



**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza**  
**Instituto de Química**



# **AVALIAÇÃO DE COMPORTAMENTO DE FRAÇÕES DE ASFALTENOS COM POLARIDADES DISTINTAS**

**Marcela Rodrigues Ferreira**

Projeto Final de Curso

Orientadoras: Viviane Gomes Teixeira

Rita de Cassia Pessanha Nunes

Rio de Janeiro

Outubro/2022

# AVALIAÇÃO DE COMPORTAMENTO DE FRAÇÕES DE ASFALTENOS COM POLARIDADES DISTINTAS

*Marcela Rodrigues Ferreira*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico/ Químico com Atribuições Tecnológicas/ Licenciado em Química.

Aprovado em 19/10/2022:

---

Professora Viviane Gomes Teixeira  
DQA-IQ-UFRJ  
Orientadora

---

DSc. Rita de Cassia Pessanha Nunes  
IMA-UFRJ  
Coorientadora

---

José Celestino de Barros Neto  
DQO-IQ-UFRJ  
Examinador

---

DSc. Marcos Vinicius Miranda Mesquita  
Instituto SENAI de Inovação Química Verde  
Examinador

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2022

Ferreira, Marcela Rodrigues.

Avaliação de Comportamento de Frações de Asfaltenos Com

Polaridades Distintas/ Marcela Rodrigues Ferreira. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2022.

68p.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2022.

Orientadoras: Viviane Gomes Teixeira e Rita de Cassia Pessanha Nunes

1. Petróleo. 2. Asfaltenos. 3. Emulsão. 4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/IQ).

Dedico este trabalho de conclusão de curso à  
minha mãe, Roberta, à minha avó Mariza e ao  
meu falecido avô Waldir.

*“Hey Lord, You know I’m fighting  
Hey Lord, You know I’ll find it  
I don’t know when or how today  
Hey Lord, I’m on my way”  
I’m Tired – Labrinth feat. Zendaya*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado sabedoria, calma, proteção e resiliência em toda a trajetória universitária.

À minha mãe, Roberta, que é a minha inspiração como mulher, mãe e guerreira.

Aos meus avós, Mariza e Waldir, por participarem da minha educação desde criança.

Ao meu namorado, Lucas Ferreira, por ser compreensivo, companheiro e incentivador principalmente nesta etapa de conclusão da graduação.

À Giselle, por me ajudar com palavras doces, me impulsionando a prosseguir e não desistir perante as dificuldades.

Às minhas amigas do Alfa, Isabella Ramos, Juliana Aleixo, Luisa Ribeiro, Luize Leone e Bruna Fernanda, por serem minhas ouvintes e apoiadoras nos momentos de crise.

Aos meus amigos da UFRJ, Douglas Coffone, Paloma David, Lucio Lobato, Rachel Belmont, Lucas Sousa, Yasmin Correia e Letícia Mesquita que foram a minha segunda família durante a minha graduação.

Aos meus amigos de laboratório, Gabriela Reis e Paulo Cristiano da Rocha, que me ajudaram e alegraram meus dias no laboratório, mesmo em meio às dificuldades.

Às Doutora Rita de Cássia, Professora Viviane Teixeira e a Professora Elizabete Lucas por toda orientação, apoio e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colaboradores do LMCP, que sempre foram receptivos comigo.

À Equinor, pelo apoio financeiro.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus animais de estimação, Princesa, Kiara e Loro, que me recebem com a maior alegria quando eu chego em casa, me ajudando a relaxar e me consolando com seus “lambeijos”.

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi desenvolvido no Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria de Petróleo (LMCP) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da UFRJ.

## RESUMO

FERREIRA, Marcela Rodrigues. **Avaliação de comportamento de frações de asfaltenos com polaridades distintas.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Os asfaltenos são moléculas de alta massa molar, com atividade interfacial e são a fração mais polar e aromática do petróleo bruto. Em consequência, são insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos de baixa massa molar, porém solúveis em solventes aromáticos. No processo de produção de petróleo, emulsões de água em óleo (a/o) estáveis são indesejáveis, mas tendem a ser comuns devido ao escoamento simultâneo do petróleo e da água de produção e da influência que principalmente os asfaltenos exercem sobre sua estabilização. Deste modo, um estudo sobre o comportamento de fases dos asfaltenos em diferentes meios solventes e a avaliação da estabilidade das emulsões é necessário para prevenir problemas causados pelos asfaltenos. Uma das maneiras de investigar o comportamento de precipitação dos asfaltenos é a titulação com *n*-heptano e monitoramento utilizando o equipamento de infravermelho próximo (NIR). Frações de asfaltenos C5I e C7I foram extraídas de um petróleo pesado por diferença de solubilidade e caracterizadas por ressonância magnética nuclear e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. A fim de avaliar o comportamento dessas frações de asfaltenos, sistemas modelo com diferentes solventes foram preparados e avaliados por titulação com *n*-heptano e monitoramento por NIR, com o objetivo de obter sistemas mais estáveis que pudessem ser utilizados para o preparo de emulsões a/o e avaliados por *bottle test*. O uso do resíduo asfáltico de refinaria (RASf) na composição do sistema modelo também foi necessário para obter sistemas mais estáveis. Comparando os valores do *onset* de precipitação foi possível observar que sistemas mais estáveis foram obtidos com a fração C5I do que com a C7I, e que a presença do RASf torna os sistemas modelo mais estáveis. A partir desses resultados alguns sistemas foram utilizados para o preparo da emulsão a/o. As emulsões foram avaliadas na proporção 20:80 (a/o) nas concentrações 0,025, 0,1 e 1,0% m/v de C5I e C7I contendo 5% m/v de RASf em tolueno, sem e com desemulsificante, sendo obtidas emulsões mais estáveis para a fração mais polar (C7I), porém o aumento da estabilidade da emulsão com o aumento da concentração de asfaltenos só pode ser visualizado para a fração C5I com 50 ppm de desemulsificante.

Palavras-chaves: petróleo, asfaltenos, emulsão, precipitação, NIR, RASf, *bottle test*.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>18</b>
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1. PETRÓLEO .....	19
3.2. ASFALTENOS .....	23
<b>3.2.1. Problemas causados pela deposição de asfaltenos</b> .....	<b>26</b>
3.3. PARÂMENTRO DE SOLUBILIDADE.....	27
3.4. EMULSÕES.....	29
<b>3.4.1. Estabilização das emulsões</b> .....	<b>30</b>
<b>3.4.2. Mecanismo envolvidos na estabilização das emulsões</b> .....	<b>31</b>
3.4.2.1. Repulsão eletrostática.....	31
3.4.2.2. Repulsão estérica .....	32
3.4.2.3. Efeito Gibbs-Marangoni.....	32
<b>3.4.3. Emulsões do tipo água em óleo influenciadas por asfaltenos</b> .....	<b>33</b>
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
4.1. MATERIAIS .....	33
4.2. EQUIPAMENTOS .....	35
4.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	36
<b>4.3.1. Extração de asfaltenos</b> .....	<b>36</b>
<b>4.3.2. Caracterização das frações de asfaltenos C5I e C7I</b> .....	<b>39</b>
4.3.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) .....	39
4.3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	40
<b>4.3.3. Preparo dos sistemas modelo</b> .....	<b>40</b>
<b>4.3.4. Determinação do <i>onset</i> de precipitação de asfaltenos</b> .....	<b>41</b>
<b>4.3.5. Preparo da emulsão e salmora</b> .....	<b>42</b>
4.3.5.1. Preparo da água salina.....	42
4.3.5.2. Preparo da emulsão .....	42
<b>4.3.6. <i>Bottle Test</i></b> .....	<b>44</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>45</b>

