os momentos. Com você aprendi que o equilíbrio é uma das coisas mais importantes a serem buscadas e que sem ele, a vida não faz sentido.

À minha amiga Alexandra, por me oferecer abrigo assim que fui para faculdade e pela grande amizade que cultivamos nesse período de convivência diária. Às minhas amigas Talita e Clara pelas nossas conversas, conselhos e pelo ombro amigo, sempre tão acolhedor.

Aos meus amigos, que fiz na EQ e pretendo levar para sempre: Natália pelos anos e anos de companheirismo! Enfrentamos e conquistamos muitas coisas juntas, das quais nunca esquecerei: desde os momentos de desespero nas matérias mais difíceis aos momentos de descontração e divertimento nas saídas e festas; A Andréa e ao Saulo, que faziam os meus dias na faculdade sempre mais alegres e as aulas muito mais divertidas com a sua presença; Ao Flávio, pela amizade e a companhia dentro e fora da faculdade; E a todos os meus amigos que me apoiaram e estiveram ao meu lado durante todos esses anos. Essa jornada sem vocês ficaria muito mais sem graça!

Agradeço também aos meus orientadores: Professora Maria José, pela dedicação e esforço em ajudar, principalmente com os equipamentos adquiridos que permitiram dar continuidade ao meu projeto. A senhora contribuiu, e muito, para todos os resultados desse trabalho; e Professor Peter, pela ajuda nos testes de caracterização, pelas amostras fornecidas e pelos seminários, que ajudaram a desenvolver a naturalidade nas apresentações orais. Um agradecimento especial à Fernanda, que me ajudou não só nos experimentos realizados como também no desenvolvimento de todo o trabalho. À Érika e Cristiane pela ajuda na fase experimental e pelas infinitas risadas, e, finalmente, a todos do laboratório.

A Nalco pela amostra de resíduo e inibidores fornecidas e ao Instituto de Química da Unicamp, IQ/Unicamp, pelas análises elementar e RMN H^1 .

No mais, agradeço a todas as pessoas que de certa forma contribuíram para que eu conquistasse o que conquistei. Vocês fazem parte dessa jornada!

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Engenharia de Petróleo.

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE INIBIÇÃO DE ASFALTENOS ORIUNDOS DE DIFERENTES DEPÓSITOS

Larissa Souza Noel Simas Barbosa

Dezembro, 2011

Orientadores: Prof. Peter Rudof Seidl, Ph.D.

Prof.^a Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Os asfaltenos representam um dos maiores problemas técnicos e desafios da indústria de petróleo, já que são responsáveis por causar grandes perdas em todas as etapas de produção do óleo. Tais problemas estão relacionados com a forte tendência à associação dos asfaltenos, principalmente sob condições de baixa pressão e baixas temperaturas, podendo estes sair de solução e formar complexos ou agregados capazes de dificultar o escoamento do óleo ou precipitar em equipamentos de processamento de petróleo. Um dos métodos mais eficazes para prevenir e remediar a precipitação desses compostos é o uso de inibidores de asfaltenos, uma vez que esses são capazes de impedir a agregação das moléculas de asfaltenos, estabilizando-as e solubilizando-as, evitando assim a sua precipitação, além de não serem prejudiciais ao meio ambiente. Para analisar a eficiência desses inibidores, testes de inibição podem ser realizados através de diferentes técnicas de difusão da luz, devido a sua simplicidade e precisão. Neste trabalho, dois tipos de asfaltenos, um proveniente de um depósito cujo óleo apresenta características similares às do pré-sal brasileiro da bacia de Campos (N-1) e outro proveniente de um resíduo de vácuo de um óleo não-convencional de um campo brasileiro (C-1), foram extraídos, caracterizados e posteriormente submetidos a testes de inibição, utilizando-se três inibidores comerciais distintos. A extração foi realizada pelo método IP143 e o percentual de asfaltenos extraídos para N-1 foi de 36,4% e para o resíduo C-1 de 11,9%. Para caracterizar os asfaltenos obtidos, a sua provável estrutura molecular foi determinada pela técnica de ressonância magnética nuclear de próton (RMN- H^1). Verificou-se que no asfalteno obtido para N-1 há maiores quantidades de $H\gamma$ (35,2%) enquanto para C-1 o maior percentual obtido foi de $H\beta$ (31%) o que caracteriza respectivamente asfaltenos com grandes quantidades de hidrogênio de metilas terminais e asfaltenos com maiores ramificações ou presentes em anéis naftênicos. Para os testes de inibição, três inibidores comerciais (IN-1, IN-2 e IN-3) foram testados a fim de se determinar o inibidor mais eficaz para os asfaltenos analisados. Para isso, testes de condutividade foram realizados e o inibidor IN-3 foi o que apresentou uma maior redução na condutividade tanto para N-1, reduzindo em média 9,4% quanto para C-1, reduzindo em média 36,4% a condutividade. Esse resultado mostra que esse inibidor é o que apresenta um maior número de interações com as moléculas de asfalteno analisadas e uma maior afinidade pelo asfalteno da amostra C-1, mostrando-se o inibidor mais eficaz para os asfaltenos analisados.

Abstract of Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Petroleum Engineering.

EXTRACTION, CHARACTERIZATION AND INHIBITION STUDIES OF ASPHALTENES FROM DIFFERENT DEPOSITS

Larissa Souza Noel Simas Barbosa

December, 2011

Supervisors: Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Prof.^a Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Asphaltenes represent a major technical problems and challenges of the petroleum industry, since they are responsible for causing major losses in all stages of oil production. Such problems are related to the strong association tendency of asphaltenes, especially under low pressure and low temperatures conditions, they can come out of solution and form complexes or aggregates that can obstruct the flow of oil or precipitate in petroleum processing equipment. One of the most effective methods to prevent and remedy the precipitation of these compounds is the use of asphaltenes inhibitors, since these are able to prevent the aggregation of asphaltene molecules, stabilizing and solubilizing them, avoiding its precipitation, and are not harmful to the environment. To analyze the efficiency of these inhibitors, inhibition tests can be performed through different techniques of light scattering due to its simplicity and accuracy. In this paper, two types of asphaltenes, one from an oil deposit which has similar characteristics to the pre-salt of Campos Basin (N-1) and another from a vacuum residue of a non-conventional oil from a brazilian field (C-1) were extracted, characterized and then submitted to inhibition tests, using three different commercial inhibitors. The extraction was carried out by the IP-143 method and the percentage of asphaltenes extracted from N-1 was 36,4% and for C-1 11,9%. To characterize the asphaltenes obtained, the probable molecular structure was determined by proton nuclear magnetic resonance technique (NMR-H1). It was found that the asphaltene obtained for N-1 has greater amounts of H γ (35,2%) while for C-1 H β (31%) showed the highest percentage which characterizes asphaltenes with large amounts of methyl hydrogen terminals and asphaltenes with larger branches or present in naphthenic rings. For inhibition tests, three commercial inhibitors (IN-1, IN-2 and IN-3) were tested in order to determine the most effective inhibitor for the asphaltenes analyzed. For this reason, conductivity tests were performed and IN-3 inhibitor showed the greater decrease in conductivity for both N-1, reducing 9,4% and for C-1, reducing the 36,4% the solution conductivity . This result shows that this inhibitor is the one with a greater number of interactions with asphaltene molecules analyzed and a greater affinity for the asphaltene sample C-1, being the most effective inhibitor for these type of asphaltenes.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 1 |
| I.1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| I.2 OBJETIVOS | 3 |
| I.2.1 <i>Objetivo Geral</i> | 3 |
| I.2.2 <i>Objetivos Específicos</i> | 4 |
| CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| II.1 PETRÓLEO | 5 |
| II.1.1 <i>Definição e Origem</i> | 5 |
| II.1.2 <i>Classificação</i> | 6 |
| II.2 ASFALTENOS | 9 |
| II.2.1 <i>Definição dos Asfaltenos</i> | 9 |
| II.2.2 <i>Evolução dos Modelos de Asfaltenos</i> | 12 |
| II.2.3 <i>Métodos de Extração de Asfaltenos</i> | 17 |
| II.2.4 <i>Métodos de Caracterização de Asfaltenos</i> | 20 |
| II.2.5 <i>Métodos para Prevenção/Remediação da Precipitação de Asfaltenos</i> | 21 |
| CAPÍTULO III - METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 30 |
| III.1 MATERIAIS UTILIZADOS | 30 |
| III.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS | 30 |
| III.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS..... | 31 |
| III.3.1 <i>Origem das Amostras de Resíduo de Vácuo</i> | 32 |
| III.3.2 <i>Extração de Asfaltenos pelo Método IP 143</i> | 32 |
| III.3.3 <i>Caracterização de Asfaltenos</i> | 34 |
| III.3.4 <i>Testes de Inibição de Asfaltenos</i> | 35 |
| CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES | 37 |
| IV.1 TEOR DE ASFALTENO PRESENTE NAS AMOSTRAS ANALISADAS..... | 37 |
| IV.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS..... | 38 |
| IV.2.1 <i>Técnica de Análise Elementar</i> | 38 |
| IV.2.2 <i>Técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons</i> | 38 |
| IV.3 TESTES DE INIBIÇÃO DE ASFALTENOS | 40 |
| IV.3.1 <i>Testes de Condutividade</i> | 40 |
| CAPÍTULO V - CONCLUSÕES | 51 |
| CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO | 52 |
| CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA | 53 |
| ANEXOS | 56 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura I.1 Redução da seção útil de escoamento gerada pela deposição de asfaltenos (OLIVEIRA, 2006)..... | 2 |
| Figura I.2 Precipitado de asfalto depositado em uma tubulação. | 2 |
| Figura II.1. (a) Estrutura representativa de uma molécula de asfalto segundo o modelo “Continental”. (b) Estrutura representativa de uma molécula de asfalto segundo o modelo “Arquipélago” (KELLAND, 2009). | 11 |
| Figura II.2 a) Molécula de asfalto; b) Representação da resina; c) Associação resina-asfalto para a formação de agregado coloidal: As moléculas de asfaltenos estão interligadas através de ligações de hidrogênio e interações do tipo π e a solvatação dos asfaltenos pelas resinas se dá a partir de interações polares de grupos funcionais; d) Núcleo de Micelas Estabilizadas de Resina-Asfalto; e) Filme formado por resinas e asfaltenos (SULLIVAN, 2002)..... | 13 |
| Figura II.3 Estrutura Hierárquica do Asfalto proposta por Yen (MULLINS, 2010).. | 14 |
| Figura II.4 Modelo de Yen Modificado (MULLINS, 2010) | 16 |
| Figura II.5 Característica molecular dos asfaltenos precipitados pela adição de alcanos (LONG, 1981). | 17 |
| Figura II.6 Pigs de limpeza tipo espuma, constituídos de poliuretano (PIPING PRODUCTS AND SERVICE ASSOCIATION, 2011) | 22 |
| Figura II.7 Espectro Eletromagnético..... | 27 |
| Figura II.8 Curva de diluição do petróleo A com n-heptano: Comportamento da absorção de acordo com o comprimento de onda utilizado, variando-se o volume de n-heptano adicionado (GARRETO, 2011). | 28 |
| Figura II.9 Volume de n-heptano utilizado para induzir a precipitação de asfaltenos (GARRETO, 2011)..... | 28 |
| Figura III.1 Esquema que representa a Metodologia utilizada no Trabalho | 31 |
| Figura III.2 Extração de Asfaltenos pelo método de IP 143. | 33 |
| Figura III.3 Fotografia da segunda lavagem com n-heptano na Extração de Asfaltenos. O balão no canto direito representa o início da lavagem, quando o solvente foi adicionado ao balão. Já os outros balões correspondem ao decorrer da lavagem. | 34 |
| Figura III.4 Foto do experimento de condutividade..... | 35 |
| Figura IV.1 Molécula de Asfalto com seus Diferentes Tipos de hidrogênios (SHEDID, 2004)..... | 39 |
| Figura IV.2 Representação gráfica dos percentuais de hidrogênio obtidos no RMN H1 do resíduo N-1. | 40 |
| Figura IV.3 Variação da condutividade versus concentração para a amostra C-1..... | 41 |
| Figura IV.4 Adição de n-heptano à solução da amostra de C-1 de concentração de 5,16mg/L | 42 |
| Figura IV.5 Curvas de condutividade de soluções C-1 contendo os inibidores (IN-1, IN-2 e IN-3). | 42 |
| Figura IV.6 Condutividade da solução-mãe de N-1 (5,16g/L) com a adição de n-heptano. | 44 |
| Figura IV.7 Curvas de condutividade de soluções C-1 contendo os inibidores (IN-1, IN-2 e IN-3). | 45 |
| Figura IV.8 Comparação da redução de condutividade com a adição dos inibidores IN-1, IN-2 e IN-3. | 49 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela II.1 Classificação do Petróleo segundo o grau API..... | 7 |
| Tabela II.2 Classificação do Petróleo | 8 |
| Tabela II.3 Análise Elementar do óleo cru típico (% em peso)..... | 9 |
| Tabela II.4 Composição média de um asfalto | 10 |
| Tabela II.5 Evolução da Barreira na Ciência dos Asfaltenos nos últimos anos | 15 |
| Tabela II.6 Métodos de Extração de Asfaltenos utilizados na Literatura (CENTENO <i>et al.</i> , 2004)..... | 19 |
| Tabela II.7 Divisão de faixas para o espectro de RMN H1 dos asfaltenos | 21 |
| Tabela III.1 Índice SARA da amostra NALCO | 32 |
| Tabela IV.1 Percentual de asfalto extraído pelo método IP 143 | 37 |
| Tabela IV.2 Análise Elementar dos Asfaltenos | 38 |
| Tabela IV.3 Análise de RMN H1 das amostras C-1 e N-1..... | 39 |
| Tabela IV.4 Comparação entre dados de condutividade das soluções de N-1 e C-1 conforme a adição de n-heptano..... | 47 |
| Tabela IV.5 Percentual de redução de condutividade de acordo com o inibidor utilizado. | 49 |

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 INTRODUÇÃO

Dentre os hidrocarbonetos que constituem o petróleo, os asfaltenos e as resinas apresentam-se como as frações mais pesadas, polares e não voláteis do óleo (MOREIRA, 1999). Os asfaltenos, mesmo quando presentes no óleo em quantidades ligeiramente pequenas possuem atividade superficial e grande tendência à associação formando complexos e agregados, o que pode acarretar em inúmeros problemas na produção de óleo, reduzindo a produtividade e aumentando os custos de produção (RAMOS, 2001). A formação de depósitos asfálticos pode aparecer frequentemente nas diversas etapas de produção do petróleo:

- Na Extração: Quando submetidos a determinadas condições podem precipitar, diminuindo a permeabilidade (SHEDID, 2004), alterando a molhabilidade (AMIN, 2010) e obstruindo os poros da rocha-reservatório, podendo até mesmo inviabilizar a extração do óleo (PESARINI, 2008).

- Na produção: a precipitação pode ocorrer ao longo de toda a coluna de produção, sobre equipamentos e dentro de oleodutos, aumentando a perda de carga, diminuindo a vazão de produção e tornando necessária a utilização de inibidores/dispersantes.

- Na recuperação: alguns métodos de recuperação, tais como a injeção de gases e líquidos para elevação artificial em poços e processos de estimulações ácidas levam a deposição de asfaltenos, devido a queda de pressão gerada na coluna de produção (KELLAND, 2009)

- No refino: aumento das chances de incrustações e processos corrosivos (especialmente em trocadores de calor, fornos e torres de destilação atmosférica) (PESARINI, 2008).

- No transporte: asfaltenos são também capazes de estabilizar emulsões água-óleo, o que leva a necessidade de uma etapa de desemulsificação do óleo (MIDDEA, 2006).

As figuras I.1 e I.2 abaixo ilustram casos nos quais verificou-se a deposição de asfaltenos em linhas de produção de forma que não foi possível a retirada dos precipitados com a ação somente de inibidores químicos.



Figura I.1 Redução da seção útil de escoamento gerada pela deposição de asfaltenos (OLIVEIRA, 2006).



Figura I.2 Precipitado de asfaleno depositado em uma tubulação (YEN,2009).

Diante dessas situações, observa-se que a prevenção e remediação de problemas causados pela deposição de asfaltenos mostram-se necessárias no ramo petrolífero. A indústria de petróleo brasileira está diante de uma nova era com a descoberta de óleo na camada pré-sal. A exploração do petróleo será realizada a mais de 7000m de profundidade, sendo desses 2000m de lâmina d'água e 5000m de rochas, e presume-se que os gradientes de pressão e temperatura aos quais o óleo será submetido ao longo do escoamento e a presença de grandes quantidades de gás carbônico serão suficientes para favorecer a deposição dos asfaltenos. Como o acesso a óleos provenientes do pré-sal são ainda limitados e não foi possível obter

uma amostra de um desses campos, um asfalteno proveniente de um resíduo cujo óleo possui características similares às do pré-sal brasileiro da bacia de Campos foi utilizado nesse trabalho. Essas características são um elevado grau API (sendo o óleo considerado leve), um baixo teor de asfaltenos e uma grande instabilidade gerada pela quantidade de gás carbônico presente.

A dificuldade inerente tanto no estudo da agregação de asfaltenos no óleo quanto no desenvolvimento de aditivos se dá devido à natureza complexa do asfalteno no próprio óleo cru (RAMOS, 2001). Até hoje um modelo capaz de determinar a estrutura dos asfaltenos, sua massa molecular e seu mecanismo de agregação não foi proposto pela literatura. Como a avaliação do comportamento dos asfaltenos isoladamente no óleo cru não é viável, uma alternativa é isolar os asfaltenos do óleo ou de seu resíduo de vácuo e estudar o seu comportamento em um solvente-modelo, como foi realizado nesse estudo.