5.1.	TEOR DE ASFALTENOS.....	45
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS .....	46
<b>5.2.1.</b>	<b>Ressonância Magnética Nuclear.....</b>	<b>46</b>
<b>5.2.2.</b>	<b>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..</b>	<b>50</b>
5.3.	DETERMINAÇÃO DO <i>ONSET</i> DE PRECIPITAÇÃO .....	53
5.4.	<i>BOTTLE TEST</i> .....	58
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>62</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Exemplos de diferentes hidrocarbonetos do petróleo: parafinas, naftênicos e aromáticos. Adaptada de Thomas <i>et al.</i> (2001).-----	21
Figura 2. Esquema do fracionamento das frações do SARA (SILVA, 2020).-----	22
Figura 3. Esquema representativo das características das frações de asfaltenos precipitadas por <i>n</i> -pentano (C5I) e por <i>n</i> -heptano (C7I) (PACHECO, 2009).-----	24
Figura 4. Modelos estruturais propostos para as moléculas de asfaltenos: (a) modelo ilha e (b) modelo arquipélago. Adaptada de Kuznicki <i>et al.</i> (2008).-----	25
Figura 5. Tipos de sistemas emulsionados: (a) óleo em água (o/a), (b) água em óleo (o/a), (c) água em óleo em água (a/o/a) e (d) óleo em água em óleo (o/a/o). Adaptada de Silva (2020).-----	29
Figura 6. Demonstração da estrutura molecular de um tensoativo e também do seu comportamento em emulsões água em óleo (a/o) e óleo em água (o/a) (SARTORI, 2010).---	31
Figura 7. Efeito Gibbs-Marangoni. Adaptado de Coutinho (2005).-----	32
Figura 8. Agitação constante do <i>n</i> -pentano e <i>n</i> -heptano.-----	37
Figura 9. Sistema de filtração a vácuo.-----	37
Figura 10. Sistema de extração: (a) segundo ciclo da etapa de purificação e (b) último ciclo da etapa de solubilização de asfaltenos.-----	38
Figura 11. Rotaevaporador.-----	39
Figura 12. Amostra no ultrassom.-----	41
Figura 13. Agitação da amostra utilizando bastão de vidro.-----	43
Figura 14. Amostra no Polytron.-----	43
Figura 15. <i>Bottle test</i> .-----	45
Figura 16. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da fração C5I.-----	47
Figura 17. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da fração C7I.-----	48
Figura 18. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C da fração C5I.-----	49
Figura 19. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C da fração C7I.-----	49
Figura 20. Espectro IV de asfaltenos da fração C5I.-----	51
Figura 21. Espectro IV de asfaltenos da fração C7I.-----	51
Figura 22. Espectro IV de asfaltenos das frações C5I e C7I.-----	52
Figura 23. Curva intensidade de absorção <i>versus</i> volume de <i>n</i> -heptano.-----	58

Figura 24. <i>Bottle test</i> 20/80 (a/o) fração C5I – Sem desemulsificante.-----	59
Figura 25. <i>Bottle test</i> 20/80 (a/o) fração C5I – Com desemulsificante.-----	60
Figura 26. <i>Bottle test</i> 20/80 (a/o) fração C7I – Sem desemulsificante.-----	60
Figura 27. <i>Bottle test</i> 20/80 (a/o) fração C7I – Com desemulsificante.-----	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico (% em peso). Adaptada de Thomas <i>et al.</i> (2001).-----	20
Tabela 2. Teor da fração de asfaltenos C5I.-----	45
Tabela 3. Teor da fração de asfaltenos C7I.-----	45
Tabela 4. Teor de Hidrogênios/Carbonos aromáticos e alifáticos.-----	50
Tabela 5. Bandas de absorção do infravermelho para os asfaltenos C5I e C7I.-----	52
Tabela 6. Valores de <i>onset</i> de precipitação dos asfaltenos C5I.-----	55
Tabela 7. Valores de <i>onset</i> de precipitação dos asfaltenos C7I.-----	56
Tabela 8. Sistema modelo com valores de <i>onset</i> de precipitação dos asfaltenos C5I e C7I.---	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho próximo com transformada de Fourier
- NIR – Espectroscopia de Infravermelho Próximo
- SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
- RASF – Resíduo Asfáltico
- C5I – Fração de asfaltenos insolúveis em *n*-pentano
- C7I – Fração de asfaltenos insolúveis em *n*-heptano
- H/C – Hidrogênio/carbono
- N/C – Nitrogênio/carbono
- O/C – Oxigênio/carbono
- S/C – Enxofre/carbono
- API – *American Petroleum Institute*
- pH – Potencial hidrogeniônico
- P.A. – Para análise
- A.C.S – *American Chemical Society*
- m/v – Massa/volume
- Ppm – Parte por milhão
- Rpm – Rotações por minuto
- DTC – Decano, tolueno, cicloexano

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\delta$  – parâmetro de solubilidade de Hilbrand

$c$  – densidade da energia coesiva

$\Delta E_v$  – variação da energia latente de vaporização

$V_m$  – volume molar

$\Delta H_v$  – calor latente de vaporização

$R$  – constante universal dos gases

$T$  – temperatura

$\varphi_i$  – fração em volume da substância  $i$  na mistura

$\mu$  – micro

$MPa$  – mega Pascal

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de substâncias muito presente na sociedade moderna. Além de fornecer combustível para áreas como energia, indústria e transporte, ele também é fonte de matéria prima, por exemplo, para obtenção de artefatos de plástico e borracha (SPEIGHT, 2014). Do ponto de vista químico, ele é uma mistura complexa constituída majoritariamente por compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos, e pequenas quantidades de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio, enxofre e outros elementos metálicos. A composição química de um petróleo típico apresenta aproximadamente 14% de parafinas normais, 16% de parafinas ramificadas, 30% de parafinas cíclicas, 30% de hidrocarbonetos aromáticos e 10% de resinas e asfaltenos (THOMAS *et al.*, 2001).

Dentre os constituintes do petróleo vale ressaltar os asfaltenos que são moléculas de alta massa molar, com atividade interfacial, sendo a fração mais polar e aromática do petróleo bruto. Além disso, os asfaltenos são insolúveis em solventes alifáticos como *n*-pentano, *n*-hexano e *n*-heptano, mas são solúveis em solventes aromáticos como tolueno e benzeno (SILVA, 2020).

Durante o processo de produção de petróleo é comum a formação de emulsões água em óleo devido ao escoamento simultâneo do petróleo e da água de produção. Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis nos quais um dos líquidos encontra-se disperso em forma de gotículas no interior do outro. De acordo com a característica da fase dispersante, esses sistemas podem ser classificados em emulsões óleo em água (o/a) ou emulsões água em óleo (a/o). Do ponto de vista operacional, emulsões estáveis são indesejáveis porque resultam em alta queda de pressão devido a sua alta viscosidade.

Os asfaltenos são tidos como os principais responsáveis pela estabilização das emulsões de petróleo. Além disso, pequenas quantidades de asfaltenos podem aderir-se nas tubulações, bombas, válvulas e linhas de fluxo podendo resultar em problemas operacionais e danos aos equipamentos, comprometendo a produção de petróleo e ocasionando prejuízos a indústria (ZHANG *et al.*, 2007; BECKER, 1997).

Certas medidas são utilizadas para prevenir e corrigir os problemas causados pelos asfaltenos. Do ponto de vista de prevenção, podem ser utilizados inibidores de precipitação de asfaltenos. O comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo, com e sem a utilização de aditivos, pode ser avaliado por titulação com *n*-heptano e monitoramento da precipitação utilizando o espectrômetro de infravermelho próximo (NIR). A análise fornece o *onset* de precipitação dos asfaltenos expresso em mililitros de *n*-heptano (necessários para induzir o início da precipitação) por grama de amostra (GARRETO *et al.*, 2010; GARRETO, MANSUR,



LUCAS, 2013).

Deste modo, os valores de *onset* de precipitação de asfaltenos de sistemas modelo, em diferentes meios solventes, podem ser utilizados para selecionar as fases oleosas para o preparo de emulsões sintéticas a fim de avaliar a influência dos asfaltenos sobre a estabilidade de emulsões água em óleo.

## 2. OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência dos asfaltenos sobre a estabilidade de emulsões sintéticas de água em óleo, por *bottle test*, selecionando as fases oleosas a partir de ensaios de *onset* de precipitação de asfaltenos, por titulação com *n*-heptano e monitoramento por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), de sistemas modelos com diferentes composições.

### 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo principal seja alcançado, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- a. Extração das frações C5I e C7I a partir de uma amostra de petróleo utilizando *n*-pentano e *n*-heptano como precipitante, respectivamente.
- b. Caracterização das frações de asfaltenos C5I e C7I por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) para quantificação de carbonos e hidrogênios, aromáticos e alifáticos.
- c. Caracterização das frações de asfaltenos C5I e C7I por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para determinação da estrutura química.
- d. Avaliação da solubilidade das frações de asfaltenos em solventes e misturas de solventes em variadas proporções com parâmetros de solubilidade distintos.
- e. Determinação do *onset* de precipitação dos asfaltenos dissolvidos em diferentes solventes utilizando titulação com *n*-heptano e monitoramento por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).
- f. Seleção das fases oleosas para preparo das emulsões sintética de água em óleo.
- g. Preparo de emulsões sintéticas usando asfaltenos na fase orgânica e salmoura como fase aquosa.
- h. Avaliação da estabilidade das emulsões utilizando análise de *bottle test*.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de substâncias muito presente na sociedade moderna. Além de fornecer matéria prima para utensílios como o plástico, ele também é combustível para áreas como energia, indústria e transporte (SPEIGHT, 2014). A etimologia da palavra petróleo vem do latim *petroleum* e é derivada da combinação de duas palavras: *petra* e *oleum* que significa pedra e óleo, respectivamente. Em seu estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, apresenta cheiro característico e coloração variando entre negro e castanho (THOMAS *et al.*, 2001).

Do ponto de vista químico, o petróleo é uma mistura complexa constituída majoritariamente por compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos, e pequenas quantidades de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio, enxofre e outros elementos metálicos.