Dentre os métodos de inibição existentes, a inibição química através de inibidores de asfaltenos foi o método escolhido devido a sua eficácia e viabilidade, discutidos a diante. Três inibidores comerciais foram testados com o objetivo de avaliar e posteriormente determinar o inibidor comercial que mais interage com as moléculas de asfalteno estudadas.

I.2 OBJETIVOS

I.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral o estudo comparativo da extração, caracterização e estabilização de asfaltenos provenientes de um depósito de um óleo americano que possui características similares às do pré-sal brasileiro da bacia de Campos (N-1) e de um asfalteno proveniente de um resíduo de vácuo de um óleo não-convencional brasileiro do pós-sal, que apresenta grau API de 20,2 (C-1).

I.2.2 Objetivos Específicos

- Extrair asfaltenos provenientes de depósito com características similares às do pré-sal brasileiro da bacia de Campos e de um resíduo proveniente de um óleo não-convencional de um campo brasileiro através da técnica Padrão IP-143.
- Caracterizar os asfaltenos extraídos a partir das técnicas de análise elementar e ressonância magnética nuclear de prótons (^1H), afim de verificar sua provável estrutura.
- Realizar testes de inibição utilizando inibidores comerciais a partir de uma metodologia baseada na técnica de condutivimetria.
- Comparar os resultados obtidos para os dois tipos de óleo analisados e explicar a diferença apresentada por esses.

Este trabalho está estruturado em sete capítulos. O Capítulo I, já contextualizado, contém a introdução e os objetivos do trabalho. No Capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre petróleo, asfaltenos, métodos de inibição existentes e inibidores de asfalto. O Capítulo III contempla a metodologia experimental utilizada na extração, caracterização e inibição de asfaltenos. O Capítulo IV contém os resultados obtidos e as discussões a cerca dos mesmos, enquanto o Capítulo V expõe resumidamente esses resultados. As sugestões para a continuação do trabalho encontram-se no Capítulo VI e as revisões bibliográficas no Capítulo VII. O anexo ao final contém tabelas de valores de condutividade encontrados nos testes de inibição realizados.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 PETRÓLEO

II.1.1 Definição e Origem

O petróleo consiste em uma mistura complexa e de ocorrência natural, formada por hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (LIMA, 2008). É conhecido também como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando de incolor a negro (BARBOSA, 2011). Uma descrição desta mistura de acordo com a sua composição exata, no entanto, não é possível visto que a sua separação em componentes puros ou misturas de composições conhecidas não pode ser obtida. Desta forma, os hidrocarbonetos presentes podem ser classificados, de maneira mais geral, de acordo com o índice SARA que consiste no percentual de hidrocarbonetos saturados (parafinas), aromáticos, resinas e asfaltenos presentes no óleo.

Diferentemente do que era proposto pela teoria inorgânica de decomposição, o petróleo é originado pela decomposição orgânica da matéria, em adição a ação da temperatura, da pressão, da oxidação e da evaporação (MAZZEO, 2010). As formações mais antigas do óleo resultam de um lento processo de decomposição de sedimentos e matéria orgânica marinha nas profundidades de mares e lagos, acumuladas ao longo dos anos em rochas geradoras. Devido às condições químicas favoráveis, essas deram origem a hidrocarbonetos, na forma de óleo e gás.

No caso do pré-sal brasileiro na região da bacia de Campos, as rochas geradoras localizam-se abaixo de uma extensa camada de sal. Acima dessas rochas, carbonatos de cálcio e magnésio excretados por cianobactérias se precipitaram para formar as chamadas rochas carbonáticas microbianas. Essas rochas são altamente porosas e devido ao fato dos hidrocarbonetos formados na rocha geradora migrarem para esta rocha em busca de ambientes de baixa pressão, essas são chamadas de rochas reservatório. Acima da rocha reservatório existe ainda a rocha selante, constituída de uma imensa camada de sal que, por ser um ótimo selante, manteve tanto o óleo quanto o gás aprisionados na rocha reservatório ao longo dos anos (CHRISTANTE, 2009).

Devido à profundidade das rochas carbonáticas e à presença da camada de sal, a penetração de bactérias que degradam as frações voláteis de hidrocarbonetos foi dificultada, formando um óleo com alto teor de hidrocarbonetos leves e que pode ser facilmente refinado, aumentando consideravelmente tanto a produção quanto o refino de óleo do país. Contudo, por razões ainda não compreendidas, um alto teor de CO₂ é encontrado junto aos hidrocarbonetos em alguns dos campos do pré-sal brasileiro da bacia de Campos. A realização de estudos a respeito de asfaltenos e testes de inibição de asfaltenos mostra-se necessária uma vez que esse gás cria condições favoráveis à deposição destes compostos, podendo vir a afetar tanto a extração quanto a produção de óleo desses campos (CHRISTANTE, 2009). Por isso neste trabalho um dos resíduos utilizados foi um depósito proveniente de um óleo americano que possui alta instabilidade (devido ao alto teor de CO₂), elevado grau API e baixo teor de asfaltenos, características essas similares às do pré-sal brasileiro da bacia de Campos.

II.1.2 Classificação

Uma das classificações mais utilizadas para a descrição de um tipo de óleo é de acordo com a sua densidade. Uma vez que a densidade é inversamente proporcional ao seu respectivo grau API, ao classificar um óleo como extra-pesado, por exemplo, presume-se que este óleo possui um alto valor de densidade e, conseqüentemente, um baixo valor de grau API. A relação entre o tipo de óleo, sua densidade e seu grau API utilizada pela PETROBRAS pode ser visualizada na tabela II.1.

Uma divisão mais genérica entre óleos, que tem por base os tipos de hidrocarbonetos constituintes, também pode ser utilizada para sua classificação (tabela II.2). Cada tipo de óleo será utilizado para um determinado fim de acordo com as diversas frações que o compõem, e pode-se assim predizer sua composição e algumas de suas propriedades físicas. O petróleo também pode ser separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos seus componentes (THOMAS, 2004).

Óleos provenientes de diferentes reservatórios apresentam características distintas, sendo até mesmo impossível obter amostras idênticas de petróleo de um mesmo campo produtor. Alguns óleos são mais escuros e viscosos, outros possuem maiores quantidades de gás em solução e outros podem ainda estar presentes apenas na forma gasosa. Essas características dependem da rocha reservatório na qual o óleo está inserido, da localização do campo que será explorado, das condições de escoamento as quais o óleo será submetido, dos

métodos de extração e elevação artificial utilizados, da idade do poço explorado, enfim, de uma diversidade de fatores.

Tabela II.1. Classificação do Petróleo segundo o grau API

| <i>Tipo de Óleo</i> | <i>Grau API</i> | <i>Densidade (d20/4C)</i> |
|---------------------|-------------------|---------------------------|
| Extra-Leve | > 40,0 API | < 0,821 |
| Leve | 40,0 > API > 33,0 | 0,821 – 0,857 |
| Médio | 33,0 > API > 27,0 | 0,857 – 0,889 |
| Pesado | 27,0 > API > 19,0 | 0,889 – 0,937 |
| Extra-Pesado | 19,0 > API > 15,0 | 0,937 – 0,962 |
| Asfáltico | < 15 API | > 0,962 |

Fonte: Adaptado de GUIMARÃES, 2007.

Tabela II.2 Classificação do Petróleo

| <i>Tipo de Óleo</i> | <i>Principais Constituintes (% em peso)</i> | <i>Onde é encontrado</i> |
|-------------------------------------|--|---|
| Parafínico | Parafinas > 75% Asfaltenos < 10% | Nordeste Brasileiro |
| Parafínico-Naftênico | Parafinas 50 – 70% Naftênicos > 20% Resinas e Asfaltenos 5 – 15% | Bacia de Campos (RJ) |
| Naftênico | Naftênicos > 70% | América do Sul, Rússia e Mar do Norte |
| Aromático- Intermediário | Hidrocarbonetos a Aromáticos > 50% Asfaltenos 10 – 30% | Oriente Médio, África Ocidental, Venezuela, Califórnia e Mediterrâneo |
| Aromático-Naftênico | Naftênicos > 35% Resinas e Asfaltenos > 25% | África Ocidental |
| Aromática-Asfáltica | Resinas e Asfaltenos > 35% | Canadá Ocidental, Venezuela e Sul da França |

Fonte: Adaptado de THOMAS, 2004

Um fato comum entre óleos oriundos de poços distintos é o alto percentual de carbono e hidrogênio que esses apresentam. Apesar de todos os óleos apresentarem análises elementares diferentes, sua composição está dentro da faixa mostrada na tabela II.3.

Tabela II.3 Análise Elementar do óleo cru típico (% em peso)

| Elemento | Percentual (%) |
|-----------------|-----------------------|
| Hidrogênio | 11 – 14% |
| Carbono | 83 – 87% |
| Enxofre | 0,06 – 8% |
| Nitrogênio | 0,11 - 1,7% |
| Oxigênio | 0,1 – 2% |
| Metais | Até 0,3% |

Fonte: Adaptado de THOMAS, 2004

De acordo com a proporção de hidrocarbonetos existentes na sua composição, o petróleo após refinado mostra-se mais adequado para a produção de um ou outro derivado (BARBOSA, 2011).

II.2 ASFALTENOS

II.2.1 Definição dos Asfaltenos

Dentre os hidrocarbonetos que constituem o petróleo, os asfaltenos e as resinas apresentam-se como as frações mais pesadas, menos solúveis, polares e não voláteis do óleo (MOREIRA, 1999; RAMOS, 2001). Os asfaltenos constituem a fração mais intrigante do óleo devido à irregularidade e complexidade da sua estrutura química, à presença de heteroátomos e à uma razão H/C próxima de 1, na qual, aproximadamente 40% dos átomos de carbono estão presentes em uma estrutura poliaromática constituída de 4 a 10 anéis aromáticos (PESARINI, 2010.). Formados por compostos de natureza aromática, com núcleos policondensados ligados a cadeias cíclicas e alifáticas, esses compostos são formados por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H), por metais como níquel (Ni) e vanádio (V) e por heteroátomos de nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) (FIALHO, 2008). A composição do asfaleno varia de acordo com o tipo de óleo no qual este está em equilíbrio, mas valores médios dos percentuais em massa dos elementos constituintes são mostrados na tabela II.4.

Tabela II.4 Composição média de um asfalteno

| Elemento | Percentual |
|-----------------|-------------------|
| Hidrogênio | 7,3 – 8,5% |
| Carbono | 76 – 86% |
| Enxofre | 5 – 9% |
| Nitrogênio | 1,3 – 1,4% |
| Oxigênio | 0,7 – 1,2% |
| Metais | 0,1 – 0,2% |

O enxofre está presente na forma de grupos sulfídricos e tiofênicos e, numa menor proporção, como sulfóxidos. Já o nitrogênio existe em sua maioria nos grupos aromáticos pirrólicos e nos grupos piridínicos e em aminas terciárias numa menor proporção. O oxigênio está presente em grupos fenólicos, carbonil e hidroxil, o que inclui cetonas e ácidos carboxílicos.

A estrutura das moléculas de asfalteno e o tamanho do sistema de anéis aromáticos que o constituem foram sempre um tópico de grande discussão nos estudos referentes a esses compostos. Até hoje, uma estrutura química para os asfaltenos não foi elucidada existindo somente dois modelos propostos para tal, ilustrados na figura II.1. O modelo “Continental” consiste de uma estrutura monomérica, com uma massa molecular na faixa de 500 a 1000 Da, sendo formada por seis anéis aromáticos interligados, cercados de diversos grupos alifáticos, que contém heteroátomos. Já o modelo do tipo “Arquipélago” propõe que as moléculas de asfalteno são poliméricas, formadas por monômeros individuais compostos de clusters de grupos policondensados com cinco a sete anéis aromáticos conectados por cadeias alifáticas laterais, contendo possivelmente pontes polares de heteroátomos. Segundo a literatura, a estrutura mais pertinente para moléculas de asfaltenos é a do tipo “Continental” (MULLINS, 2010).

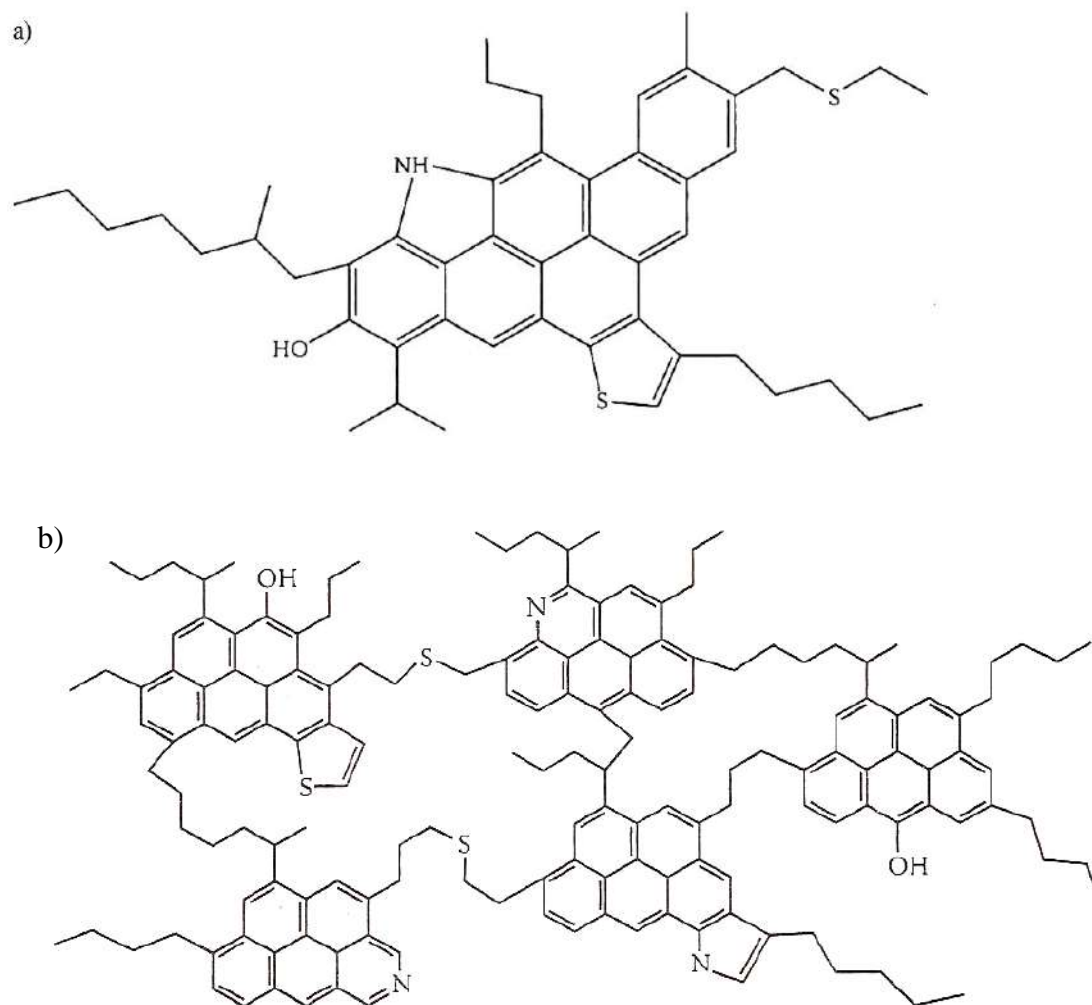


Figura II.1(a) Estrutura representativa de uma molécula de asfalto segundo o modelo “Continental”. **(b)** Estrutura representativa de uma molécula de asfalto segundo o modelo “Arquipélago” (KELLAND, 2009).

A presença de heteroátomos, de ligações do tipo π (capazes de fazer interações Van der Waals $\pi - \pi$), ácido-base e pontes de hidrogênio na sua estrutura aumentam as chances de agregação de duas ou mais moléculas de asfaltenos e de interações de asfaltenos com outros compostos polares, formando complexos e agregados moleculares capazes de precipitar no óleo. Além disso, a transição de fases dos asfaltenos é um problema para a garantia de escoamento do óleo em todas as fases da exploração e produção de petróleo.

Os asfaltenos são classificados como uma classe de solubilidade, ou seja, a fração do óleo que é solúvel em solventes aromáticos, como benzeno e tolueno e insolúvel em n-alcanos de baixa massa molecular, como o n-pentano, n-hexano e n-heptano e podem ser isolados do óleo a partir desse princípio (MULLINS, 2010). Apesar dessa classificação, ainda não se sabe se os asfaltenos representam uma classe solúvel, se coexistem com outras macromoléculas do petróleo formando um colóide estável, se interagem com outras macromoléculas do petróleo, ou associam-se para formar partículas, ou ainda, se ocorrem naturalmente em vários estados

de agregação (CHILINGARIAN, 2005; NGHIEM, 1999; ALBOUDWAREJ, 2003). Com o intuito de modelar o comportamento dos asfaltenos no óleo, dois modelos termodinâmicos foram propostos pela literatura: o modelo termodinâmico-coloidal e o modelo termodinâmico molecular.

No modelo termodinâmico-molecular, Hirschberg e colaboradores (HISCHBERG et al 1984 apud MOREIRA, 1993) consideram que o processo de precipitação dos asfaltenos é um processo reversível, o que torna possível a utilização de um modelo termodinâmico para o equilíbrio de fases. Os asfaltenos são moléculas poliméricas monodispersas que comportam-se como um pseudo-líquido e que, quando precipitados da solução líquida não influenciam no equilíbrio líquido-vapor (MONTEAGUDO, 2001). Alguns trabalhos foram publicados por diversos autores utilizando essa teoria, uma vez que esta descrevia qualitativamente o ponto limite no qual os asfaltenos encontravam-se dissolvidos no óleo mas a adição de uma quantidade ínfima de dispersante era capaz de fazê-los flocular e precipitar no petróleo. Este ponto é chamado de “limiar” de floculação de asfaltenos.