Existem diversas teorias sobre a origem do petróleo no mundo, porém a mais aceitável é a teoria orgânica, na qual sua origem é resultado de um processo da natureza que produz depósitos de sedimentos de matéria orgânica como animais, vegetais e microrganismos no fundo de lagos e mares que ao longo de vários anos, sob condições termoquímicas adequadas, sofreram transformações químicas lentas (ABDEL-RAOUF, 2012).

Segundo Abdel-Raouf, a ação do calor e do peso das camadas de rochas sedimentares sobre os depósitos de matéria orgânica mais profundos transforma a mesma, através de reações termoquímicas, em querogênio, ou seja, o estágio inicial do petróleo. A medida ocorre a elevação da temperatura e da pressão, o querogênio transforma-se em depósitos de petróleo e gás (ABDEL-RAOUF, 2012).

Óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, como densidade, coloração, viscosidade etc. Mesmo com essa particularidade, todos os petróleos apresentam análises elementares semelhantes (THOMAS *et al.*, 2001).

A Tabela 1 mostra a composição elementar de um petróleo típico, no qual apresenta alta porcentagem dos elementos carbono e hidrogênio, logo, a análise elementar confirma que seus principais componentes são os hidrocarbonetos.

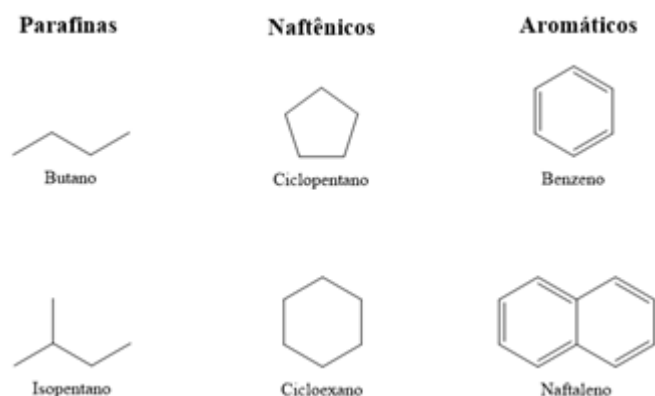
**Tabela 1.** Análise elementar do óleo cru típico (% em peso). Adaptada de Thomas *et al.* (2001).

<b>Elementos</b>	<b>Teor (% em peso)</b>
Hidrogênio (H)	11 – 14 %
Carbono (C)	83 – 87%
Enxofre (S)	0,06 – 8%
Nitrogênio (N)	0,11 – 1,7%
Oxigênio (O)	0,1 – 2%
Metais (Ni, V, etc.)	Até 0,3%

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos por carbono e hidrogênio. De acordo com a sua estrutura, os hidrocarbonetos são classificados em saturados, insaturados e aromáticos, porém na indústria de petróleo também é usual a denominação de parafinas, olefinas e arenos, respectivamente, porém compostos do tipo olefinas não são encontrados em petróleos brutos pois constituem um grupo extremamente reativo. (THOMAS *et al.*, 2001; SPEIGHT, 2004). Portanto, é comum classificar os hidrocarbonetos do petróleo em parafínicos, naftênicos e aromáticos (Figura 1).

Os compostos parafínicos são divididos em parafínicos normais (ou alcanos), parafínicos ramificados e naftênicos. O primeiro são hidrocarbonetos saturados com cadeias carbônicas alifáticas lineares, o segundo são hidrocarbonetos saturados com cadeias carbônicas alifáticas ramificadas, já o terceiro são hidrocarbonetos saturados com cadeias carbônicas cíclicas podendo também apresentar radicais parafínicos, tanto lineares quanto ramificados, ligados à estrutura do anel (THOMAS *et al.*, 2001).

Os compostos aromáticos são hidrocarbonetos que apresentam anel aromático, ou seja, ligações duplas e simples alternadas em anel com seis átomos de carbono. Assim como nos compostos naftênicos, pode ocorrer a presença de compostos aromáticos formados por mais de um anel aromático, além de apresentar também em sua estrutura anéis naftênicos e cadeias laterais parafínicas (THOMAS *et al.*, 2001).



**Figura 1.** Exemplos de diferentes hidrocarbonetos do petróleo: parafinas, naftênicos e aromáticos. Adaptada de Thomas *et al.* (2001).

Em pequenas quantidades, no petróleo também há constituintes que possuem elementos além do carbono e hidrogênio como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (ferro, níquel, vanádio etc.). Segundo Thomas e colaboradores (2001), esses constituintes, considerados como impurezas, podem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

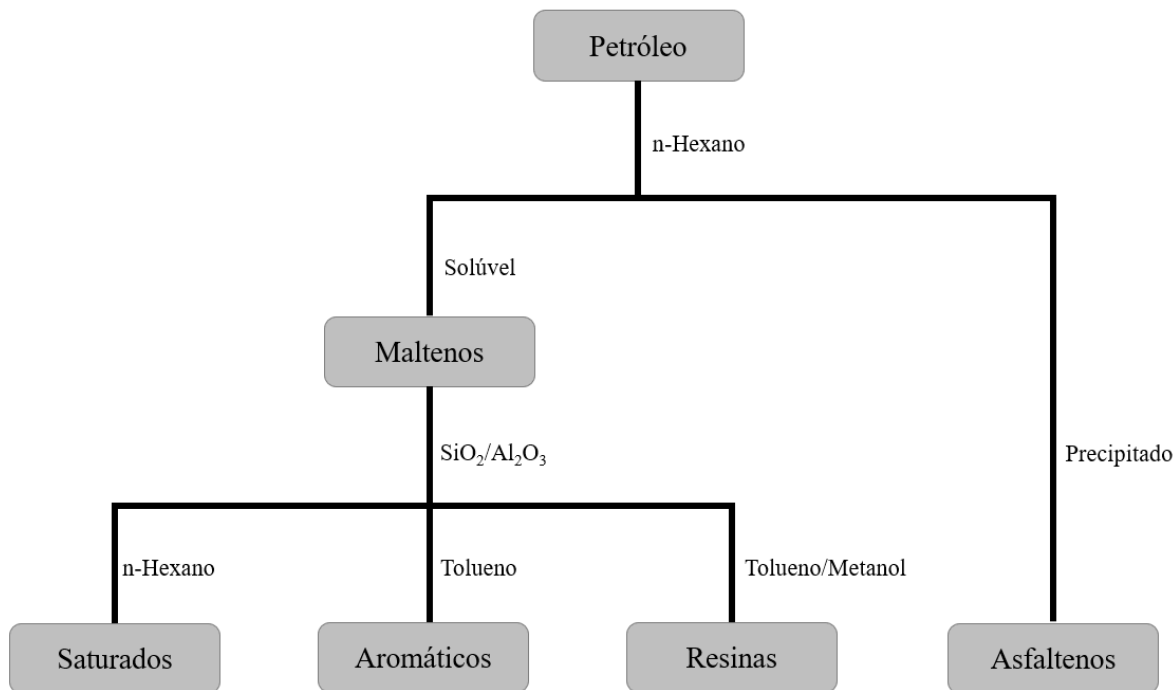
O nitrogênio apresenta concentração média de 0,17% em peso, sendo concentrado em frações mais pesadas. Os compostos nitrogenados estão presentes nas formas de piridina, quinolinas, pirróis, entre outros. Esses compostos tendem a aumentar a capacidade do óleo de reter água nas emulsões e são responsáveis pelo envenenamento dos catalisadores durante o refino (THOMAS *et al.*, 2001).

O oxigênio aparece nas formas de ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas e benzofuranos. Os compostos oxigenados tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez, coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações de petróleo (THOMAS *et al.*, 2001).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante do petróleo sendo sua concentração média de 0,65% em peso. Ele ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, tióis etc. Esses compostos estão presentes em todos os tipos de petróleo, e geralmente quanto maior o teor de enxofre, maior será a densidade do petróleo, além de aumentar a polaridade dos óleos (THOMAS *et al.*, 2001).

Thomas e colaboradores observaram que a caracterização do petróleo por análise elementar não é o suficiente pois fornece apenas informações limitadas sobre a constituição do petróleo, devido à constância dessa composição e a complexidade do petróleo. Logo, não é o suficiente para prever o comportamento do petróleo. Para contornar este problema, a

metodologia geralmente mais utilizada para a caracterização do petróleo é através do método SARA (Figura 2). Nesta metodologia, o óleo bruto é separado baseando-se na diferença de solubilidade e polaridade em quatro principais frações químicas: saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) (MUHAMMAD *et al.*, 2013).



**Figura 2.** Esquema do fracionamento das frações do SARA (SILVA, 2020).

Assim como pode ser observado na Figura 2, a primeira etapa do processo de fracionamento consiste na separação dos asfaltenos utilizando solventes n-alcanos como agentes precipitantes, por exemplo, *n*-pentano, *n*-hexano ou *n*-heptano. A composição do petróleo solúvel no solvente precipitante da fração de asfaltenos denominada de maltenos. As frações remanescentes, ou seja, as frações de compostos saturados, aromáticos e resinas (SAR) são separadas mediante do emprego de solventes com polaridades distintas e adsorção em superfície ativa de sílica (MUHAMMAD *et al.*, 2013; SILVA, 2020).