A teoria termodinâmica-coloidal considera os asfaltenos existentes no óleo como partículas em suspensão coloidal, estabilizadas pela ação peptizante das resinas adsorvidas, devido a interações entre seus grupos polares e cargas superficiais dos asfaltenos (LEONTARITIS, 1989). A porção polar da resina adsorve na superfície dos asfaltenos e projeta a parte apolar para a fase óleo, formando um agregado coloidal estável devido à repulsão dos grupos apolares entre os agregados. O processo é considerado irreversível e a desestabilização do sistema devido à migração dos agentes estabilizantes da fase de asfalto para a fase óleo é causada por variações na temperatura, pressão e composição do óleo. A adição de um agente floculante ou a vaporização de alguns componentes , por exemplo, pode induzir a coalescência entre partículas de asfaltenos, formando agregados maiores levando posteriormente a precipitação destes compostos (CALDAS, 1997).

II.2.2 Evolução dos Modelos de Asfaltenos

Ao longo dos anos, diversos pesquisadores estudaram não só propriedades e características de diversos tipos de asfaltenos, como também propuseram modelos que justificassem a forma como se dava a agregação dessas partículas. Os modelos mais conhecidos estão sintetizados no texto abaixo em ordem crescente em relação ao ano de publicação.

II.2.2.1 Modelo de Pfeifer e Saal (1939)

Este modelo, criado em 1939 pelos pesquisadores Pfeifer e Saal, considera que os asfaltenos coexistem e interagem com macromoléculas presentes no petróleo, como por exemplo resinas, e formam um núcleo de micelas estabilizadas, num processo conhecido como peptização (BARBOSA, 2011). Esse processo se dá devido à elevada polidispersão dos asfaltenos, que garante o início da formação de nanoagregados de asfaltenos a partir das frações moleculares menos solúveis, enquanto que as frações mais solúveis (resinas) garantem a finalização do crescimento do nanoagregado gerando, portanto, uma suspensão coloidal estável (GARRETO, 2011).

Até hoje, ainda não foi comprovado o fato de que as resinas são responsáveis pela dispersão dos asfaltenos no óleo e, por esse motivo, esse modelo é muito questionado pelos pesquisadores. Um esquema que representa a síntese do modelo pode ser visualizado na figura II.2.

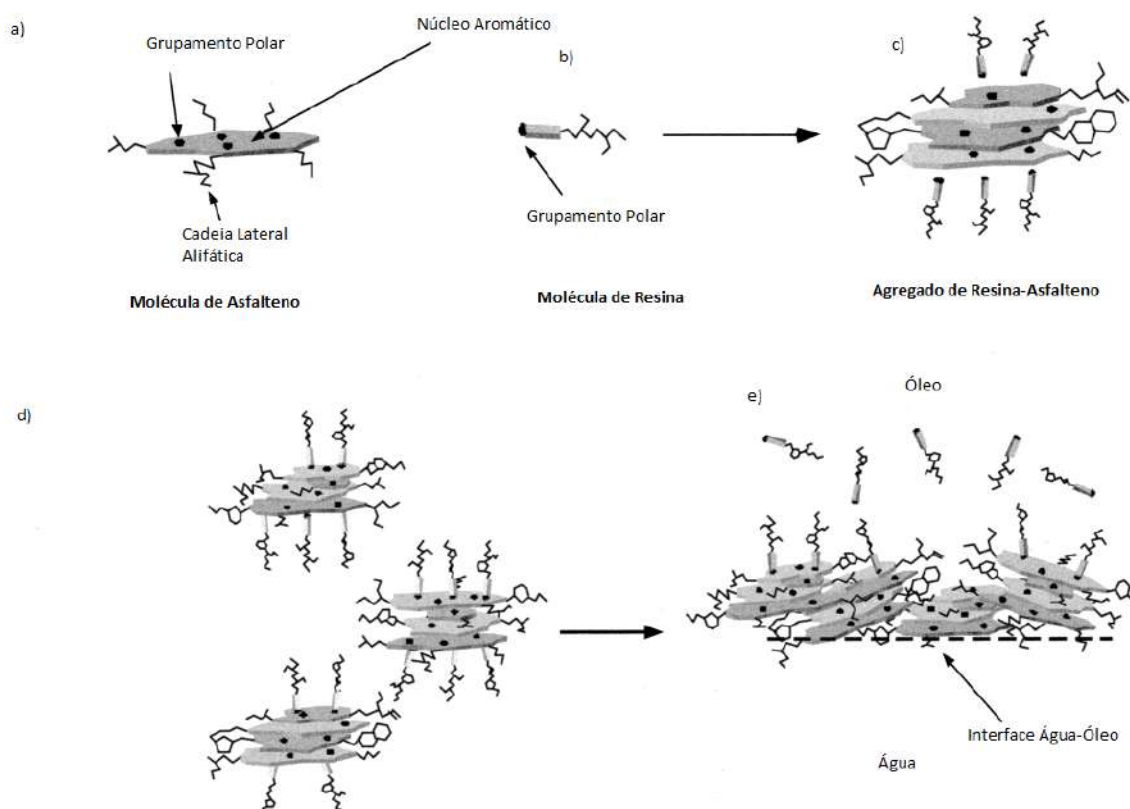
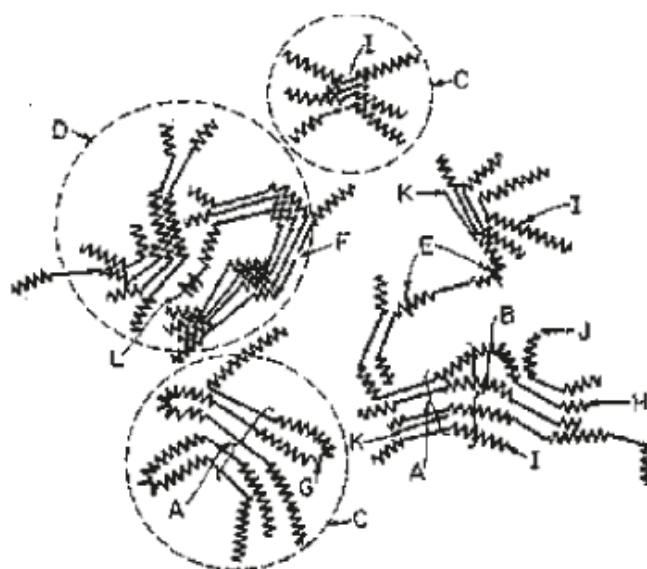


Figura II.2 a) Molécula de asfalto; b) Representação da resina; c) Associação resina-asfalto para a formação de agregado coloidal: As moléculas de asfaltenos estão interligadas através de ligações de hidrogênio e interações do tipo π e a solvatação dos asfaltenos pelas resinas se dá a partir de interações polares de grupos funcionais; d) Núcleo de Micelas Estabilizadas de Resina-Asfalto; e) Filme formado por resinas e asfaltenos (SULLIVAN, 2002).

II.2.2.2 Modelo de Yen (1960)

No ano de 1967, o professor Teh Fu Yen modificou o campo de estudo dos asfaltenos ao apresentar um trabalho no qual propriedades para estruturas de asfaltenos, em diferentes escalas e ordens de grandeza, foram consideradas. Apesar de, naquela época, inúmeros debates relacionados às propriedades dos asfaltenos acontecerem, o trabalho de Yen foi revolucionário. A incerteza na massa molecular de asfaltenos, por exemplo, era enorme. Os cientistas não só discordavam uns dos outros quando se tratava da ordem de grandeza dessa propriedade, como eram poucos que chegavam a um valor fixo para a mesma. O modelo de Yen foi muito utilizado nos últimos 40 anos, por considerar propriedades estruturais de fases distintas de asfaltenos. A figura II.3 ilustra esse modelo (MULLINS, 2010).



Macroestrutura dos Asfaltenos

- | | |
|------------------------|------------------------|
| A. Cristalina | B. Cadeia |
| C. Partícula | D. Micela |
| E. Ligação Fraca | F. Fenda |
| G. <i>Intracluster</i> | H. <i>Intercluster</i> |
| I. Resina | J. Camada Única |
| K. Petroporfirina | L. Metal |

Figura II.3 Estrutura Hierárquica do Asfalto proposta por Yen (MULLINS, 2010).

Na tabela II.5 pode-se perceber que nos últimos anos, os estudos referentes aos asfaltenos evoluíram bastante, o que criou a necessidade da formulação de um novo modelo.

Tabela II.5 Evolução da Barreira na Ciência dos Asfaltenos nos últimos anos

| Barreira Científica | Faixa de Valores em 1998 | Valores em 2009 | Determinação da Massa (2009) |
|---|---------------------------------|--|--|
| Peso Molecular dos Asfaltenos | Menos que 1000 a 1000000000 Da | 750 Da | 400 a 1000 |
| Número de HPA* em uma molécula de asfaleno | 1 - 20 | 1 é dominante | Pequena fração molar com 0, 2, 3 anéis |
| Número de anéis por HPA* de asfaleno | 2 - 20 | 7 | 0 |
| Número de empilhamento de HPAs no agregado | Desconhecido | 1 | 4 - 10 |
| Número de Agregação dos agregados | 10 - 100 | < 10 | 4 - 10 |
| Concentração Crítica de Nanoagregados de Asfaltenos | 50 mg/L – 5 g/L | 100 mg/L | 50 – 150 mg/L |
| Concentração de formação de <i>cluster</i> | Desconhecido | 3g/L | 2 – 5g/L |
| Tamanho do <i>Cluster</i> | Desconhecido | 6 nm (clusters menores) | Probabilidade de existir <i>clusters</i> maiores, dependendo da Temperatura e Concentração |
| Papel da Resina nos nanoagregados de asfaltenos | Nenhum | ~ 15% dos nanoagregados do óleo bruto são resinas. Resinas não surfactantes. | - |
| Relação de Nanoagregado para <i>Cluster</i> | Desconhecido | Clusters consistem de nanoagregados. | - |
| Relação de Nanoagregados em Tolueno e no Óleo | Desconhecido | Bastante similar em tamanho e composição. | - |

Fonte: Adaptado de MULLINS, 2010

*HPA: Hidrocarboneto Policíclico Aromático

II.2.2.3 Modelo de Yen Modificado

Devido à grande evolução sofrida na ciência dos asfaltenos, um novo modelo, que considera todas as modificações realizadas ao longo dos anos, foi apresentado por Mullins. O modelo de Yen modificado trata de forma hierárquica estruturas e propriedades de asfaltenos, considerando a estrutura da molécula dos asfaltenos, os nanoagregados de asfaltenos e os *clusters* de nanoagregados de asfaltenos (MULLINS, 2010).

A estrutura molecular dos asfaltenos contém um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) rodeado por alcanos em sua periferia. Com um número de agregação próximo de 6, moléculas de asfaltenos se juntam para formar os nanoagregados de asfaltenos, onde uma certa desorganização dos alcanos na periferia é observada. Os nanoagregados de asfaltenos podem formar *clusters* de nanoagregados, com um número de agregação próximo de 8 (figura II.4).

Ensaio como espectroscopia por geração de soma de frequências, microscopia no ângulo de Brewster, microscopia de força atômica e a técnica de difusão de fluorescência foram realizados e comprovaram, respectivamente, que: a estrutura molecular mais coerente para os asfaltenos é a estrutura continental; a transição de nanoagregados para *clusters* ocorre em concentrações previstas; as espessuras dos nanoagregados nos filmes de Langmuir-Blodgett é de 2nm; a estrutura continental é predominante, com seu único hidrocarboneto policíclico aromático rodeado por 6 anéis aromáticos fundidos por molécula de asfalto (BARBOSA, 2011). Isso comprova e valida o modelo de Yen modificado, que é o modelo mais recente e que vem sendo utilizado atualmente pela literatura.

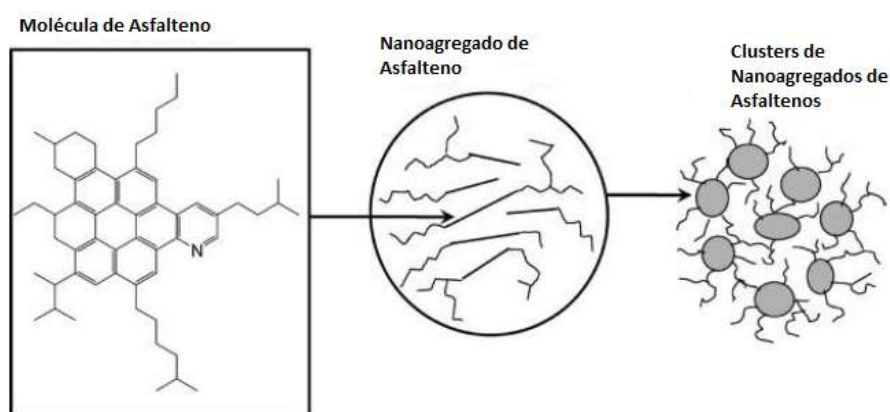


Figura II.4 Modelo de Yen Modificado (MULLINS, 2010)

II.2.3 Métodos de Extração de Asfaltenos

A escolha da metodologia para a extração de asfaltenos é de extrema relevância para sua posterior caracterização, visto que a quantidade e o tipo de asfalteno extraídos estão diretamente relacionados com o método de extração utilizado (MOREIRA, 1993). A quantidade e a composição dos asfaltenos obtidos dependem não só do tipo de solvente escolhido como da relação entre quantidade de solvente e de amostra de óleo, do tempo de contato do solvente com a amostra, da temperatura e da pressão utilizadas no método de extração e ainda, do tipo de óleo do qual o asfalteno é proveniente. Uma relação entre o solvente, massa molar, polaridade e aromaticidade dos asfaltenos precipitados pode ser observada na figura II.5. Conclui-se que, quanto maior é a cadeia do agente precipitante, maior é a polaridade e a aromaticidade dos asfaltenos precipitados.

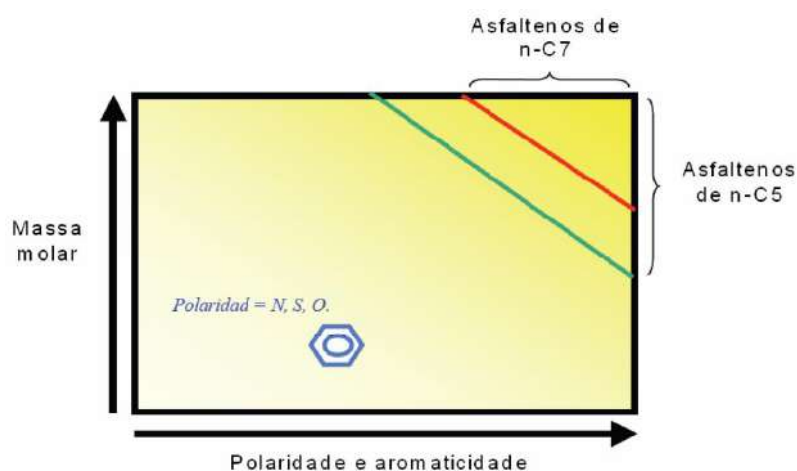


Figura II.5 Característica molecular dos asfaltenos precipitados pela adição de alcanos (LONG, 1981).

KOKAL e SAYEGH (1995) realizaram consecutivas extrações de asfaltenos variando a origem do óleo e o agente precipitante utilizados e perceberam que os asfaltenos precipitados com n-heptano apresentam uma maior polaridade e, conseqüentemente maior quantidade de heteroátomos em relação aos asfaltenos precipitados com n-pentano.

Os asfaltenos podem ser extraídos simplesmente do óleo cru ou de resíduos finais de uma unidade de destilação à vácuo (BARBOSA, 2011). Dentre as diversas metodologias que existem para a extração de asfaltenos, a mais utilizada na literatura é a metodologia IP143 (Institute of Petroleum, 1989). Nesta técnica, um agente floculante (como n-heptano ou n-pentano) é adicionado em excesso à amostra utilizada (óleo ou resíduo), forçando assim a precipitação dos asfaltenos que estavam anteriormente em solução. Em seguida, uma filtração

à vácuo é realizada e o asfaleno precipitado permanece retido no papel de filtro, sendo submetido à uma nova extração com o mesmo agente flocculante, afim de garantir que todos os maltenos se mantenham solubilizados em n-heptano e que no conteúdo do papel de filtro estejam retidos somente os asfalenos. A última etapa consiste em uma extração com tolueno, que é realizada até que o solvente apareça límpido. Como os asfalenos são solúveis em tolueno, estes podem ser recuperados após a rotoevaporação completa desse solvente.

A tabela II.6 ilustra alguns dos métodos mais utilizados para a extração de asfalenos. O agente precipitante mais adequado e a metodologia envolvida também estão indicados.

Tabela II.6 Métodos de Extração de Asfaltenos utilizados na Literatura (CENTENO *et al.*, 2004).

| Método | Agente Precipitante | Aquecimento | mL de floculante/ g de amostra | Metodologia |
|--------------------|--|---|---------------------------------------|---|
| ASTM D893 | n-Pentano comercial | 65±5°C. Filtrar os sólidos usando 150mL de pentano à temperatura ambiente | 10 | Centrifugar a 600-700 rpm por 20min. Decantar até que sobre somente 3mL de solução no tubo. Centrifugar novamente sob as mesmas condições. Secar a ±105°por 30min. |
| ASTM D 2006 | n-Pentano comercial | Não requer tratamento | 50 | Deixar em repouso durante 15hs, filtrar e lavar com 10ml de pentano por três vezes. |
| Syncrude | n-Pentano de grau analítico; benzeno de grau comercial | Aquecer para dissolver se for necessário | 40mL de npentano; 1mL de benzeno | Disolver em benzeno, adicionar n-pentano e agitar por 5min. Deixar em repouso por 2 hs. Filtrar a vácuo. Lavar a matriz onde se fez a o teste. Secar a 105°C. |
| ASTM D 2007 | n-Pentano comercial | Requer aquecimento para dissolver | 10 | Adicionar n-pentano e agitar bem. Aquecer por alguns segundos até a dissolução. Deixar em repouso por 30 min. Lavar com 10-20 mL de npentano. |
| IP 143-77 | n-Heptano; tolueno | Requer refluxo | 100 | Adicionar n-heptano e refluxar durante 1 h. Resfriar durante 1.5-2.5 h. Filtrar sobre papel Whatman no. 42. secar o papel de filtro com n-heptano quente durante 1 h. Refluxar com 30- 60 mL de tolueno até os sólidos obtidos serem dissolvidos completamente. Evaporar o tolueno em um banho de água. Secar a 100-110°C por 30 min. |
| ASTM D-3279 | n-Heptano com pureza maior que 99% | Requer refluxo | 100 | Adicionar n-heptano e refluxar durante 1 h. esfriar durante 1 h. Filtrar a vácuo. Lavar com 10mL de heptano por três vezes. Secar a 107°C durante 15 min. |

II.2.4 Métodos de Caracterização de Asfaltenos

Uma vez que não é possível obter a representação de uma estrutura única para os asfaltenos, sua massa molecular e propriedades físicas definidas, o emprego de um conjunto de técnicas analíticas capazes de fornecer parâmetros médios que representam a natureza química de asfaltenos mostra-se necessário (RAMOS, 2001).

Os asfaltenos podem ser caracterizados segundo a sua estrutura química, o que pode estabelecer relações entre o comportamento dos asfaltenos e seus aspectos químico-estruturais, ou segundo a sua massa molar média, que é o único parâmetro físico-químico que pode ser utilizado em modelagens termodinâmicas de precipitação de asfaltenos. A caracterização dos asfaltenos segundo a sua estrutura química facilita a compreensão do fenômeno de agregação do mesmo e o do seu comportamento em diferentes solventes e, por isso, este foi o método de caracterização escolhido neste trabalho.

As técnicas analíticas utilizadas foram a análise elementar e a ressonância magnética nuclear de prótons (RMN-¹H). Com a análise elementar pôde-se determinar o conteúdo de insaturações e condensação de carbonos da amostra analisada, a partir do percentual de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio presentes na amostra. Já na ressonância magnética nuclear é possível obter o índice de hidrogênios saturados e aromáticos da amostra, descobrindo-se assim se a natureza das moléculas de hidrogênio/carbono é aromática ou saturada.

II.2.4.1 Técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN – ¹H)

A técnica de ressonância magnética nuclear parte do princípio de que os núcleos que possuem momento dipolo magnético não nulo ($spin \neq 0$) comportam-se como pequenos ímãs. A aplicação de um campo magnético afeta os níveis de energia de spin, permitindo observar, em ressonância, os espectros resultantes das transições entre estes níveis (DONOSO, 2003).

Dessa forma, ao submeter à amostra a um campo magnético intenso (a partir da excitação com radio-frequência específica) os núcleos de hidrogênio (H) e carbono (C), que apresentam momento magnético nuclear, entram em ressonância com a radiofrequência aplicada a esta amostra, que absorve a energia eletromagnética em frequências características para cada núcleo da molécula que está sendo analisada. Registra-se então um espectro de radiofrequência versus absorção.

Na tabela II.7 pode-se observar que os espectros para o próton de hidrogênio se dividem nas seguintes faixas:

Tabela II.7 Divisão de faixas para o espectro de RMN H1 dos asfaltenos

| Faixa (ppm) | Região Correspondente |
|--------------------|--|
| 0 – 2 | Região dos Hidrogênios Alifáticos |
| 2 – 4 | Região dos Hidrogênios Polares próximos à heteroátomos (S, N, O) |
| 6 – 9 | Região dos Hidrogênios Aromáticos (Nicodem ET al., 1997) |

Fonte: Adaptado de PESARINI, 2008

Estas regiões são integradas e normalizadas, fazendo-se com que a região de 0-2 ppm tenha sempre área igual à unidade. Assim, as áreas relativas aos hidrogênios alifáticos, polares e aromáticos dos asfaltenos correspondem ao percentual de tipos de hidrogênio presentes no asfalto analisado (PESARINI, 2008).

A RMN já é uma técnica consolidada pela literatura para a caracterização de moléculas de asfalto e petróleo e, por isso, foi a técnica escolhida para a caracterização das moléculas de asfalto estudadas.

II.2.5 Métodos para Prevenção/Remediação da Precipitação de Asfaltenos

A fim de minimizar os problemas gerados pela deposição dos asfaltenos, alguns métodos tanto de prevenção quanto de remediação da precipitação destes compostos vem sendo utilizados nas linhas de produção do óleo, nos poços e na cabeça de poço (na árvore de natal, especificamente). Dependendo de fatores como quantidade de depósito formado, capital disponível para a operação e tempo necessário para a remoção dos depósitos, os métodos a serem utilizados podem ser de natureza química ou física (ROCHA, 2006).

Os métodos físicos de remoção de asfaltenos consistem na utilização de PIG (Pipeline Inspection Gauge), dispositivos inseridos nos dutos que se locomovem livremente, seguindo o fluxo do fluido ali existente. Ao longo de seu percurso, o PIG vai removendo incrustações, depósitos (inclusive os de asfaltenos) ou qualquer outro material aderido à tubulação através

da força de atrito gerada entre este dispositivo e a parede da tubulação, arrastando a maior parte do material que se encontra depositado. Atualmente, existe a linha de PIG's inteligentes, também capazes de identificar problemas estruturais nas tubulações através de sensores avançados, que aumentam a eficiência de inspeção estrutural e reduzem seus custos (MEDEIROS, 2010). Apesar de o método apresentar baixo custo, uma vez que é somente necessário um acesso no início e no final da linha a sofrer a limpeza, este apresenta como desvantagem a necessidade de diminuir ou até mesmo parar a produção de petróleo para a passagem do dispositivo. Sendo assim, uma diminuição da produção acarreta na diminuição de lucros gerados por aquele poço. Alguns PIG's estão representados na figura II.6.



Figura II.6 Pigs de limpeza tipo espuma, constituídos de poliuretano (PIPING PRODUCTS AND SERVICE ASSOCIATION, 2011)

Dos métodos químicos existentes, os mais utilizados estão listados abaixo:

i. Método químico através do uso de solventes: A utilização de solventes orgânicos aromáticos (como benzeno e tolueno) para remoção de incrustações e depósitos orgânicos vem sendo realizada há algum tempo nas linhas de produção do óleo e mostra-se eficiente para tal. Este método apresenta baixíssimos custos (envolve somente a compra do solvente e o bombeamento do mesmo), porém o fato da passagem de solvente implicar em uma parada de produção acarreta em grandes perdas econômicas para a indústria do petróleo. Além disso, esses solventes são carcinogênicos, tóxicos e inflamáveis colocando não só a saúde dos trabalhadores que os manipulam em risco como gerando danos ao meio ambiente. Devido a essas desvantagens, procura-se diminuir a utilização destes solventes nas operações de limpeza das linhas de produção de petróleo e optar por métodos que geram menores perdas de produção e são menos perigosos aos trabalhadores e ao meio ambiente.

ii. Método químico através do uso de dispersantes: Os dispersantes de asfaltenos são capazes de solubilizar floculados de asfaltenos já formados, sendo caracterizado assim como um método de Remediação para a precipitação de asfaltenos.

iii. Método químico através do uso de inibidores de asfaltenos: Os inibidores de asfaltenos são capazes de impedir a agregação de moléculas de asfaltenos, estabilizando-as e solubilizando-as, evitando assim a sua precipitação. Este método pode ser utilizado não só para remediação como também para prevenção se o inibidor for constantemente adicionado à linha de produção. Os custos são baixos uma vez que envolvem somente a compra do inibidor e o seu bombeamento para a linha de produção. Não apresenta riscos ao meio ambiente (RAMOS, 2001) e sua aplicação não exige parada de produção e, conseqüentemente, perda de lucratividade. Devido a esses fatores, inibidores de asfaltenos vêm sendo cada vez mais utilizados para prevenir e remediar a deposição dos asfaltenos.

II.2.5.1 Inibidores de Asfaltenos

A aplicação de inibidores para a prevenção e remediação da deposição dos asfaltenos vem sendo estudada extensivamente ao longo dos anos. Os inibidores são capazes de modificar a pressão de “onset” dos asfaltenos (pressão na qual estes começam a precipitar) e de retardar a sua precipitação, fazendo com que precipitem em um ponto do sistema de produção no qual o depósito possa ser tratado mais facilmente (KELLAND, 2009).

Em estudos laboratoriais e de campo, tanto inibidores quanto dispersantes de asfaltenos mostraram-se óleo-específicos, ou seja, um inibidor do tipo 1 é eficaz para um asfalteno presente em um óleo A, mas não é eficaz para um asfalteno presente em um óleo B. Cada óleo vai exigir um determinado tipo de inibidor, que vai depender da sua estrutura química e das interações ácido-base existentes entre o inibidor e o asfalteno. Devido a esse fato, quando são sintetizados, os inibidores comerciais são testados no maior número de óleos possíveis para a obtenção de um inibidor mais eficiente e que possa ser utilizado em tipos diferentes de petróleo. Em geral inibidores de asfaltenos são poliméricos e, conseqüentemente possuem diversos pontos nos quais pode ocorrer a interação com os asfaltenos, resultando numa boa inibição. Além disso, se o inibidor apresentar longas cadeias alquílicas, tal fato pode ajudar a dispersar qualquer agregado de asfalteno formado uma vez que essas cadeias podem modificar a polaridade do agregado, tornando-o mais disperso no óleo cru.

Estudos de precipitação de asfaltenos com n-heptano mostram que a adição de inibidor só começa a ser eficiente na prevenção dos precipitados de asfalteno quando uma concentração crítica de inibidor é alcançada, ou seja, abaixo dessa concentração o inibidor não apresenta nenhum efeito de inibição sobre os asfaltenos precipitados. Já em concentrações

acima da crítica, os inibidores acarretam numa diminuição drástica na floculação dos asfaltenos (ASOMANING, 2003 apud KELLAND, 2009). Os dispersantes de asfaltenos, por sua vez, apresentam uma ação proporcional à sua concentração na amostra. Sendo assim, inibidores de asfaltenos possuem melhor aplicação em atividades de exploração e produção que apresentam pressões abaixo da pressão de bolha e os dispersantes de asfaltenos podem ser aplicados em condições nas quais os inibidores não são eficientes, quando os floculados de asfalto precisam ser dispersos para prevenir a sua deposição.

Inibidores de asfaltenos podem ser injetados pela própria linha de produção do óleo, pelo sistema de gás *lift* ou pela própria cabeça de poço, no seu tratamento contínuo. A concentração ótima de um inibidor comercial pode estar entre 20-100 ppm, dependendo do inibidor e do tipo de óleo no qual este será inserido.

Inibidores comerciais são difíceis de serem caracterizados devido ao fato de serem produzidos sem nenhum critério científico e sim pelo método experimental de tentativas (ROCHA, 2006). As formulações destes inibidores são consideradas “segredo industrial”, não sendo reveladas nem aos principais compradores. Tal fato dificulta a escolha de um inibidor para um asfalto previamente caracterizado proveniente de um determinado tipo de óleo pois, dado a composição do inibidor, as chances de verificar a eficiência do mesmo (a partir de simulações ou de testes experimentais) seriam maiores.

Para campos existentes no pré-sal brasileiro da bacia de Campos, o uso de inibidores comerciais de asfaltenos mostra-se de grande importância visto que o óleo, além de estar submetido à gradientes de pressão e temperatura, também contém grande quantidade de gás carbônico, condições essas favoráveis para a deposição de asfaltenos. Por esse motivo, o método de inibição a partir da utilização de inibidores foi o método escolhido para ser utilizado neste trabalho.

II.2.5.2 Testes de Inibição de Asfaltenos utilizando Inibidores Comerciais

Para prevenir ou remediar o problema causado pela deposição de asfaltenos, uma fase experimental, na qual testes de inibidores comerciais são realizados, mostra-se necessária. Na literatura, alguns tipos de testes já vem sendo utilizados para determinar o ponto de onset dos asfaltenos (ponto no qual se inicia a floculação e precipitação dos asfaltenos):

- Viscosimetria (WERNER et al., 1998 apud BARBOSA, 2011)
- Microscopia Óptica (RAMOS, 2001; GARRETO, 2011)

- Espalhamento de nêutrons em baixo ângulo e Espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SIROTA, 2005 apud BARBOSA, 2011).
- Espectroscopia no Ultravioleta Visível (GARRETO, 2011; OLIVEIRA, 2006).
- Condutividade Elétrica (FOTLAND et al.,1993, apud BARBOSA, 2011).

A metodologia adotada neste trabalho foi a de condutividade elétrica, porém o objetivo não foi determinar o onset das amostras de asfaleno analisadas e sim a interação desses asfalenos com os inibidores analisados.

II.2.5.2.1 Testes de Condutividade Elétrica

Para entender a condutividade, é necessário primeiramente estabelecer alguns conceitos:

- A corrente elétrica é o movimento de elétrons carregados negativamente ou em direção a um fluxo de cargas positivas.
- A resistividade elétrica quantifica a diferença na mobilidade de elétrons de diferentes materiais.
- Os portadores de carga podem ser elétrons livres, como no caso dos metais, ou íons, que resultaram da dissociação de compostos inorgânicos. São esses compostos os responsáveis por conduzir eletricidade em soluções eletrolíticas e aquosas (CARDOZO, 2007).

Logo, a condutividade elétrica consiste na habilidade que um material possui para conduzir a corrente elétrica sendo esta propriedade o inverso da resistividade elétrica de um material. Esta também pode ser definida como o inverso da resistência em ohms medida entre as faces opostas de um cubo de 1cm de uma solução aquosa em uma temperatura especificada (ASTM D 1125-95).

A condutividade já vem sendo utilizada na literatura em diversos processos como, por exemplo, para avaliar o emprego de diversos tipos de madeira em construções, para o desenvolvimento de ciências agrícolas e de alimentos ao empregá-la para o conhecimento de grãos e sementes, para o desenvolvimento de materiais refratários, para a monitoração da salinidade em óleos (CARDOZO, 2007), dentre outros. No campo dos asfalenos, alguns pesquisadores utilizaram a condutividade elétrica por corrente contínua para a determinação da concentração crítica de nanoagregados de asfalenos (HUANG, 2009), para conhecer

algumas das propriedades dos asfaltenos e para prever a sua capacidade de adsorção em superfícies sólidas (LAMIA, 2010). Essas técnicas, porém não utilizam condutivímetros e sim células condutimétricas nas quais a condutividade é determinada indiretamente.

Soluções de asfaltenos são capazes de conduzir correntes elétricas devido não só ao fato de apresentar metais em sua estrutura como também devido aos elétrons presentes nas nuvens eletrônicas de ligações π existentes em suas moléculas. Devido a esse fato, foi adotada neste trabalho, uma metodologia para a realização de testes de inibição de asfaltenos, utilizando-se valores de condutividade das soluções de asfalteno-tolueno, medidas a partir de um condutivímetro. A técnica se mostrou satisfatória para a comparação de soluções de asfaltenos de diferentes concentrações, para a observação da mudança de comportamento da solução com a adição de um agente precipitante e para a comparação do efeito inibidor de três inibidores comerciais distintos analisados.

II.2.5.2.1 Testes de Espectroscopia de Infra-Vermelho Próximo (NIR)

A espectroscopia de infra-vermelho próximo consiste na incidência de radiação (no comprimento de onda do infravermelho) em uma amostra orgânica e na quantificação da absorção vibracional das moléculas dessa amostra. O resultado consiste na relação de algumas características das substâncias presentes na amostra analisada e do ambiente em que estão inseridas, sendo os resultados sintetizados em um espectro com bandas nos comprimentos de onda nos quais a radiação foi absorvida.

A região espectral do infravermelho próximo compreende a região do espectro eletromagnético que vai de 750 nm a 2500 nm (figura II.7). A absorção de radiação eletromagnética nessa região ocorre quando a energia da radiação tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais; ou seja, o processo está relacionado à ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética (MONTEIRO, 2011).

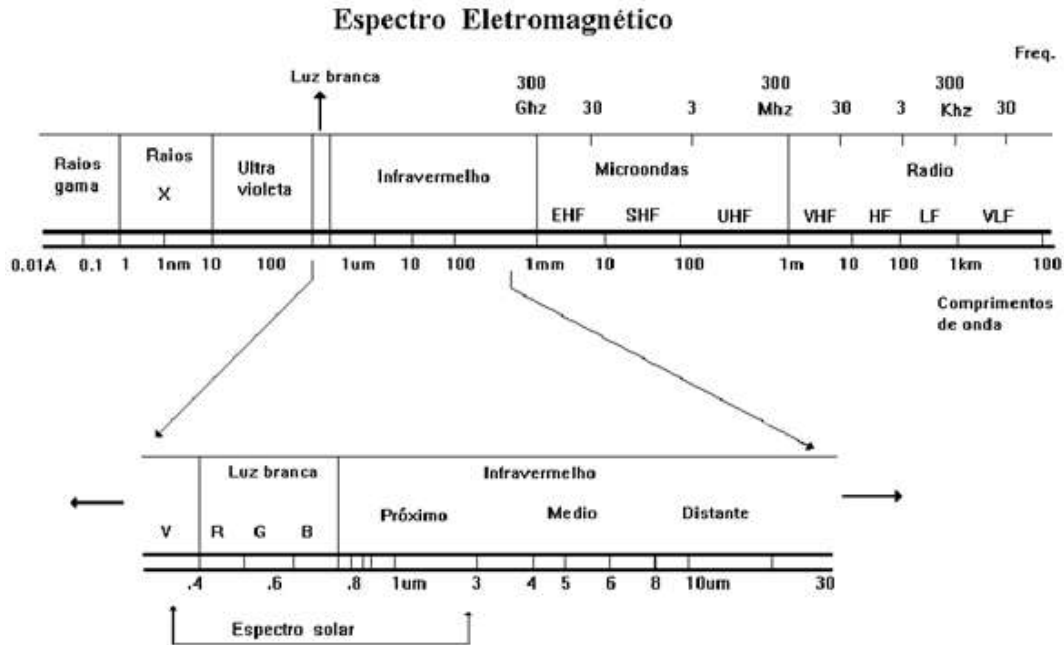


Figura II.7 Espectro Eletromagnético (UNESP, 2011)

As aplicações da espectroscopia NIR utilizam os princípios de absorção e refletância. A absorção não é útil para identificar substâncias onde os limites de detecção são da ordem de 0,1%, mas em compensação tem excelentes resultados em análises quantitativas de compostos contendo hidrogênio ligado a carbono, nitrogênio e oxigênio (ARAUJO, 2007). Uma vez que a absorção de uma solução é diretamente proporcional à concentração de soluto nessa solução (lei de Lambert-Beer), pode-se construir uma curva a partir de dados de concentração das amostras e dos seus respectivos valores de absorbância.