A fração dos saturados (S) é constituída por hidrocarbonetos (alifáticos) apolares sem ligações duplas, ou seja, cadeias longas de átomos de carbonos juntos por ligações simples entre si e com átomos de hidrogênio. Também estão inclusos os compostos parafínicos como alcanos lineares, alcanos ramificados e os naftênicos (MUHAMMAD *et al.*, 2013)

A fração aromática (A) refere-se aos hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno e os seus derivados estruturais. Os compostos dessa fração contêm um ou mais anéis aromáticos

juntos ou isolados e apresentam em sua estrutura radicais naftênicos ou radicais alquilas (THOMAS *et al.*, 2001; MUHAMMAD *et al.*, 2013).

A fração das resinas (R) compreendem moléculas polares que geralmente apresentam heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre em suas cadeias. Essa fração é definida como a fração solúvel em alcanos de cadeias longas como pentano e heptano, mas é insolúvel em alcanos de cadeias pequenas como propano (MUHAMMAD *et al.*, 2013).

A fração asfáltica (A) é constituída por moléculas com características semelhantes a fração das resinas, mas com massa molar maior e núcleos poliaromáticos. Assim como as resinas, os asfaltenos são definidos em relação a sua solubilidade. Asfaltenos são a fração insolúvel em solventes alifáticos como *n*-pentano, *n*-hexano e *n*-heptano, mas são solúveis em solúveis aromáticos como tolueno e benzeno, além de constituírem a mais complexa e pesada dentre as quatro frações SARA (SILVA, 2020).

Durante o refino do petróleo, em uma coluna de fracionamento, os constituintes da fração asfáltica que não são destilados e continuam solidificados junto às resinas são denominados de resíduo asfáltico (RASf) (SPEIGHT, 2004).

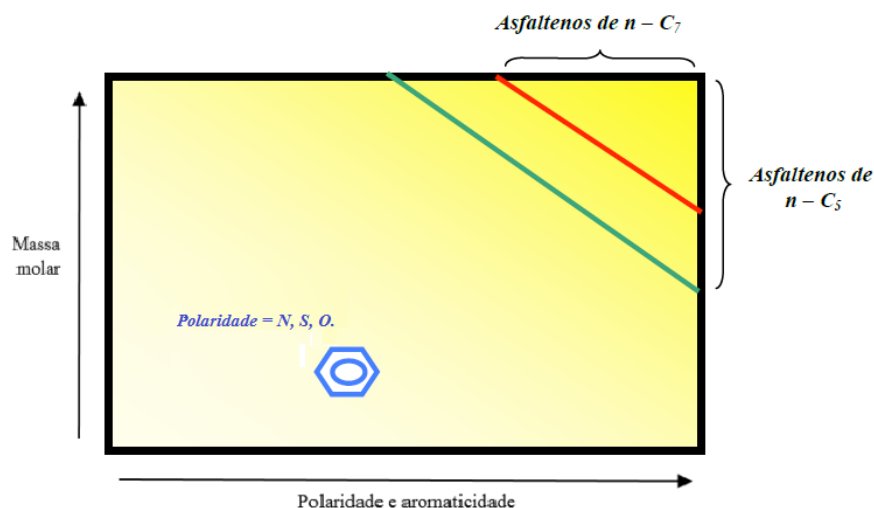
### 3.2. ASFALTENOS

Os asfaltenos são sólidos amorfos, de coloração variando entre marrom escuro a preto, constituídos por moléculas de elevada massa molar, de maior polaridade do petróleo, precipitados a partir da adição de *n*-alcanos de cadeias pequenas e solúveis em solventes aromáticos, com estrutura química formada de núcleos condensados poliaromáticos e cadeias alifáticas laterais (GARRETO, 2007).

Diferentes frações de asfaltenos podem ser extraídas da mesma amostra de petróleo conforme a insolubilidade dessas moléculas em solventes parafínicos distintos, como por exemplo *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano, entre outros (SPEIGHT, 2004; ADAMS, 2014; MULLINS, 2011; SILVA, 2020). Na obtenção de asfaltenos por precipitação em solventes parafínicos, à proporção que a cadeia de hidrocarbonetos do agente precipitante aumenta, as propriedades físico-químicas da fração de asfaltenos precipitada também mudam. Portanto, a fração de asfaltenos precipitada por *n*-pentano (C5I) apresenta massa molar, aromaticidade e polaridade menor do que as frações de asfaltenos precipitadas com *n*-hexano ou *n*-heptano. Em suma, quanto maior o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos do solvente precipitante, menor

será a quantidade de moléculas de asfaltenos extraídas, ou seja, menor rendimento, além disso, irão apresentar maiores polaridade e massa molar (PACHECO, 2009; LIMA *et al.*, 2010; SILVA, 2020).

A Figura 3 apresenta um esquema representativo das características, massa molar e polaridade, das frações de asfaltenos precipitadas em função do tipo de solvente precipitante.



**Figura 3.** Esquema representativo das características das frações de asfaltenos precipitadas por *n*-pentano (C5I) e por *n*-heptano (C7I) (PACHECO, 2009).

Em 1981, Speight publicou dados de análise elementar das frações de asfaltenos precipitadas por solventes distintos: *n*-pentano e *n*-heptano. A relação H/C dos asfaltenos C7I foi a mais baixa, logo, sugere maior grau de aromaticidade. Já as relações N/C, O/C e S/C foram as mais altas em C7I, o que se deve a alta proporção de heteroátomos nesta fração (SPEIGHT, 1981).

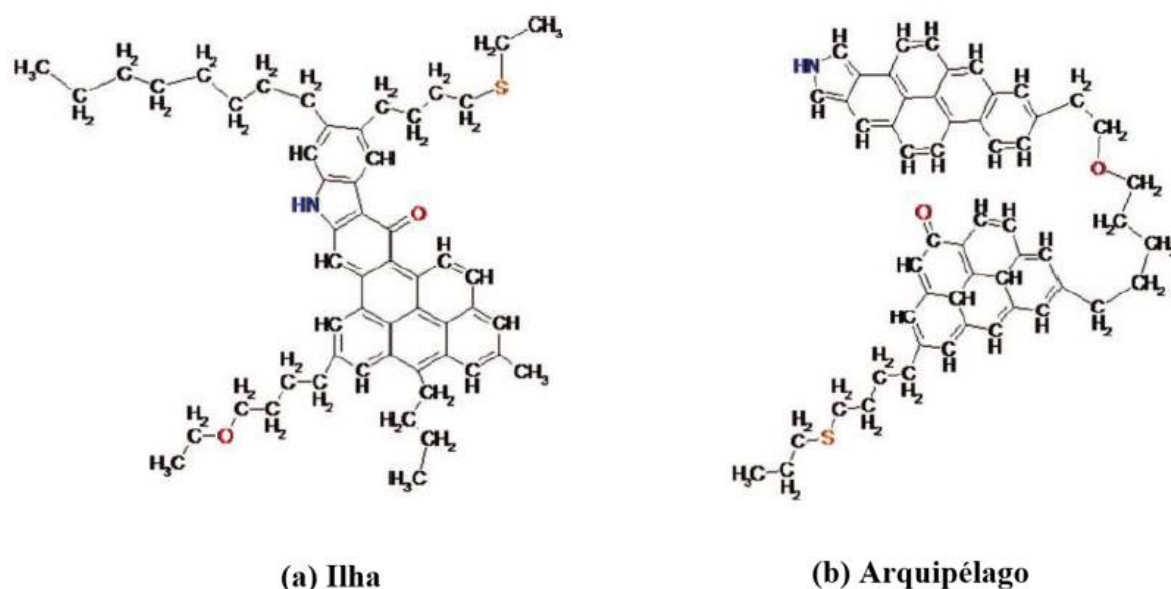
As moléculas asfálticas apresentam em menor proporção na sua estrutura heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, o que confere a essas moléculas funcionalidades ácidas e básicas. Além disso, em qualquer parte de sua estrutura pode conter metais como vanádio e níquel (GARRETO, 2007).

Embora, a composição dos asfaltenos, assim como o petróleo, seja basicamente carbono e hidrogênio, devido à sua complexidade, ainda há questionamentos sobre uma definição sólida sobre a sua estrutura química. Na literatura é concordado que os compostos asfálticos apresentam compostos aromáticos, porém outras propriedades, como a forma de agrupamento dessas estruturas, ainda não são definidas e continuam sendo amplamente discutidas (BALESTRIN, 2020).