A aplicação da técnica de NIR tem sido cada vez mais comum na interação da indústria de petróleo com laboratórios acadêmicos, através de projetos e contratos de prestação de serviços, visando o desenvolvimento de aplicações da espectrofotometria NIR para produtos e processos. No campo dos asfaltenos os trabalhos como os de MAZZEO (2010), SILVA (2011) e GARRETO (2011) utilizaram a técnica de NIR para a determinação do ponto de onset desses compostos e obtiveram resultados satisfatórios.

Para a utilização da análise de espectroscopia de infravermelho próximo em soluções de asfaltenos, é necessário determinar o comprimento de onda ideal para tais análises, no qual os resultados de absorção apresentados pela solução ficam mais próximos do intervalo de 0 a 1. Com esse objetivo, GARRETO (2011) realizou análises preliminares na faixa de comprimento de onda de 1280 a 2560 nm e os resultados estão representados nas figuras II.8 e II.9.

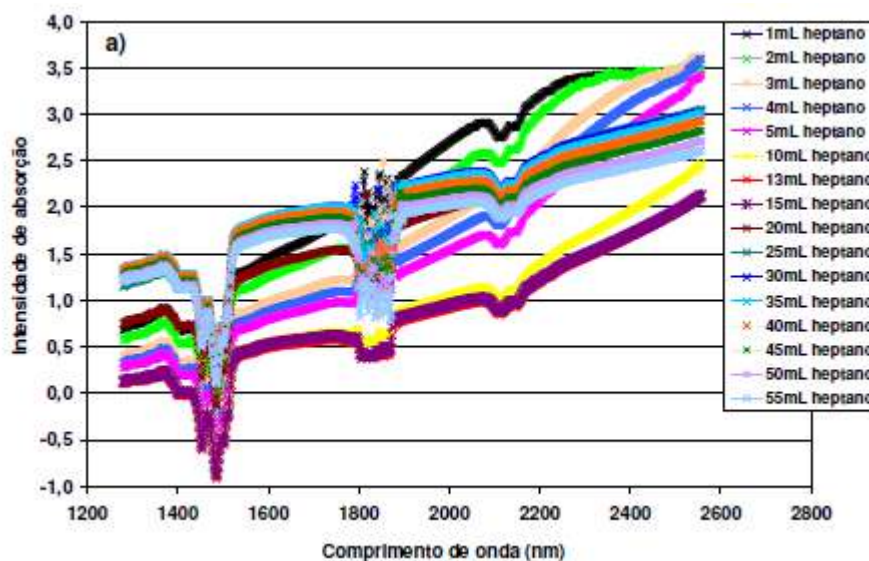


Figura II.8 Curva de diluição do petróleo A com n-heptano: Comportamento da absorção de acordo com o comprimento de onda utilizado, variando-se o volume de n-heptano adicionado (GARRETO, 2011).

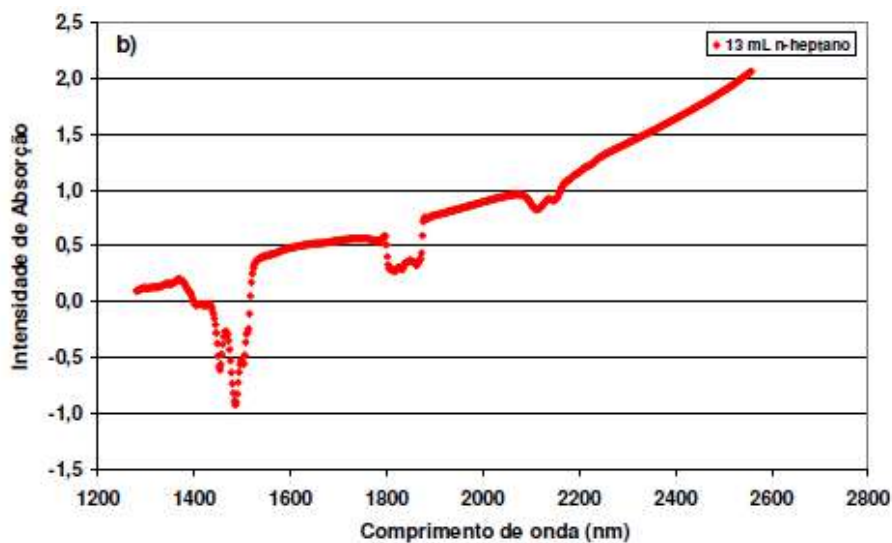


Figura II.9 Volume de n-heptano utilizado para induzir a precipitação de asfaltenos (GARRETO, 2011).

Tomando-se como referência a curva de intensidade de absorção determinada para o petróleo contendo 13 mL de n-heptano (quantidade aproximada necessária para induzir o início de precipitação dos asfaltenos) (figura II.9), observou-se que em comprimentos de onda na faixa de aproximadamente 1520 e 2100 nm a intensidade de absorção varia entre 0 e 1, faixa de maior precisão de análise pelo equipamento. Baseado neste resultado optou-se pela realização das análises na região de comprimento de onda de 1600 nm por ser um valor intermediário da faixa na qual as curvas apresentam uma melhor continuidade e definição

para todas as diluições e, também, pelo fato de o valor de intensidade de absorção ser um valor médio entre 0 e 1 para o sistema petróleo contendo o volume de n-heptano necessário para o início da precipitação dos asfaltenos (13mL). Além disso, 1600 nm é um dos comprimentos de onda utilizados na literatura para análise de petróleo puro uma vez que este é constituído principalmente por moléculas aromáticas as quais são principalmente estudadas nesse comprimento de onda (OH, 2004, FOSSEN, 2004). Sendo assim, o comprimento de onda de 1600 nm foi o comprimento escolhido para as análises realizadas neste trabalho.

A técnica de espectroscopia de infravermelho próximo é uma técnica rápida, já utilizada e aprovada pela literatura para soluções de asfaltenos e que apresenta grande precisão.

CAPÍTULO III - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são descritos os materiais, equipamentos e metodologias empregadas no desenvolvimento deste trabalho.

III.1 MATERIAIS UTILIZADOS

A seguir, são relacionados em ordem alfabética, os materiais e reagentes utilizados neste trabalho:

- Clorofórmio Deuterado: da VETEC Química Fina, Ltda, com grau de pureza P.A., usado como recebido.

- Depósito de asfaltenos provenientes de um óleo de um campo americano, fornecido pela NALCO (N-1) para obtenção de asfaltenos.

- Inibidores Comerciais de Asfaltenos: fornecidos pela NALCO, utilizados como recebidos.

- n-Heptano: proveniente da VETEC Química Fina, Ltda, com grau de pureza P.A., usado como recebido.

- Resíduo de vácuo de um óleo não convencional proveniente de um campo brasileiro fornecido pelo CENPES, para obtenção dos asfaltenos (C-1).

- Tolueno: proveniente da VETEC Química Fina, Ltda, com grau de pureza P.A., usado como recebido.

III.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A seguir, são relacionados os equipamentos utilizados nesse trabalho:

- Banho de Resfriamento Nova Ética – N480.

- Banho de Ultra-som CTA do Brasil, modelo D409A.

- Condutivímetro de bancada QUIMIS, modelo Q405M cuja faixa de medição é de 0 - 19,999 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) Varian, modelo INOVA de 500 MHz (11,7 T).

- Filtro à Vácuo Vacuumbrand, com bomba acoplada tipo Diaphragm Vacuum Pump, cuja vazão é de 1,7120 m³/h e s pressão 9,0 mbar.

- Rotaevaporador Fisotom Brasil, modelo 802.

III.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS

A metodologia empregada neste trabalho foi dividida em quatro etapas, sendo que a pesquisa bibliográfica foi realizada continuamente e esteve conectada diretamente a todas elas. As etapas foram divididas em: Extração de asfaltenos (segundo o método IP 143), caracterização de asfaltenos (pelas técnicas de análise elementar e ressonância magnética nuclear de prótons), testes de inibição de asfaltenos (testes de condutividade) e seleção do inibidor mais eficiente. A figura III.1 ilustra resumidamente essa metodologia.

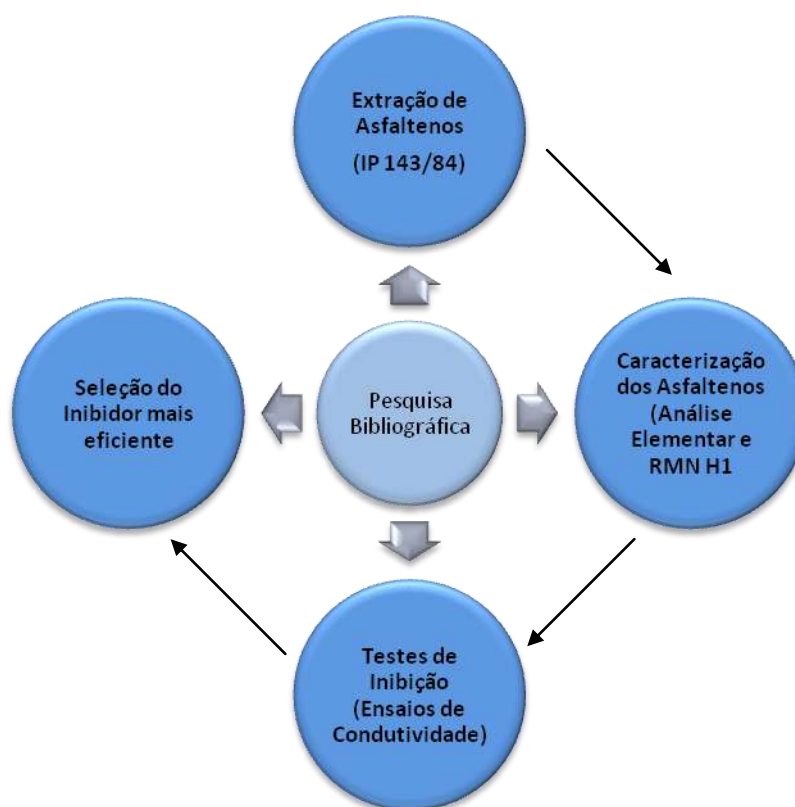


Figura III.1 Esquema que representa a Metodologia utilizada no Trabalho

III.3.1 Origem das Amostras de Resíduo

O depósito proveniente de óleo com característica similar às do pré-sal brasileiro da bacia de Campos (grande quantidade de gás carbônico, alta instabilidade, baixo teor de asfaltenos e elevado grau API) foi fornecido pela empresa NALCO. O índice SARA do óleo que originou o depósito, é mostrado na tabela III.1.

Tabela III.1 Índice SARA do óleo que originou o depósito N-1

| Amostra | Saturados (%) | Aromáticos (%) | Resinas (%) | Asfaltenos (%) |
|----------------|----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| N-1 | 59,56 | 32,76 | 6,95 | 0,73 |

Para os testes de inibição, foi utilizado o asfaleno proveniente deste depósito N-1 e o asfaleno proveniente de um resíduo de vácuo de um óleo campo não-convencional brasileiro (C-1).

O grau API dos óleos de onde os resíduos são orgindados é: 35,0 para o depósito fornecido pela Nalco (N-1), sendo este considerado um óleo leve e 20,2 para o resíduo de vácuo fornecido pelo CENPES, sendo este considerado um óleo pesado.

III.3.2 Extração de Asfaltenos pelo Método IP 143

Uma vez que um método para a extração de asfaltenos foi padronizado pelo Institute of Petroleum of London – (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products – vol.1 IP – 143, ASTM 6560-00), e este é muito aceito e utilizado pela literatura, esta foi a metodologia empregada na etapa de extração de asfaltenos deste trabalho (figura III.2).

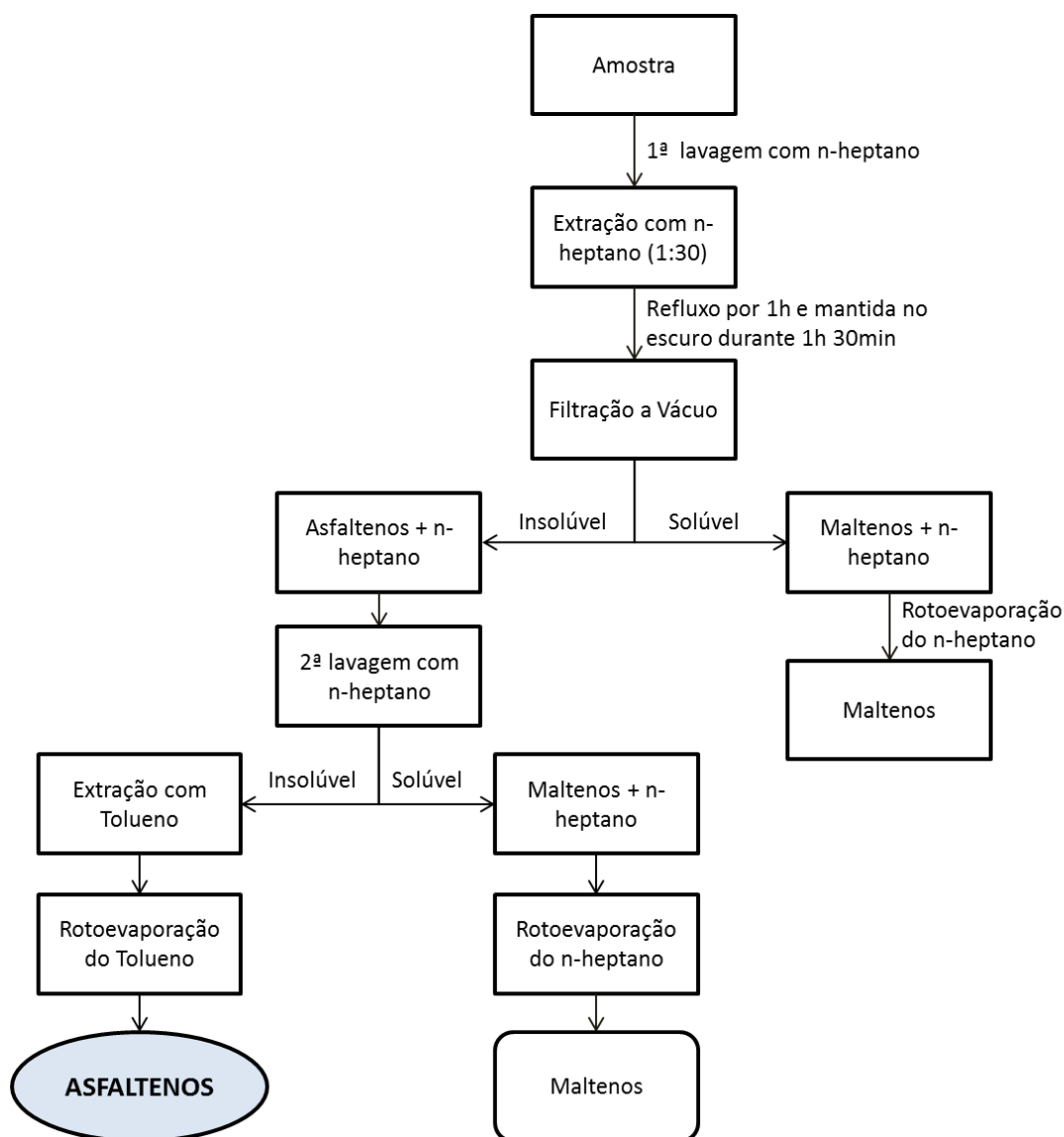


Figura III.2 Extração de Asfaltenos pelo método de IP 143.

As lavagens com n-heptano têm como objetivo a separação de asfaltenos e resinas, garantindo que o precipitado sólido obtido seja formado somente por asfaltenos, uma vez que esses são insolúveis em n-heptano. Já a etapa de extração em tolueno, tem como objetivo solubilizar todo o asfalteno retido na etapa de lavagem e filtração e a partir de um ensaio de rotaevaporação, evaporar o tolueno e obter os asfaltenos na forma sólida. A figura III.3 representa, em diferentes tempos, a segunda lavagem do método IP 143.

Para a etapa de extração foram utilizados balões volumétricos a peso constante de 100 e 250 mL, um conjunto de condensadores, conectados a um banho de resfriamento Nova Ética

– N480, um filtro à vácuo Vacuumbrand, Diaphragm Vacuum Pump, e um rotoevaporador Fisotom Brasil, modelo 802 para a recuperação dos solventes.



Figura III.3 Fotografia da segunda lavagem com n-heptano na Extração de Asfaltenos. O balão no canto esquerdo representa o início da lavagem, quando o solvente foi adicionado ao balão. Já os outros balões correspondem ao decorrer da lavagem.

III.3.3 Caracterização de Asfaltenos

III.3.3.1 Técnica de Análise Elementar

A técnica de análise elementar foi realizada no equipamento Perkin-Elmer 2400 – Serie II – CHNS/O Analyser, operando em modo CHNS, no qual é usado o método de combustão para converter os elementos da amostra em gases simples como CO_2 , H_2O , N_2 e SO_2 .

A partir dos resultados, pode-se verificar o percentual em massa dos principais elementos (C, H, N, O) constituintes de amostra, o que permite modelar sua possível estrutura química e determinar as propriedades do tipo de asfalteno analisado.

III.3.3.2 Técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

O equipamento utilizado para a análise de ressonância magnética nuclear de Prótons foi o Varian INOVA de 500 MHz (11,7 T) e a amostra foi dissolvida em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e colocada em tubos de ressonância de 5mm. As condições das análises foram:

- Temperatura: 27°C
- Frequência de observação de H: 299,95 MHz
- Número de varreduras: 128
- Sequência de pulso: s2 pul

III.3.4 Testes de Inibição de Asfaltenos

III.3.4.1 Condutividade

A condutividade das soluções de asfalteno-tolueno foi determinada utilizando-se o equipamento mostrado na figura III.4.

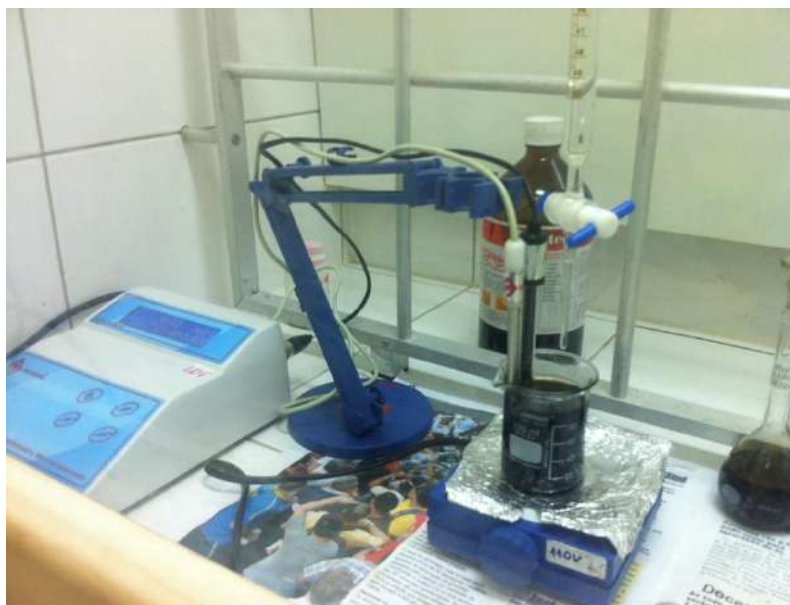


Figura III.4 Foto do experimento de condutividade.

O Condutivímetro utilizado foi o de bancada QUIMIS, modelo Q405M, uma placa de agitação IKA – WERKE (0 – 1500 1/min) e buretas de 10 e 50 mL foram utilizadas para a adição do agente floculante (n-heptano) afim de se observar o início de precipitação dos asfaltenos.

Primeiramente utilizou-se um asfaleno proveniente de um resíduo de vácuo, fornecido pelo CENPES. Os primeiros ensaios realizados tiveram como objetivo a construção de uma curva-branco condutividade por concentração de asfaltenos das soluções. Para isso, uma solução-mãe de 5,16g/L de asfaleno-tolueno foi preparada e posteriormente dissolvida, resultando nas seguintes concentrações: 0,5g/L, 1,0g/L, 2,0g/L, 3,0g/L e 4,0g/L.

A etapa seguinte consistiu em analisar o comportamento da condutividade da solução-mãe de asfaltenos (5,16g/L) com a adição de n-heptano, construindo-se uma curva condutividade por volume de n-heptano. No primeiro teste, optou-se por adicionar o n-heptano de 1 em 1mL, utilizando-se uma bureta de 10 mL, visto que o volume a ser adicionado de floculante era desconhecido. Já para os testes seguintes, o agente floculante foi adicionado num volume de 5 em 5mL, utilizando-se uma bureta de 50mL, uma vez que no teste anterior, determinou-se que o volume adicionado de tolueno era próximo de 90 mL.

A última etapa dos testes de condutivimetria consistiu na adição de três inibidores à solução-mãe de asfaltenos analisada. Uma concentração de 2500 ppm de inibidor (muito acima da faixa de 20 – 100 ppm) foi escolhida uma vez que neste trabalho não dispôs-se de tempo disponível para a realização de testes de otimização da concentração de inibidor. Logo, optou-se por uma concentração bem alta, que garantisse a ação do mesmo nas soluções de asfaleno-tolueno analisadas.

Os inibidores foram adicionados à solução-mãe e estes foram submetidos à agitação durante 5 minutos. Após a agitação, a cada leitura de condutividade adicionava-se um volume de 5 mL de n-heptano na solução, afim de se observar e comparar o comportamento da mesma com e sem a adição dos inibidores.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentado um resumo de todos os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho. Primeiramente serão apresentados os teores de asfaltenos obtidos através da metodologia de extração IP 143. Em seguida, os resultados de caracterização a partir das técnicas de análise elementar e ressonância magnética nuclear de prótons serão apresentados e relacionados entre si, a fim de se obter informações a respeito da estrutura da molécula de asfalteno analisada. Os últimos resultados são referentes aos testes de inibição, nos quais a eficiência de três inibidores comerciais é avaliada, primeiramente nas amostras provenientes do CENPES (C-1), a fim de validar a metodologia proposta, e posteriormente nas amostras fornecidas pela NALCO (N-1), para determinar o tipo de inibidor mais eficiente para o asfalteno analisado. Realizou-se ainda uma comparação entre os resultados obtidos para os testes de inibição das duas amostras, com a finalidade de mostrar as diferenças apresentadas por asfaltenos provenientes de diferentes campos.

IV.1 TEOR DE ASFALTENO PRESENTE NAS AMOSTRAS ANALISADAS

O resíduo de vácuo fornecido pelo CENPES (C-1), proveniente de um campo não-convencional brasileiro, e o depósito fornecido pela NALCO (N-1) que possui características similares às do pré-sal brasileiro da bacia de Campos, foram extraídos pelo método IP-143, e os teores de asfalteno obtidos podem ser vistos na tabela IV.1.

Tabela IV.1 Percentual de asfalteno extraído pelo método IP 143

| Amostras | Percentual de Asfalteno (%) |
|-----------------|------------------------------------|
| N-1 | 36,4 ($\pm 1,0$) |
| C-1 | 11,9 ($\pm 0,4$) |

A diferença entre os percentuais pode ser explicada pelo fato de que a amostra C-1 é proveniente de um resíduo de vácuo enquanto a amostra N-1 é proveniente de um depósito formado pela precipitação de alguns compostos e, por isso, possui uma quantidade muito maior de asfaltenos capaz de ser extraída.

IV.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

IV.2.1 Técnica de Análise Elementar

A técnica de análise elementar foi realizada para as amostras de resíduo de vácuo C-1 e N-1 e o resultado obtido está representado na tabela IV.2.

Tabela IV.2 Análise Elementar dos Asfaltenos

| Amostra de asfalto | C (%) | H (%) | N (%) | O (%) | S (%) |
|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| N-1 | 73,7 | 4,9 | 0,8 | 14,5 | 2,0 |
| C-1 | 87,0 | 7,7 | 2,3 | 2,0 | 1,0 |

Pode-se observar que, tanto para a amostra N-1 quanto para a amostra C-1, a porcentagem de carbono é muito maior do que a porcentagem de hidrogênio, o que indica um alto conteúdo de insaturações e condensação de anéis aromáticos nas moléculas de asfalto. Também se observa que o percentual de nitrogênio é alto para o asfalto proveniente de C-1, o que pode ser indício da presença deste elemento na forma de porfirinas. O maior percentual de oxigênio para a amostra N-1 pode indicar uma maior quantidade de grupamentos carbonílicos e/ou carboxílicos neste tipo de molécula de asfalto.

Sabendo-se que a soma dos percentuais dos elementos presentes na amostra N-1 não totaliza 100, o percentual restante é referente a outros elementos presentes, porém em percentuais não significativos.

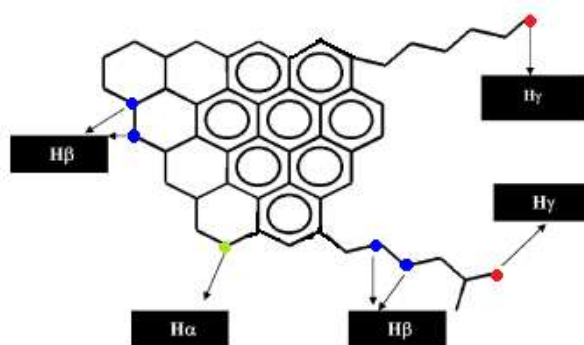
IV.2.2 Técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

A composição química da fração de asfalto das amostras N-1 e C-1, caracterizadas por ressonância magnética nuclear de próton é apresentada na tabela IV.3. O percentual é obtido através da normalização da área do pico, proveniente do espectro da análise realizada.

Tabela IV.3 Análise de RMN ^1H das amostras C-1 e N-1

| Tipos de Hidrogênio | | Porcentagem (%) N-1 | Porcentagem (%) C-1 |
|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| Aromático | Diaromático | 22,8 | 21,9 |
| | Monoaromático | | |
| Saturado | H_α | 17,8 | 17,6 |
| | H_β | 24,1 | 31,0 |
| | H_γ | 35,2 | 29,5 |
| | Total saturado | 77,2 | 78,1 |

Para interpretar essa tabela, é necessário conhecer a natureza dos hidrogênios presentes na molécula de asfalto, apresentada na figura IV.1. Dentre os hidrogênios saturados existentes, o H_α é o que aparece ligado a anéis saturados ou como substituinte desses anéis, enquanto o H_β é um hidrogênio de natureza desconhecida, podendo tanto aparecer em ramificações quanto em anéis saturados. Já o H_γ é um hidrogênio que está comumente ligado a metilas terminais ou ramificações da sua estrutura.

**Figura IV.1** Molécula de Asfalto com seus Diferentes Tipos de hidrogênios (CARAUTA, 2005 *apud* BARBOSA, 2011).

Para asfaltos de C-1 e N-1 analisados, o percentual de hidrogênios aromáticos, quando comparado ao de hidrogênios saturados é baixo, resultado que pode ser relacionado com o obtido pela técnica de análise elementar. Como há uma grande quantidade de carbonos (de acordo com a análise elementar) e um baixo teor de aromaticidade por parte dos hidrogênios (segundo RMN ^1H), pode-se prever que as moléculas de asfalto dos dois campos são formadas por anéis altamente condensados, com poucos hidrogênios ligados diretamente a eles, o que também pode ser evidenciado pelo alto percentual de oxigênio nas

moléculas. Para N-1, tendo em vista os hidrogênios saturados, o alto percentual de H γ (35,2%) pode estar relacionado com a alta probabilidade de as moléculas apresentarem mais hidrogênios de metilas terminais ou ramificações em sua cadeia alifática. Já a amostra C-1, em relação aos hidrogênios saturados, apresenta um maior percentual para o H β (31,0%), o que indica que a molécula provavelmente apresenta cadeias laterais maiores ou um maior número de anéis naftênicos do que a molécula de N-1.

A partir da figura IV.2 pode-se analisar graficamente a composição dos asfaltenos de N-1 e C-1 segundo o tipo de hidrogênio presente na molécula.

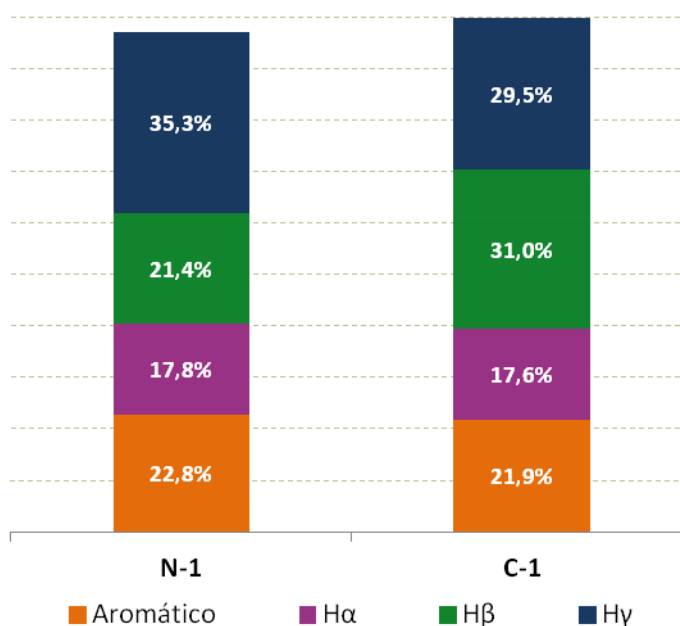


Figura IV.2 Representação gráfica dos percentuais de hidrogênio obtidos no RMN ^1H do resíduo N-1.

IV.3 TESTES DE INIBIÇÃO DE ASFALTENOS

IV.3.1 Testes de Condutividade

IV.3.1.1 Amostra C-1

Para os testes de inibição, a técnica utilizada neste trabalho foi a técnica de condutividade, utilizando-se um condutivímetro de bancada QUIMIS, modelo 405M. Como esta metodologia nunca havia sido utilizada na literatura para testes de inibição de asfaltenos, testes iniciais foram realizados com uma amostra de resíduo C-1, fornecida pelo CENPES.

Primeiramente, uma solução-mãe de asfalteno-tolueno da amostra C-1 de concentração de 5,16g/L foi preparada e dissolvida nas concentrações de 0,5g/L, 1,0g/L, 2,0g/L, 3,0g/L e 4,0g/L. Isso foi feito para medir a condutividade dessas soluções e provar que quanto maior é a concentração de asfaltenos, maior a aromaticidade da solução e assim, maior é a sua condutividade. Com a diluição da amostra essa condutividade diminui de forma a chegar num valor mínimo, que equivale à condutividade do solvente puro. Os resultados apresentam o comportamento esperado e estão expressos no gráfico da figura IV.3.

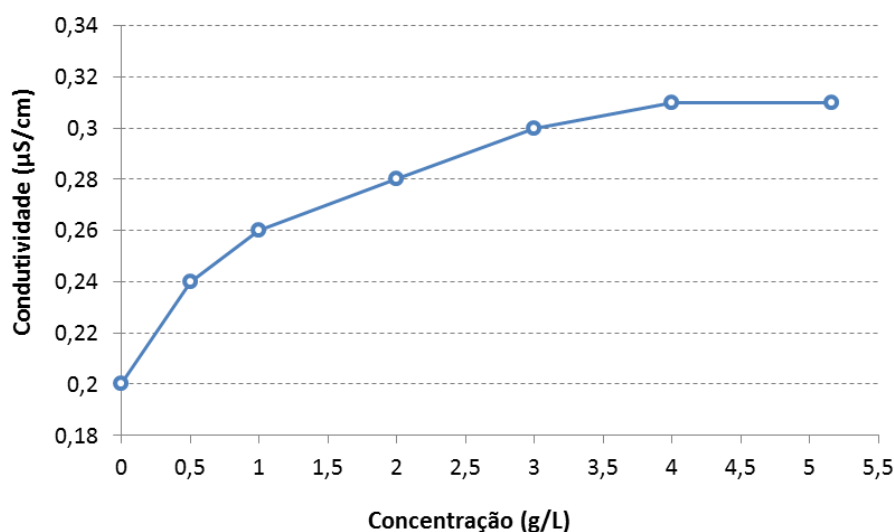


Figura IV.3 Variação da condutividade versus concentração para a amostra C-1.

A próxima etapa consistiu em adicionar, à solução mais concentrada (solução-mãe) certo volume de n-heptano, que é um agente floculante, a fim de verificar o comportamento da condutividade. Utilizou-se no primeiro experimento uma bureta de 10 mL, adicionando-se n-heptano em volumes de 1 em 1 mL, uma vez que o volume de n-heptano era desconhecido. Após o primeiro experimento, verificou-se que o volume adicionado de n-heptano era próximo de 90 mL e por isso, nos experimentos seguintes, optou-se por utilizar uma bureta de 50 mL adicionando-se n-heptano em volumes de 5 em 5 mL. Os resultados, apresentados na figura IV.4, comprovam que a adição de n-heptano, apesar de forçar a precipitação de asfaltenos, também contribui para a diluição da amostra. Essa contribuição referente à diluição da amostra se mostra relevante tanto quanto a referente à precipitação de asfaltenos, uma vez que a condutividade diminui consideravelmente à medida que n-heptano é adicionado. Um teste branco, somente com n-heptano sendo adicionado nessa mesma vazão em uma amostra de tolueno deve ser realizado para verificar a influência da interação entre esses dois solventes na condutividade da solução de asfaltenos.