Desse modo, na literatura, existem dois modelos propostos para discutir a configuração estrutural das moléculas de asfaltenos: ilha e arquipélago (Figura 4). O modelo de ilha, também chamado de modelo continental, propõe uma estrutura com apenas um núcleo poliaromático condensado de tamanho moderado com, pelo menos, sete anéis aromáticos fundidos, além de conter no núcleo ramificações de cadeias alifáticas periféricas. Esse modelo é baseado em resultados obtidos através da técnica de fluorescência despolarizada, na qual diz que o núcleo poliaromático é o principal sítio de atração intermolecular, enquanto as cadeias alifáticas são responsáveis por repulsões elétricas. Portanto, essas cadeias seriam responsáveis pela estabilidade dos asfaltenos, já que, sem elas, as forças atrativas não seriam equilibradas, formando assim um sólido insolúvel (MULLINS, 2010; MULLINS, 2011; RUIZ-MORALES, 2007; KUZNICKI, 2008; ACEVEDO, 2007).

Já para o modelo de arquipélago, as análises mostraram a presença de cadeias de metileno e pontes de sulfeto ou carbonila interligando as estruturas principais existentes nos asfaltenos. Portanto, esse modelo propõe uma estrutura na qual as moléculas asfaltênicas sejam formadas por vários sistemas aromáticos menores, dois a três anéis, unidos por cadeias alifáticas, contendo, possivelmente, pontes polares de heteroátomos (SPIECKER *et al.*, 2003; SPIECKER, 2003; KUZNICKI, 2008; ACEVEDO, 2007).



**Figura 4.** Modelos estruturais propostos para as moléculas de asfaltenos: (a) modelo ilha e (b) modelo arquipélago. Adaptada de Kuznicki *et al.* (2008).

### 3.2.1. Problemas causados pela deposição de asfaltenos

Normalmente óleos pesados de baixo grau °API (Criado pelo *American Petroleum Institute*, uma escala arbitrária usada para medir a densidade dos líquidos derivados de petróleo) apresentam grandes quantidades de asfaltenos, todavia em óleo de alto grau °API os asfaltenos estão presentes em pequenas quantidades.

Muitos problemas passados pelas companhias de produção petrolífera estão relacionados à deposição dos asfaltenos na formação, nos equipamentos de produção e de superfície e na estabilização das emulsões do tipo água em óleo. A deposição dos asfaltenos está relacionada às variações de temperatura, pressão e composição, que ocorrem durante a etapa de produção (ZHANG *et al.*, 2007).

Pequenas quantidades de asfaltenos podem aderir-se nas tubulações, bombas, válvulas e linhas de fluxo sem interromper o processo de fluxo do óleo, mas quando essas pequenas quantidades são acumuladas e começam a se depositar, a depender da extensão e localização, elas podem resultar problemas operacionais, por exemplo no bloqueio parcial ou total das linhas de escoamento, obstrução de poros, obstrução de dutos e danos aos equipamentos, comprometendo a produção de petróleo e ocasionando prejuízos a indústria (BECKER, 1997).

Certas medidas podem ser utilizadas para prevenir e corrigir os problemas citados que são provocados pela precipitação de asfaltenos. A prevenção são providências tomadas antes que ocorra a floculação dos asfaltenos, e ela pode ser dividida em duas práticas utilizadas pela indústria: a manutenção da pressão durante a produção do petróleo já que os asfaltenos podem precipitar devido a despressurização do sistema (WANG *et al.*, 2003) e a injeção de inibidores de asfaltenos que atua impedindo a formação dos agregados gerando um adiamento do início da floculação dos asfaltenos (KELLAND, 2009).

A injeção de inibidores de asfaltenos é a medida mais estimulada nas pesquisas industriais para a obtenção de aditivos com melhor eficiência. O grau de eficiência é medido por meio do deslocamento para esquerda ou para direita do *onset* de precipitação dos asfaltenos utilizando o equipamento de infravermelho próximo (NIR) (GARRETO *et al.*, 2010; GARRETO, MANSUR, LUCAS, 2013).

Além da prevenção, também podem ser adotadas práticas corretivas, ou seja, quando a precipitação de asfaltenos já ocorreu e precisa ser removida. Frequentemente, são adotadas duas práticas pelas indústrias: a remoção mecânica com auxílio de equipamentos que retiram os sólidos alojados nas paredes ou nos dutos e a injeção de solventes, normalmente aquecimentos,

nos pontos de obstrução para solubilizar o material precipitado (PALERMO, 2014).

No entanto, em contraste com a primeira, é necessário a parada da produção de petróleo o que acarreta sérios prejuízos às indústrias de petróleo principalmente econômicos. Além disso, os solventes conhecidos por promoverem a desagregação dos asfaltenos são o xileno e o tolueno, substâncias que possuem diversos pontos negativos, como caracteres inflamáveis, cancerígenos, prejudiciais ao meio ambiente, quando comparadas aos aditivos para prevenção.

### 3.3. PARÂMENTRO DE SOLUBILIDADE

Através do parâmetro de solubilidade de Hilbrand é possível buscar uma melhor compreensão para prever fatores que causam a precipitação e deposição dos asfaltenos (LIKHATSKY, 2010).

O parâmetro de solubilidade é um parâmetro de coesão que descreve a interação em materiais condensados, que por meio de um método matemático define um valor numérico o qual serve como base de comparação para avaliar a solubilidade de um material em outro.

Matematicamente, o parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) é definido como sendo a raiz quadrada da densidade da energia coesiva ( $c$ ); e a densidade da energia coesiva pode ser calculada pela divisão entre a variação da energia latente de vaporização ( $\Delta E_v$ ) e o volume molar ( $V_m$ ) de um líquido, como é possível observar na Equação 1 (HILDEBRAND, 1970).

$$\delta = (c)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta E_v}{V_m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Usualmente, a variação da energia latente de vaporização pode ser encontrada em função do calor latente de vaporização ( $\Delta H_v$ ) de uma dada substância, assim como é mostrada na Equação 2.

$$\Delta E_v = \Delta H_v - RT \quad (2)$$

Onde, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Substituindo os termos da Equação 2, na equação do parâmetro de solubilidade de Hilbrand, a Equação 2 pode ser reescrita como:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Geralmente, os valores do parâmetro de solubilidade são expressos em  $(cal/cm^3)^{1/2}$ , mas no SI, os valores são expressos em  $(MPa)^{1/2}$ .

O parâmetro de solubilidade de substâncias puras e sistemas polidispersos pode ser mensurável devido a entalpia de vaporização e o volume molar que podem ser medidos. No entanto, no caso, do petróleo, existem substâncias não voláteis, como os asfaltenos, que dificultam a determinação experimental do calor de vaporização e tendem a degradar antes de alcançar essa energia já que possuem elevada massa molar, impossibilitando a determinação direta do parâmetro de solubilidade aplicando a equação 3.

Wiehe e Kennedy observaram, estudando a compatibilidade de um óleo, que os asfaltenos de diferentes petróleos podem iniciar a precipitação em um intervalo restrito de parâmetro de solubilidade. Dessa forma, é possível utilizar o parâmetro de floculação dos asfaltenos, que é aproximadamente  $16,35 (MPa)^{1/2}$ , como um valor constante e referencial para a precipitação. Então pode ser utilizada a aproximação mostrada pela Equações 4 e 5, assumindo o parâmetro de solubilidade da mistura ( $\delta_M$ ) igual a  $16,35 (MPa)^{1/2}$  (WIEHE, 2000).

$$\delta_M = \sum_{i=1}^N \delta_i \varphi_i \quad (4)$$

$$16,35 = \sum_{i=1}^N \delta_i \varphi_i \quad (5)$$

Onde,  $\delta_i$  é o parâmetro de solubilidade de uma determinada substância  $i$  e  $\varphi_i$  é a fração em volume da substância  $i$  na mistura.

O parâmetro de solubilidade de um determinado petróleo ( $\delta_p$ ) então pode ser calculado pelo *onset* de precipitação no qual envolve a titulação da amostra de petróleo bruto com  $n$ -heptano e monitoramento por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), isso para obter os parâmetros da Equação 6.

$$\delta_M = 16,35 = \delta_h \varphi_h + \delta_p \varphi_p \quad (6)$$

Onde,  $\delta_h$  é o parâmetro de solubilidade do  $n$ -heptano (disponível na literatura,  $\delta_h = 15,2 (MPa)^{1/2}$ ) (HANSEN, 2007),  $\varphi_h$  é a fração em volume de  $n$ -heptano no *onset* de precipitação

de asfaltenos,  $\delta_p$  é o parâmetro de solubilidade do petróleo e  $\varphi_p$  é a fração em volume de petróleo em relação ao volume de *n*-heptano adicionado.

### 3.4. EMULSÕES

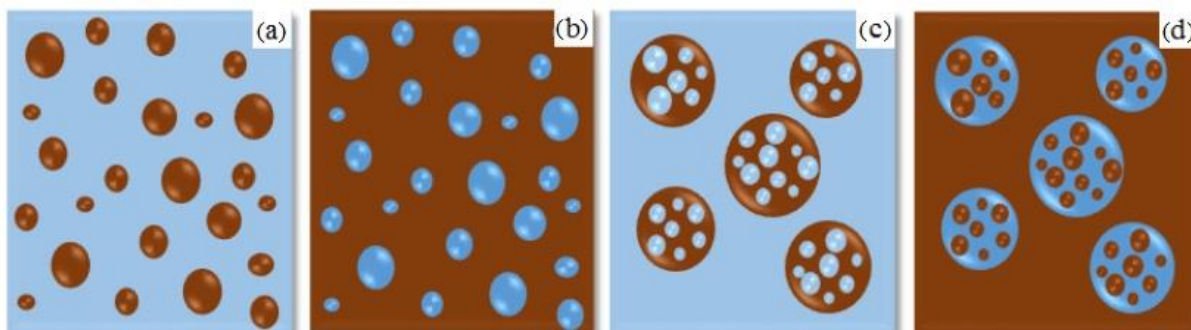
Segundo Abdel-Raouf, as emulsões são definidas como um sistema heterogêneo constituído por líquidos imiscíveis no qual um dos líquidos encontra-se disperso no interior do outro em forma de gotículas. Esta mistura consiste em basicamente duas fases: uma fase externa ou contínua na qual as gotículas estão dispersas, e a fase dispersa, interna ou descontínua que são o líquido (em forma de gotículas) disperso (ABDEL-RAOUF, 2012).

Em geral o tamanho dessas partículas se situa numa faixa de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , podendo assim exceder os limites usuais de colóides em tamanho (maiores do que 1  $\mu\text{m}$ ) (GAO *et al.*, 2010).

De acordo com a característica da fase dispersante (hidrofílica ou lipofílica), os sistemas podem ser classificados em dois tipos:

- Emulsões óleo em água (o/a) (Figura 5-a), nas quais gotículas de óleo são a fase dispersa e a água é a fase contínua;
- Emulsões água em óleo (a/o) (Figura 5-b), nas quais a fase dispersa são as gotículas de água e o óleo é a fase contínua.

No entanto, além desses tipos de emulsões simples existem também as emulsões múltiplas. As emulsões múltiplas podem ser do tipo água em óleo em água (a/o/a) ou óleo em água em óleo (o/a/o) (Figura 5-c e 5-d, respectivamente) (ANTON, VANDAMME 2011; ABDEL-RAOUF, 2012).



**Figura 5.** Tipos de sistemas emulsionados: (a) óleo em água (o/a), (b) água em óleo (a/o), (c) água em óleo em água (a/o/a) e (d) óleo em água em óleo (o/a/o). Adaptada de Silva (2020).

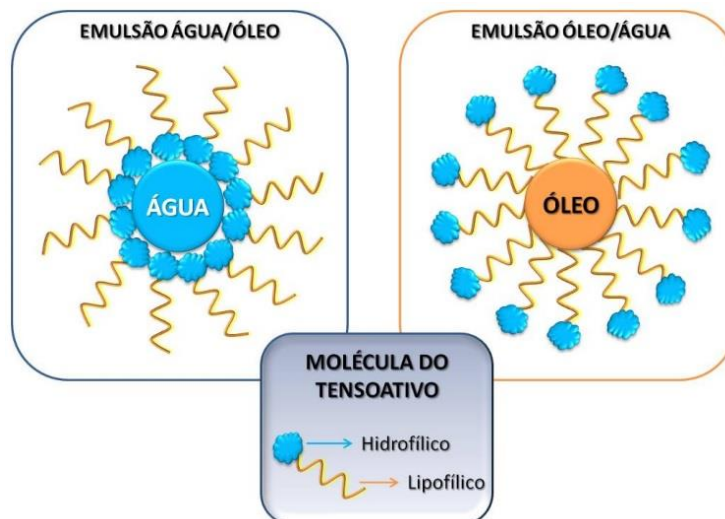
### 3.4.1. Estabilização das emulsões

De acordo com os processos de produção do petróleo e as condições do reservatório, a água é o principal fluido de coprodução, podendo ser encontrada em emulsões do tipo água em óleo bruto, que correspondem as emulsões mais comuns nas indústrias de petróleos comparadas com os outros tipos (MOHAMMED *et al.*, 2020). Embora uma emulsão seja termodinamicamente instável, é possível a formação de emulsões estáveis devido a três condições (ABDEL-RAOUF, 2012):

1. Imiscibilidade entre os líquidos da emulsão;
2. Agitação forte para dispersar um líquido no seio do outro;
3. Presença de agentes emulsificantes (surfactantes) para estabilizar as gotas.

Logo, a própria produção do petróleo possibilita a mistura de fases petróleo e água, o que cria contato entre os dois líquidos imiscíveis, possibilitando uma emulsão do tipo água em óleo. Assim como, ao longo do processo ocorrem fortes agitações, o que favorece a dispersão de um líquido no seio do outro. Também é necessário a presença de moléculas com propriedades interfaciais (agentes emulsificantes), a estabilidade destas emulsões é possível devido a presença de tensoativos naturais, como os asfaltenos, no petróleo bruto (MCLEAN e KILPATRICK, 1997).

Os tensoativos ou também chamados de surfactantes, são moléculas anfifílicas, ou seja, apresentam em sua estrutura uma parte polar que interage com a fase aquosa e uma parte apolar que interage com a fase oleosa (petróleo). Portanto, devido a sua afinidade por ambas as fases do sistema, essas moléculas encontram-se adsorvidas na interface água-óleo formando assim um filme interfacial mecanicamente resistente, aumentando a estabilidade da emulsão pois reduz a força de tensão interfacial e aumenta a viscosidade interfacial agindo como uma barreira mecânica para impedir a coalescência das gotículas do sistema emulsionado (Figura 6) (BORGES, 2012; SJÖBLOM *et al.* 2003).



**Figura 6.** Demonstração da estrutura molecular de um tensoativo e também do seu comportamento em emulsões água em óleo (a/o) e óleo em água (o/a) (SARTORI, 2010).

Os asfaltenos desempenham o papel de emulsificantes naturais das emulsões água em óleo de petróleo por serem os compostos de maior polaridade que constituem o óleo bruto, sendo os principais responsáveis pela formação do filme interfacial que estabiliza as gotículas de água na fase contínua oleosa (SJÖBLOM *et al.*, 2003; ABDEL-RAOUF, 2012; BORGES, 2012).

### 3.4.2. Mecanismo envolvidos na estabilização das emulsões

Os mecanismos de estabilização das emulsões podem ser reunidos em três teorias: a repulsão eletrostática, estabilização estérica e o efeito de Gibbs-Marangoni.

#### 3.4.2.1. Repulsão eletrostática

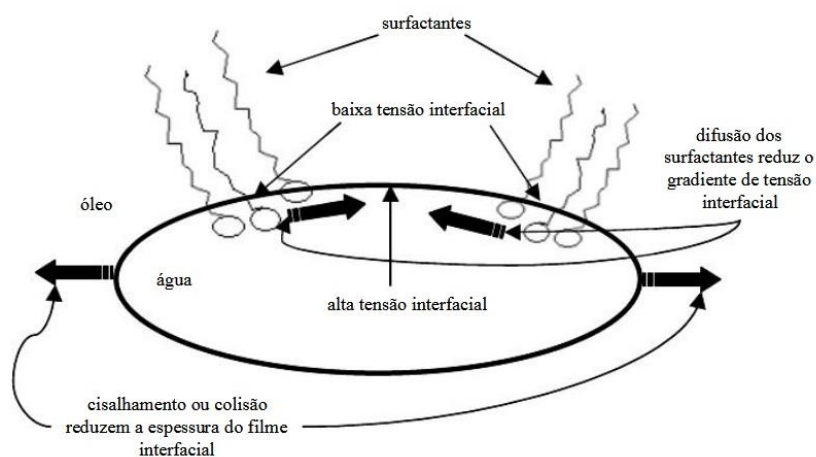
A repulsão eletrostática é resultante da aproximação das gotas que podem formar emulsões estáveis, devido à presença dos tensoativos na interface. Esta repulsão ocorre por causa da presença de grupos polares dos emulsificantes, os quais são capazes de interagir eletricamente com a água, formando uma camada elétrica superficial, que gera uma repulsão eletrostática entre as gotas e impede o contato entre elas. Segundo Sullivan e Kilpatrick (2002), as forças eletrostáticas não desempenham um papel significativo na estabilidade de emulsões a/o, devido à baixa constante dielétrica do óleo, mas pode ocorrer nas emulsões do tipo o/a.