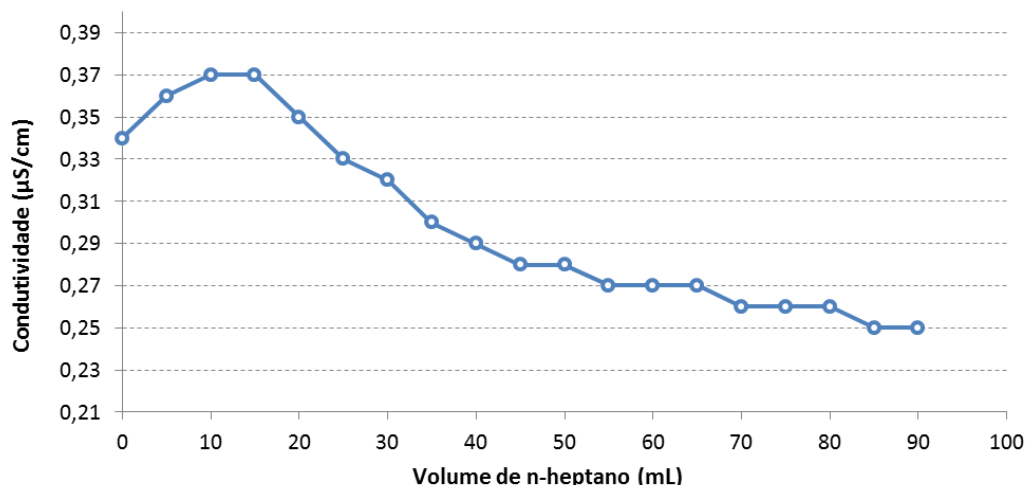


Figura IV.4 Adição de n-heptano à solução da amostra de C-1 de concentração de 5,16mg/L

Para realizar os testes de inibição, três inibidores comerciais, IN-1, IN-2 e IN-3, foram analisados. A concentração de inibidor utilizada foi de 2500 ppm e após adicionada à solução asfático-tolueno, o sistema ficou sob agitação constante por cerca de 5 minutos. A adição de n-heptano foi realizada através de uma bureta de 50 mL, em volumes de 5 em 5 mL, até completar 90 mL de adição. Os resultados podem ser visualizados na tabela do Anexo 2 e na figura IV.5.

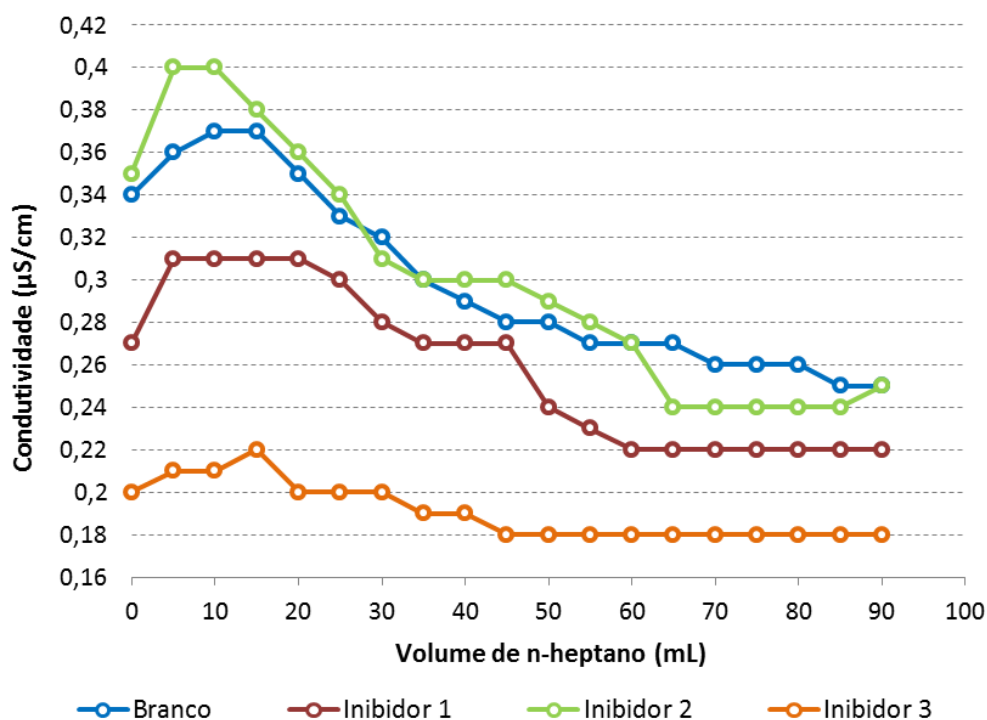


Figura IV.5 Curvas de condutividade de soluções C-1 contendo os inibidores (IN-1, IN-2 e IN-3).

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que a adição dos inibidores IN-1 e IN-3 contribuem para deslocar no sentido decrescente a curva de condutividade da adição de n-heptano à solução-mãe (branco). Além disso, o inibidor IN-3 fez com que a condutividade praticamente não variasse após 40 mL de n-heptano adicionado, deixando a condutividade num valor próximo de $0,18\mu\text{S}/\text{cm}$. Já o inibidor IN-2 deslocou a curva no sentido crescente, fazendo com que o valor da condutividade da solução fosse maior para alguns pontos da curva referente à solução-mãe.

Pode-se entender o comportamento apresentado após a adição de IN-1 e IN-3 analisando a interação dos asfaltenos da solução-mãe com os inibidores estudados. Quando as ligações entre o inibidor e as moléculas de asfaltenos acontecem, pode-se presumir que esse inibidor possui uma interação forte com a molécula a qual se associou. Dessa forma, tanto os elétrons da nuvem pi do anel aromático quanto os elétrons presentes em ligações duplas das moléculas de asfaltenos, que antes eram livres e capazes de conduzir corrente elétrica contribuindo para um aumento da condutividade, deixariam de fazê-lo. Após a adição do inibidor, esses elétrons deixariam de ser livres e passariam a interagir com os elétrons da molécula de inibidor, não estando mais disponíveis para condução de corrente elétrica e diminuindo assim a condutividade da solução. Quanto mais forte é a interação do asfalteno com o inibidor, menor é a condutividade da solução analisada uma vez que menor é a quantidade de elétrons livres para conduzir a corrente elétrica.

Para o inibidor IN-2 o aumento de condutividade pode ser explicado pela fraca interação inibidor-asfalteno. Como consequência, em solução existem os elétrons livres provenientes da molécula de asfalteno e os elétrons livres provenientes da molécula de inibidor o que contribuiria para um aumento da capacidade de conduzir corrente elétrica da solução e para um aumento de condutividade.

Fazendo uma comparação entre os resultados obtidos e considerando a suposição realizada, o inibidor IN-3 é o que apresenta maior capacidade de interagir com a molécula de asfalteno proveniente do resíduo C-1, visto que é capaz não só de diminuir a condutividade da solução, como também de tornar esse valor praticamente constante ao longo da adição de n-heptano.

Visto que esta técnica nunca foi utilizada pela literatura, é necessária a comprovação do resultado obtido. Ensaios de branco devem ser realizados adicionando n-heptano à uma solução de inibidores e tolueno.

IV.3.1.2 Amostra N-1

Após validar a utilização do método de condutividade para testes de inibição de asfaltenos, esses testes foram utilizados na amostra de depósito N-1. A metodologia utilizada para o preparo das soluções foi exatamente a mesma descrita para a amostra C-1.

Primeiramente, à solução-mãe de asfaltenos foi adicionado n-heptano em volumes de 5 em 5 mL com uma bureta de 50 mL, sendo a condutividade acompanhada ao longo da adição, assim como descrito para a amostra C-1. O resultado obtido está expresso na figura IV.6 e mostra que a adição do agente flocculante contribui não só para a precipitação dos asfaltenos como para a diluição da solução utilizada, contribuindo para uma diminuição da condutividade. Porém, após se adicionar 40 mL de n-heptano, a condutividade permanece no valor constante de 0,21 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esse resultado deve ser melhor avaliado, uma vez que, pode indicar que o volume de 40 mL de n-heptano já é suficiente para precipitar todo o asfalto existente, e a partir desse volume adicionado não existem mais elétrons livres que possam conduzir a corrente elétrica ou pode ainda indicar que o tamanho de partícula atingiu um valor máximo após 40 mL de adição do agente flocculante.

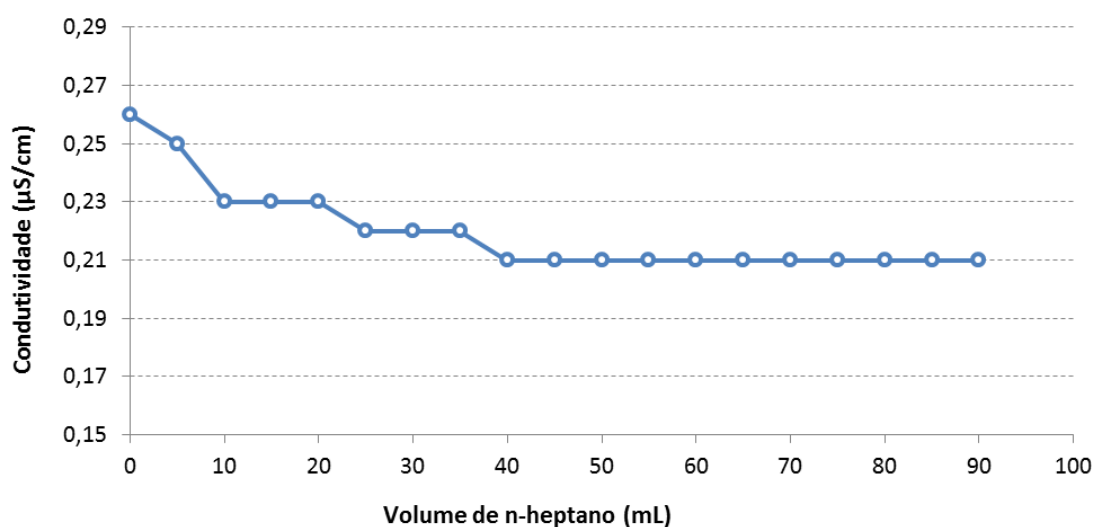


Figura IV.6 Condutividade da solução-mãe de N-1 (5,16 g/L) com a adição de n-heptano.

Após adicionar 2500 ppm de cada inibidor (IN-1, IN-2 e IN-3) à solução, essa foi mantida em agitação constante por aproximadamente 5 minutos. O próximo passo consistiu na adição de n-heptano em volumes de 5 em 5 mL e no acompanhamento da condutividade, até atingir 90 mL de flocculante adicionado. Os pontos obtidos estão apresentados na figura IV.7 e na tabela do Anexo 2.

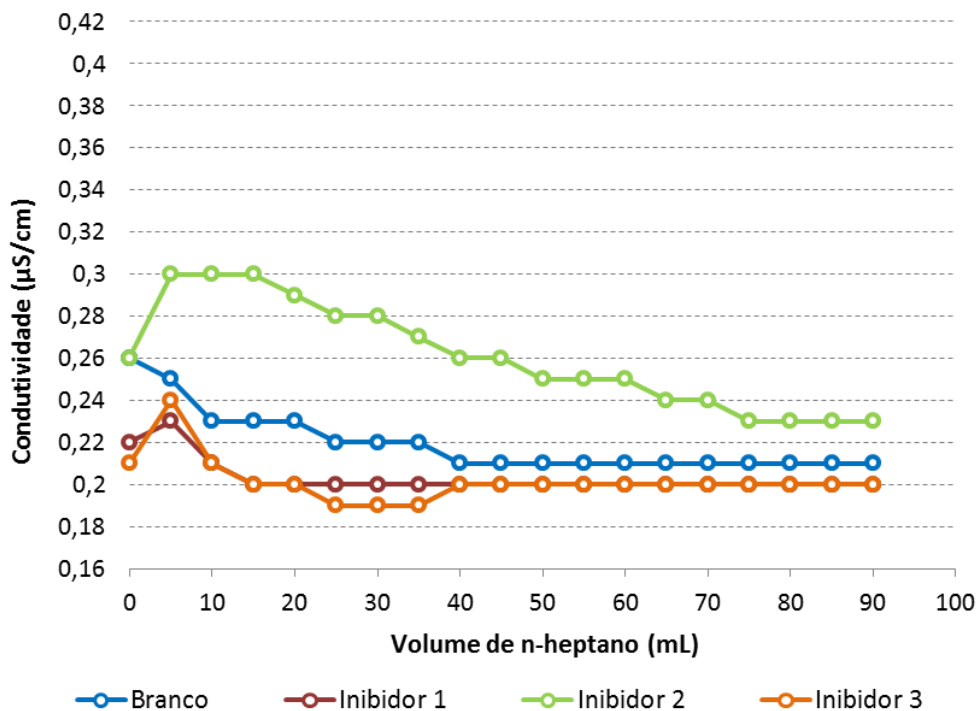


Figura IV.7 Curvas de condutividade de soluções C-1 contendo os inibidores (IN-1, IN-2 e IN-3).

Para a solução da amostra N-1, a adição dos inibidores IN-1 e IN-3 contribuiu para diminuir a condutividade da solução-mãe analisada, o que pode ser explicado pela maior interação desses inibidores com a molécula de asfalto em questão. O IN-2, no entanto, aumenta significativamente a condutividade da solução, o que pode ser explicado pelo fato da interação deste inibidor com a molécula de asfalto ser pequena. Sendo assim, sua adição contribui para um aumento na aromaticidade da solução uma vez que após a adição do inibidor existem tanto os elétrons livres da molécula de asfalto quanto os elétrons livres da molécula de inibidor contribuindo para conduzir a corrente elétrica. Esse resultado é similar ao obtido por C-1.

É possível notar que para as curvas analisadas, exceto para a curva referente ao IN-2, após um volume adicionado próximo de 40 mL de n-heptano, a condutividade da solução atinge um valor constante.

IV.3.1.3 Comparação entre os resultados de condutividade das soluções de asfaltenos provenientes das amostras N-1 e C-1 com a adição de n-heptano.

Primeiramente, comparou-se os dados de condutividade obtidos para as soluções tolueno-asfalteno das amostras N-1 e C-1 de acordo com a adição de n-heptano. Os resultados obtidos estão expressos na tabela IV.4, sendo que o percentual de redução de condutividade com a adição de agente floculante também é analisado.

Tabela IV.4 Comparação entre dados de condutividade das soluções de N-1 e C-1 conforme a adição de n-heptano.

| Adição de n-heptano (mL) | Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) | | Percentual de redução de condutividade (%) | |
|--------------------------|------------------------------------|------|--|-----|
| | N-1 | C-1 | N-1 | C-1 |
| 0 | 0,26 | 0,34 | 0 | 0 |
| 10 | 0,23 | 0,37 | 11 | -8 |
| 20 | 0,23 | 0,35 | 11 | 3 |
| 30 | 0,22 | 0,32 | 15 | 5 |
| 40 | 0,21 | 0,29 | 19 | 13 |
| 50 | 0,21 | 0,28 | 19 | 16 |
| 60 | 0,21 | 0,27 | 19 | 19 |
| 70 | 0,21 | 0,26 | 19 | 22 |
| 80 | 0,21 | 0,26 | 19 | 22 |
| 90 | 0,21 | 0,25 | 19 | 26 |

Pode-se perceber que a condutividade apresentada pela solução da amostra C-1 varia significativamente ao longo da adição do agente precipitante, atingindo um valor 26% menor do que o inicial com a adição de 90 mL de n-heptano. No entanto, para a solução da amostra N-1, a variação da condutividade é maior no início da adição de precipitante. Com apenas 40 mL de n-heptano o valor da condutividade inicial já diminui em 19%, mas mantém-se constante até totalizar 90 mL de n-heptano adicionado. Dessa forma, após 90 mL de n-heptano adicionado a solução que apresenta menor redução de condutividade é a solução de C-1.

RAJAGOPAL (2004) provou que o tamanho das partículas de asfaltenos é constante com o tempo, mas aumenta à medida que se adiciona n-heptano à solução de asfalteno-tolueno. Um aumento da condutividade com a redução do tamanho da partícula pode ser explicado pelo aumento do arraste dos íons em movimento. Relacionando esses fatos com os resultados de condutividade obtidos, pode-se explicar a diminuição da condutividade com o aumento do tamanho das partículas de asfalteno presentes em solução. Sendo assim, à medida que se adiciona n-heptano, as partículas vão aumentando de tamanho e o arraste dos íons em

movimento vai diminuindo. Para N-1, uma hipótese é que em 40 mL de n-heptano adicionado as partículas existentes de asfalto atingiram um tamanho máximo. Já para C-1, até 90 mL de n-heptano adicionado, as partículas continuam aumentando e a condutividade continua diminuindo, não atingindo um valor máximo do tamanho de partícula. Comparando-se ainda C-1 e N-1, pode-se presumir que o tamanho das partículas de asfalto de N-1 é maior do que o das partículas de asfalto de C-1, que apresentam maiores valores de condutividade. Um teste de espalhamento de luz deve ser realizado para confirmar essa suposição.

A partir dos resultados analisados pode-se chegar às seguintes conclusões: Para a solução de N-1, após a adição de 40 mL de n-heptano não há mais redução na condutividade, o que indica que esse volume pode ser suficiente para precipitar todo o asfalto que estava dissolvido em solução ou pode ser suficiente para atingir um tamanho máximo de partícula. Para a solução de C-1, por sua vez, até o volume de 90 mL o valor de condutividade ainda estava diminuindo, e o volume necessário para a precipitação dos asfaltos em solução não foi atingido.

Associando-se o percentual de redução de condutividade com a análise de RMN H1 realizada para as duas amostras estudadas percebe-se que o asfalto de C-1, que possui cadeias laterais maiores (maiores percentuais de H_{β}), provavelmente apresenta mais elétrons disponíveis para condução de corrente elétrica do que o asfalto da amostra N-1. Logo, é provável que esses elétrons estejam conectados a ligações nas cadeias laterais ou nos anéis naftênicos do asfalto proveniente de C-1 e contribuam significativamente para a condução de corrente elétrica.

IV.3.1.4 Comparação entre os testes de inibição de asfaltos provenientes das amostras N-1 e C-1.

Uma comparação entre os resultados obtidos pelos testes de inibição para as duas amostras de asfaltos foi realizada. Sendo assim, comparou-se primeiramente o percentual de diminuição da condutividade gerado pelos inibidores IN-1, IN-2 e IN-3. Tanto na tabela IV.5 quanto na figura IV.8 pode-se analisar os resultados obtidos.