### 3.4.2.2. Repulsão estérica

O mecanismo de estabilização por repulsão estérica é definido por uma resistência das espécies adsorvidas em interfaces de gotículas para com as interações com espécies adsorvidas em outras gotículas. Deste modo, ela ocorre quando o material adsorvido encontra-se com um favorecimento energético (consequência das forças de interação do tipo Van der Waals com a mistura de hidrocarbonetos saturados e aromáticos) na interação com o solvente na fase contínua, quando comparado à energia gerada pelo material adsorvido em torno das gotas (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

### 3.4.2.3. Efeito Gibbs-Marangoni

É relatado que o efeito Gibbs-Marangoni ocorre pela variação do gradiente de tensão interfacial em consequência ao comportamento elástico da interface com a presença de espécies adsorvidas. A função fundamental das espécies adsorvidas é que em sua presença seja possível atingir gradientes de tensão interfacial capazes de resistir às tensões tangenciais, e não apenas a redução da tensão interfacial. Em suma, as gotículas de uma emulsão podem ser esticadas, porém haverá uma resistência a coalescência graças à película elástica existente, assim como pode ser observado na Figura 7 (SJÖBLOM *et al.*, 2003).



**Figura 7.** Efeito Gibbs-Marangoni. Adaptado de Coutinho (2005).



### **3.4.3. Emulsões do tipo água em óleo influenciadas por asfaltenos**

De acordo com Delgado, em 2006, foi estabelecido que asfaltenos e resinas são componentes do petróleo bruto, que devido à sua atividade interfacial e sua estrutura, acumulam-se na interface óleo-água e influenciam os processos de estabilização e quebra de emulsões. Isso ocorre devido aos agregados de asfaltenos que geram um filme rígido ao redor das gotículas de água e impede a desestabilização da emulsão.

Um dos fatores determinantes na estabilidade das emulsões a/o é a composição química dos asfaltenos, por exemplo, sua aromaticidade, a diminuição no comprimento da cadeia ácidos alquílicos laterais e a redução da ramificação nas cadeias alifáticas estão associadas à formação de emulsões estáveis. O aumento do número de anéis aromáticos condensados e a presença de carbonos quaternário mostram uma clara tendência dos asfaltenos para formar emulsões estáveis, ou seja, quanto maior o caráter polar dos asfaltenos, mais estas moléculas tendem a migrar para a interface e estabilizar a emulsão (DELGADO, 2006).

A influência dos asfaltenos na estabilização das emulsões água em óleo pode ser estudada através de emulsões modelo, nas quais ao invés de petróleo, pode se utilizar asfaltenos em solventes escolhidos previamente como fase oleosa da emulsão. Além disso, usando também o sistema modelo, é possível estudar e comparar a estabilidade de diferentes frações de asfaltenos extraídos da mesma amostra de petróleo (SILVA, 2020).

Neste trabalho será realizado o estudo do comportamento de fases de frações de asfaltenos com polaridades distintas, em diferentes meios solventes, determinando o *onset* de precipitação de asfaltenos por NIR e avaliando a estabilidade de emulsões água em óleo, sendo a fase oleosa composta por um sistema modelo (solvente + asfaltenos/RASF).

## **4. METODOLOGIA**

Este capítulo é destinado a descrição dos materiais, instrumentos e metodologias utilizados no desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso.

### **4.1. MATERIAIS**

- Água deionizada

Procedência: Produzida no Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo (LMCP).

- Amostra de petróleo pesado

Procedência: Fornecido pela Empresa Equinor Brasil.

- Bicarbonato de sódio P.A

Procedência: Isofar – Industria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. Grau de pureza: 99,7 – 100,3%. Usado como recebido.

- Dióxido de silício

Procedência: Merck KGaA. Grau de pureza: 99,0 – 100,5 %. Usado como recebido.

- Ciclohexano P.A.

Procedência: Vetec Química Fina, grau de pureza: 99%. Usado como recebido.

- Cloreto de bário P.A – A.C.S

Procedência: Labsynth<sup>®</sup> – Produtos para Laboratórios Ltda. Grau de pureza: 99,0 – 105,0%. Usado como recebido.

- Cloreto de cálcio di-hidratado P.A

Procedência: Labsynth<sup>®</sup> – Produtos para Laboratórios Ltda. Grau de pureza: 99,0 – 105,0%. Usado como recebido.

- Cloreto de estrôncio (6H<sub>2</sub>O) P.A

Procedência: Isofar – Industria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. Grau de pureza: 99,7 – 103,0%. Usado como recebido.

- Cloreto de magnésio P.A

Procedência: Labsynth<sup>®</sup> – Produtos para Laboratórios Ltda. Grau de pureza: 99,0 – 102,0%. Usado como recebido.

- Cloreto de potássio P.A

Procedência: Isofar – Industria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. Grau de pureza: 99,0 – 100,5%. Usado como recebido.

- Cloreto de sódio

Procedência: Isofar – Industria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. Grau de pureza: 99,5%. Usado como recebido.

- Clorofórmio deuterado

Procedência: Scielab – Comércio de produtos para laboratórios EIRELI. Grau de pureza: 99,8%. Usado como recebido.

- Desemulsificante comercial

Procedência: Fornecido pela Empresa Equinor Brasil. Usado como recebido.

- 1,4-dioxano

Procedência: Vetec Química Fina, grau de pureza: 98%. Usado como recebido.

- Etilenoglicol

Procedência: Isofar – Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. Grau de pureza: 99,8%. Usado como recebido.

- *n*-decano P.A.

Procedência: Vetec Química Fina, grau de pureza: 99%. Usado como recebido.

- *n*-heptano P.A

Procedência: Labsynth<sup>®</sup> – Produtos para Laboratórios Ltda. Grau de pureza: 99,0%. Usado como recebido.

- *n*-pentano P.A

Procedência: Labsynth<sup>®</sup> – Produtos para Laboratórios Ltda. Grau de pureza: 99,5%. Usado como recebido.

- Resíduo asfáltico (RASf)

Procedência: Fornecido pela Refinaria de Duque de Caxias (REDUC).

- Tolueno P.A.

Procedência: Isofar – Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. Grau de pureza: 99,9%. Usado como recebido.

- Tolueno (Toluol) P.A – A.C.S.

Procedência: Labsynth<sup>®</sup> – Produtos para Laboratórios Ltda. Grau de pureza: 99,5%. Usado como recebido.

## 4.2. EQUIPAMENTOS

Além das vidrarias comuns de laboratório foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Agitador modelo IKA C-MAG HS 7;
- Agitador modelo IKA RCP Basic (Safety control);
- Balança digital analítica Cubis, da Sartorius, precisão: 5200g;
- Balança digital analítica Explorer OHAUS, precisão: 0,0001g;
- Banho maria Ultratermostático com refrigeração, da Novatecnica;
- Bomba para filtração à vácuo;

- Cuba Ultrassônica Ultronique Q9.5/4, da EcoSonics;
- Espectrômetro de infravermelho próximo FT-NIR MATRIX-F da Bruker Optics;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker Avance III HD 400 MHz, com sonda de BBO 400 MHz S1 5mm with Z-gradient do Instituto de Química da UFRJ
- Estufa climática para laboratório, da Nova Ética;
- Homogeneizador Polytron PT 10-35 GT com a haste PT-DA 20/2R, da Kinematica;
- Manta aquecedora com regulador incorporadora, da Fisatom;
- pHmetro 827 pH lab User, da Metrohm;
- Rotaevaporador acoplado à bomba de vácuo, modelo IKA RV 05 basic.

Além destes equipamentos, os seguintes itens especiais foram utilizados neste Trabalho de Conclusão de Curso:

- Cartucho de extração. Diâmetro interno: 94 mm. Proveniente da Whatman Schleicher and Schuell;
- Filtro de papel. Qualitativo Nalgon. Diâmetro 18,5 cm. Porosidade 3 micras; 36
- Micropipeta Basic Monocanal de 10-100 µL de capacidade, da Kasvi;
- Tubo cilíndrico graduado (100 mL) para o *bottle test*.

### 4.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 4.3.1. Extração de asfaltenos

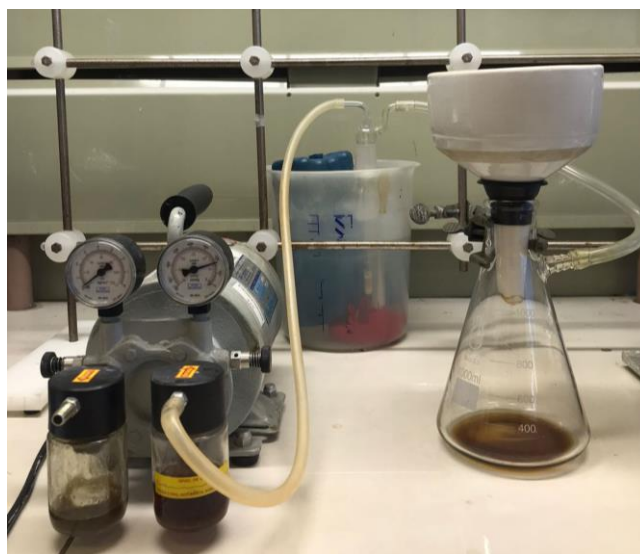
O processo de extração das frações C5I e C7I a partir de uma amostra de petróleo pesado consiste em uma extração líquido-sólido, no qual a metodologia baseia-se na separação por diferença de solubilidade e, para isso, serão utilizados solventes parafínicos leves nos quais os asfaltenos são insolúveis. Para a extração das frações C5I e C7I foram utilizados os solventes *n*-pentano e *n*-heptano, respectivamente.