Tabela IV.5 Percentual de redução de condutividade de acordo com o inibidor utilizado.

| Amostra/ Inibidor | <i>Percentual de Redução da Condutividade (%)</i> | | |
|-------------------|---|--------|-------|
| | IN-1 | IN-2 | IN-3 |
| N-1 | 6,7% | -18,9% | 9,4% |
| C-1 | 13,2% | -0,9% | 36,4% |

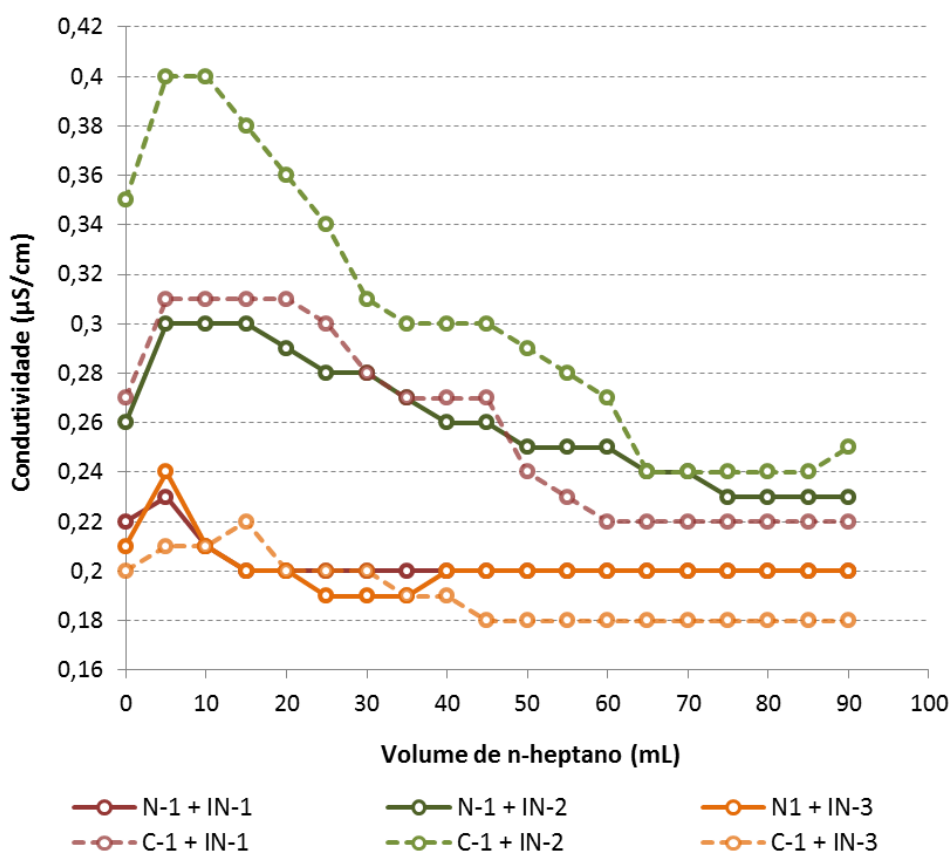


Figura IV.8 Comparação da redução de condutividade com a adição dos inibidores IN-1, IN-2 e IN-3.

O percentual de redução de condutividade foi calculado utilizando-se uma média das condutividades medidas ao longo da adição de n-heptano. A adição do inibidor IN-2, para os dois asfaltenos analisados, provocou um aumento na condutividade das soluções. Isso pode ser explicado pelo fato da interação deste inibidor com a molécula de asfalto ser muito menor do que a interação do IN-1 e do IN-3 com as amostras.

Os inibidores IN-1 e IN-3 foram capazes de provocar uma redução significativa na condutividade de ambas as soluções, sendo o melhor resultado o obtido com a adição do IN-3. Porém, os valores de redução para o asfalto N-1, 6,7% para o IN-1 e 9,4% para o IN-3, foram menores do que os obtidos para o asfalto C-1, 13,2% para o IN-1 e 36,4% para o IN-

3. Essa diferença pode ser explicada pela maior interação entre as moléculas de asfalto de C-1 com os inibidores comerciais IN-1 e IN-3. Essas interações podem ser do tipo ácido-base e ponte de hidrogênio, metal ligante, hidrofóbica e empilhamento aromático, sendo necessária a realização de testes de FTIR, modelagem molecular, ressonância magnética nuclear de carbono dentre outros para se confirmar o tipo de ligação predominante.

Alguns pesquisadores relatam que as forças de interação que predominam na estabilização dos agregados de asfaltos e resinas com os solventes, incluindo aqueles com capacidade para formação de pontes de hidrogênio, são as forças de van der Waals (ROGEL et al., 2000; LU GUIWU et al, 2008, apud GARRETO, 2011). A presença dos heteroátomos pode ser a maior razão para a agregação dos asfaltos uma vez que as ligações π - π são as forças responsáveis pela agregação das moléculas asfálticas. Sendo assim, o inibidor IN-3, que teve maior capacidade em se ligar as moléculas de asfalto, possui uma grande quantidade de heteroátomos em sua estrutura.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

A partir do método IP-143 escolhido para a extração dos asfaltenos das amostras analisadas, obteve-se um percentual de 36,4% de asfaltenos extraídos para N-1 e um percentual de 11,9% para C-1. Isso indica que o método de extração escolhido forneceu uma quantidade de asfaltenos relevante para a caracterização e para os testes de inibição que foram realizados. Além disso, quando comparado ao percentual obtido para C-1 a amostra N-1 apresenta uma quantidade maior de asfaltenos extraídos. Logo, métodos de prevenção, como a inibição química, devem ser utilizados a fim de evitar os problemas causados pela deposição desse composto, diminuindo possíveis perdas de produção e evitando maiores custos.

A análise de RMN de próton realizada para a amostra N-1, ao ser relacionada com a técnica de análise elementar, mostrou que a molécula de asfalteno é formada por anéis altamente condensados, com poucos hidrogênios ligados diretamente a eles, uma vez que existe uma grande quantidade de carbonos (de acordo com a análise elementar) e um baixo teor de aromaticidade por parte dos hidrogênios (segundo RMN ^1H). O alto percentual de H_γ (35,2%) apresentado para o asfalteno proveniente de N-1 pode estar relacionado com a alta probabilidade de as moléculas de asfalteno analisadas apresentarem mais hidrogênios de metilas terminais ou ramificações em sua cadeia alifática. Já para a amostra C-1, o maior percentual obtido foi o apresentado pelo H_β (31%), indicando uma molécula de asfalteno com maiores cadeias laterais do que a de N-1.

A partir dos testes de condutividade realizados, pode-se determinar o percentual de redução de condutividade das soluções de N-1 e C-1 com a adição dos três inibidores IN-1, IN-2 e IN-3. Para a solução de N-1, os percentuais obtidos foram de 6,7% para IN-1, -18,9% para IN-2 e 9,4% para IN-3. Já para a solução de C-1, obteve-se maiores percentuais de redução quando comparados aos da amostra N-1: 13,2% para IN-1, -0,9% para IN-2 e 34,6% para IN-3. Sendo assim, tanto para a amostra N-1 quanto para a amostra C-1, dentre os três inibidores analisados, o inibidor IN-3 é o que possui maior interação com os dois tipos de asfaltenos e é, portanto, o mais eficiente na inibição da precipitação de asfaltenos.

CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

- Caracterizar os asfaltenos extraídos com a técnica de ressonância magnética Nuclear ^1H e ^{13}C a fim de se determinar mais precisamente a estrutura da molécula de asfalto analisada.
- Como no LAMPVE já existe uma linha de pesquisa que tem como objetivo produzir novos inibidores, nos testes de inibição, optar por inibidores produzidos pelo próprio laboratório de pesquisa. Dessa forma será possível realizar técnicas de FTIR para comparar a estrutura dos asfaltenos com a dos inibidores e supor as ligações existentes entre essas duas moléculas.
- Realizar ensaios de branco tanto para a mistura de solvente-agente flocculante (tolueno, n-heptano) quanto para a solução de inibidor-tolueno com a adição de agente flocculante.
- Estudar testes capazes de verificar a cinética de flocculação desses dois tipos de asfaltenos.
- Realizar testes de espalhamento de luz para confirmar que o asfalto da solução N-1 apresenta partículas maiores do que o asfalto de C-1.
- Para se determinar o inibidor mais eficiente, realizar testes de inibição utilizando outras técnicas de espalhamento da luz, como: Microscopia óptica espectroscopia de infra-vermelho próximo (NIR).
- Determinar o ponto de *onset* dos asfaltenos analisados.
- Realizar estudos de modelagem molecular, a fim de se entender melhor a interação existente entre o asfalto e o inibidor analisados.

CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA

ALBOUDWAREJ, H. **Asphaltene deposition in flowing systems**, Ph.D, 2003, thesis, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada, 2003.

AMIN, J. S. et al. Investigating wettability alteration due to asphaltene precipitation: Imprints in surfacemultifractal characteristics. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 6466–6472, 2010.

BARBOSA, F. S. **Extração, Caracterização e Estabilização de Asfaltenos Oriundos de Petróleos Não-Convencionais**, Exame de Qualificação ao Doutorado, EQ/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CALDAS, J. N.; THOMAS, M.; BEHAR, E. Proceedings of the Second International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production. **ISCOP'97**, Rio de Janeiro, 1997.

CARDOZO, A. F., **Avaliação de propriedades de correntes oleosas da indústria de petróleo via Condutivimetria**, Tese de Mestrado, Universidade de Tiradentes, Aracaju, 2007.

CENTENO, G., TREJO, F, CARLO, A. Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presion, **Sociedade Química do México**, v. 48, p. 179-188, 2004.

CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T. F. **Asphaltenes and Asphalts**. 1. ed. Nova York: Elsevier, 2005.

CHRISTANTE, L. **Apostila: Pré-Sal desafios científicos e ambientais**, Departamento de Geologia – UNESP, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2009.

DONOSO , J. P., SFI-5800, **Curso de Espectroscopia Física Ressonância Magnética Nuclear, Instituto de Física de São Carlos – IFSC**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

FOSSSEN, M. et al. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1030-1037, 2004.

GARRETO, M. S. E., **Influência do parâmetro de solubilidade de asfaltenos no Petróleo**, Tese de Doutorado, IMA-UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

GUIMARÃES, R. C.; PINTO, U. B. **Curso de Caracterização e Análise de Petróleo**. CENPES/PDP/TPAP – PETROBRAS, p. 99. Rio de Janeiro, 2007.

GOUAL, L.; A., A. Predicting the Adsorption of Asphaltenes from Their Electrical Conductivity. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 469–474, 2010.

HUANG, Z. et al. Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes by Direct-Current (DC) Electrical Conductivity. **Energy and Fuel**, p. 1201–1208, 2009.

KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. 1. ed. CRC Press: [s.n.], v. 72, 2009.

KOKAL, S. L.; SAYEGH, S. G. Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum. **SPE JOURNAL**, v. 29787, 1995.

LEONTARITIS, K. J. Asphaltene deposition: A comprehensive description of problem manifestations and modeling approaches. **SPE 18892**, p. 599-613, 1989.

LIMA, V. S., **Avaliação da Influência da Temperatura de Corte sobre as Frações Asfálticas**, Tese de Mestrado, EQ-UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

LONG, B. R. The Concept of Asphaltenes, in Chemistry of Asphaltenes. **American Chemical Society**, p. 17-27, 1981.

MAZZEO, C. P. P., **Desenvolvimento de Polímeros para Flocculação de Asfaltenos de Petróleo**, Tese de Mestrado, IMA-UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MEDEIROS, S. D. F., **Análise Tribológica de um Sistema de Acionamento Alternativo de PIGS para a Indústria de Petróleo**, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MIDDEA A., **Estudo da influência do meio solvente sobre o fenômeno de agregação de macromoléculas asfálticas e determinação de sua massa molecular**, Dissertação de Mestrado; IMA-UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MONTEAGUDO, J. E. P.; LAGE, L. C. P.; RAJAGOPAL, K. Towards a polydisperse molecular thermodynamic model for asphaltene precipitation in live-oil. **Fluid Phase Equilibria**, v. 187-188, p. 443-471, 2001.

MONTEIRO, A. R. D., **Estudo de Aspectos Estatísticos da Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo**, Tese de Mestrado, EQ-UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MOREIRA, F. B. L., LUCAS, E. F., GONZALEZ G. Stabilization of Asphaltenes by Phenolic Compounds Extracted from Cashew-Nut Shell Liquid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, n. 1, p. 29-34, Julho 1999.

MOREIRA, J.C. **Deposição de Asfaltenos: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1993.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Mode. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 1, p. 2179-2207, 2010.

OH, K.; TERRY, A. R.; DEO, M. D. Asphaltene aggregation in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 212-219, 2004.

RAJAGOPAL, K.; SILVA, S. M. C. An Experimental Study of Asphaltene Particle Sizes in n-heptane-toluene mixtures by light scattering. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 601-609, 2004.

OLIVEIRA, G. E. **Comportamento de Fases de Parafinas, Asfaltenos e Ácidos Naftênicos de Petróleo e Influência da Presença de Aditivos Poliméricos**, Tese de Doutorado, IMA-UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PESARINI, P. F. **Fotoquímica de Asfalto**, Tese de Doutorado, IQ-UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PPSA, **Piping Products and Service Associations**, <http://www.ppsa-online.com/about-pigs.php>, acessado em 20/10/2011 às 9:32.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em Petróleo Brasileiro: Agregação em Solventes Aromáticos**, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização das Emulsões, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

ROCHA, J.; FERREIRA, M. S.; RAMOS, A. C. S. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 51, p. 26-36, 2006.

SHEDID, A., S. An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltene deposition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 42, n. 1, p. 57-70, Março, 2004.

SILVA, L. D. F. **Aplicação da Técnica FT-NIR no Estudo do Comportamento de Frações Pesadas do Óleo**, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. **Ind. Eng. Chem.**, v. 41, p. 3389-3404, 2002.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. 2a. ed. [S.l.]: Interciência Ltda, 2004.

UNESP, Apostila de Espectro Eletromagnético, <http://www.agr.feis.unesp.br/hrsilva/SERECAP1131.htm>, acessado em 01/11/11 às 11:53.

YEN, A. **Asphaltene Inhibition Chemical and Applications**, Seminário fornecido à escola de Química em 10/01/2009.

ANEXOS

ANEXO 1 - Resumo dos Testes de Inibição para C-1 com os Inibidores IN-1, IN-2, IN-3

| Volume (mL) de n- heptano | Amostra/Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | | | |
|---------------------------------|---|-----------|-----------|-----------|
| | C1 | C1 + IN-1 | C1 + IN-2 | C1 + IN-3 |
| 0 | 0,34 | 0,27 | 0,35 | 0,20 |
| 5 | 0,36 | 0,31 | 0,40 | 0,21 |
| 10 | 0,37 | 0,31 | 0,40 | 0,21 |
| 15 | 0,37 | 0,31 | 0,38 | 0,22 |
| 20 | 0,35 | 0,31 | 0,36 | 0,20 |
| 25 | 0,33 | 0,30 | 0,34 | 0,20 |
| 30 | 0,32 | 0,28 | 0,31 | 0,20 |
| 35 | 0,30 | 0,27 | 0,30 | 0,19 |
| 40 | 0,29 | 0,27 | 0,30 | 0,19 |
| 45 | 0,28 | 0,27 | 0,30 | 0,18 |
| 50 | 0,28 | 0,24 | 0,29 | 0,18 |
| 55 | 0,26 | 0,23 | 0,28 | 0,18 |
| 60 | 0,27 | 0,22 | 0,27 | 0,18 |
| 65 | 0,27 | 0,22 | 0,24 | 0,18 |
| 70 | 0,26 | 0,22 | 0,24 | 0,18 |
| 75 | 0,26 | 0,22 | 0,24 | 0,18 |
| 80 | 0,26 | 0,22 | 0,24 | 0,18 |
| 85 | 0,25 | 0,23 | 0,24 | 0,18 |
| 90 | 0,25 | 0,23 | 0,25 | 0,17 |

ANEXO 2 - Resumo dos Testes de Inibição para N-1 com os Inibidores IN-1, IN-2, IN-3

| Volume (mL) de n- heptano | Amostra/Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) | | | |
|---------------------------------|--|------------|------------|------------|
| | N-1 | N-1 + IN-1 | N-1 + IN-2 | N-1 + IN-3 |
| 0 | 0,26 | 0,22 | 0,26 | 0,21 |
| 5 | 0,25 | 0,23 | 0,31 | 0,24 |
| 10 | 0,23 | 0,21 | 0,3 | 0,21 |
| 15 | 0,23 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| 20 | 0,23 | 0,2 | 0,29 | 0,2 |
| 25 | 0,22 | 0,2 | 0,28 | 0,19 |
| 30 | 0,22 | 0,2 | 0,28 | 0,19 |
| 35 | 0,22 | 0,2 | 0,27 | 0,19 |
| 40 | 0,21 | 0,2 | 0,26 | 0,2 |
| 45 | 0,21 | 0,2 | 0,26 | 0,19 |
| 50 | 0,21 | 0,2 | 0,25 | 0,19 |
| 55 | 0,21 | 0,21 | 0,25 | 0,19 |
| 60 | 0,21 | 0,2 | 0,25 | 0,19 |
| 65 | 0,21 | 0,21 | 0,24 | 0,2 |
| 70 | 0,21 | 0,21 | 0,24 | 0,19 |
| 75 | 0,21 | 0,2 | 0,23 | 0,2 |
| 80 | 0,21 | 0,2 | 0,23 | 0,2 |
| 85 | 0,21 | 0,2 | 0,23 | 0,2 |
| 90 | 0,21 | 0,2 | 0,23 | 0,2 |