Inicialmente o procedimento consistiu em adicionar 30 gramas de uma amostra de petróleo pesado em 1 litro de solvente precipitante de asfaltenos que foi mantido em agitação constante a temperatura ambiente por 72 horas (Figura 8).



**Figura 8.** Agitação constante do *n*-pentano e *n*-heptano.

Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo em sistema contendo funil de Büchner com papel de filtro e bomba de vácuo (Figura 9), para a separação da fração de asfaltenos precipitada e da fração solúvel que é armazenado para recuperação de solvente.



**Figura 9.** Sistema de filtração a vácuo.

O papel de filtro contendo a fração sólida precipitada de asfaltenos foi colocado em um cartucho de celulose para extração que foi armazenado dentro do extrator de Soxhlet. Após esse procedimento, foi iniciada a etapa de purificação.

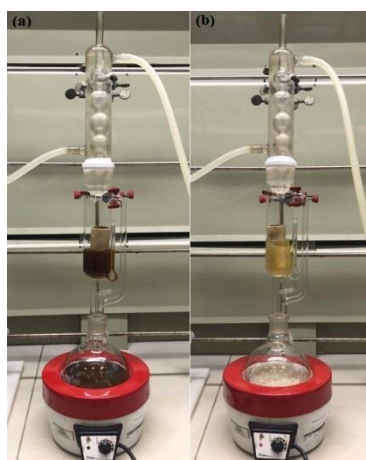
Em um balão foi adicionado o volume de 500 mL de solvente precipitante de asfaltenos para a fração de asfaltenos requerida, depois o balão foi acoplado ao sistema de extração

contendo uma manta térmica, extrator de Soxhlet e condensador, o sistema foi refrigerado por um banho de circulação com uma mistura de água deionizada e etilenoglicol 1:1 a 17 °C. O balão foi aquecido nas temperaturas de 36 °C ou 98 °C, ponto de ebulição do *n*-pentano e do *n*-heptano, respectivamente, até o solvente entrar em ebulição e o vapor formado por ele subir até o condensador, o vapor do solvente devido ao resfriamento do condensador sofreu condensação e gotejou dentro do extrator. Esse ciclo foi repetido até que o cartucho de extração estivesse coberto pelo solvente e escoasse pelo sifão lateral do extrator, levando as substâncias solúveis com ele.

Este sistema foi mantido até a observação do aspecto límpido do solvente no sifão lateral do extrator. Essa etapa de purificação é necessária para reter resinas e outras impurezas que possam estar presentes nos asfaltenos precipitados. Em seguida, foi iniciada a etapa de solubilização.

O balão com solvente precipitante de asfaltenos foi trocado por outro balão contendo 500 mL de tolueno P.A. para solubilizar e recolher a fração de asfaltenos, mantendo o mesmo cartucho de celulose com a fração sólida precipitada de asfaltenos. O balão contendo tolueno foi mantido a temperatura de 110 °C, ponto de ebulição do tolueno. O processo de solubilização é semelhante ao de purificação, mas neste último, o tolueno solubiliza os asfaltenos e os dois juntos escoam para o balão. A extração terminou quando o aspecto do tolueno no sifão lateral do extrator ficou límpido.

A Figura 10 mostra o esquema de extração de asfaltenos em dois momentos: durante o segundo ciclo da etapa de purificação e ao final do último ciclo da etapa de solubilização dos asfaltenos (Figura 10-a e 10-b, respectivamente).



**Figura 10.** Sistema de extração: (a) segundo ciclo da etapa de purificação e (b) último ciclo da etapa de solubilização de asfatenos.

Em seguida, o balão com os asfaltenos solubilizados em tolueno foi levado a um rotaevaporador (Figura 11) para diminuir o volume do solvente. Os asfaltenos, agora solubilizados em um volume de solvente bem menor do que anterior, foram colocados em um refratário de vidro coberto por papel alumínio com pequenos “furos” (para proteger os asfaltenos do contato com a luz, já que eles sofrem oxidação na presença da mesma, mas ainda assim, possibilitar a saída do solvente) e reservados em uma capela de exaustão a temperatura ambiente por aproximadamente 2 dias para a evaporação total do solvente e, posteriormente, obter a fração de asfaltenos seca. As amostras de asfaltenos foram levadas a peso constante para determinação do rendimento.



**Figura 11.** Rotaevaporador.

### **4.3.2. Caracterização das frações de asfaltenos C5I e C7I**

#### **4.3.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)**

Foram realizadas análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$ -RMN) e carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN), para confirmação do teor de carbonos e hidrogênios aromáticos e alifáticos, utilizando-se o espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker Avance III HD 400 MHz, com sonda de BBO 400 MHz S1 5mm with Z-gradient. As análises foram realizadas utilizando 50 mg da amostra em 0,8 mL de clorofórmio deuterado.

A partir da relação entre as áreas do sinal de carbonos aromáticos (120 – 150 ppm) e a área do sinal de carbonos alifáticos (14 – 40 ppm) foi possível calcular o teor de carbonos

aromáticos e alifáticos na amostra. Utilizando a relação entre as áreas dos sinais de hidrogênios aromáticos (6,6 – 9,0 ppm) e hidrogênios alifáticos (0,5 – 3,0 ppm) também foi possível calcular o teor de hidrogênios aromáticos e alifáticos na amostra.

Os cálculos foram realizados com base na equação:

$$TA = [X/(X+Y)] \times 100$$

TA= teor de asfaltenos

X= área do sinal de carbonos aromáticos, localizado na região compreendida entre 120 a 150 ppm.

Y= área do sinal de carbonos alifáticos, localizado na região compreendida entre 14 a 40 ppm.

#### 4.3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de asfaltenos C5I e C7I foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o equipamento FTIR Nicolet ISO50 FT-IR (Thermo Scientific, Waltham, USA). As amostras foram analisadas em pastilha de KBr e para obtenção do espectro foram realizadas quatro varreduras na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente.

#### 4.3.3. Preparo dos sistemas modelo

Os sistemas modelo foram preparados com as frações de asfaltenos C5I e C7I, sem e com a adição de RASF e com diferentes meios solventes. A concentração das frações de asfaltenos C5I e C7I variou entre 0,025 a 1,0% m/v e a concentração de RASF de 1,0 a 10,0% m/v. O preparo dos sistemas modelo seguiu o procedimento descrito abaixo:

- Sem adição de RASF:

A fração de asfaltenos foi pesada, utilizando uma balança analítica, em um balão volumétrico âmbar, após a pesagem foi adicionado 2/3 de solvente do total que seria utilizado para a solução no balão.

Em seguida, a amostra seguiu para o banho de ultrassom por 30 minutos. Depois deste



intervalo, o volume do balão volumétrico foi completado com o solvente restante e a solução foi colocada no ultrassom por mais 30 minutos.

- Com adição de RASF:

O resíduo asfáltico foi pesado, utilizando uma balança analítica, em um balão volumétrico âmbar, após a pesagem foi adicionado 2/3 de solvente do total que seria utilizado para a solução no balão.

Em seguida, a amostra seguiu para o banho de ultrassom por 1 hora.

Em um bécher envolto por papel alumínio, a fração de asfaltenos foi pesada, utilizando uma balança analítica.

Depois deste intervalo de 1 hora, foi adicionado a fração de asfaltenos ao balão volumétrico âmbar e o volume do balão volumétrico foi completado com o solvente restante, e a solução foi colocada no ultrassom por mais 30 minutos.



**Figura 12.** Amostra no ultrassom.

#### **4.3.4. Determinação do *onset* de precipitação de asfaltenos**

O *onset* de precipitação foi determinado no comprimento de onda de 1600 nm, utilizando um espectrofotômetro de infravermelho próximo FT-NIR MATRIX-F da Bruker Optics operando com o software Opus 6.5, conectado a uma bomba Jasco PU 2087 Plus.

Previamente a realização da análise, 10 mL de amostra foram preparadas. Em seguida,

foram pesadas 7 g desta amostra em um recipiente específico do equipamento, após a pesagem, este sistema ficou sob agitação magnética constante. Logo após, uma sonda com caminho óptico de 5 mm foi introduzida no recipiente e o sistema foi ligado simultaneamente ao início da titulação do floculante, com fluxo de 0,1 mL/min. Após 8 horas, a análise foi finalizada e um gráfico de intensidade de absorção *versus* volume de *n*-heptano foi produzido, no qual o ponto mínimo de intensidade de absorção da curva corresponde ao volume de *n*-heptano do *onset* de precipitação dos asfaltenos. O *onset* de precipitação foi obtido dividindo o volume de *n*-heptano por 7 (massa pesada da amostra), logo sua unidade é expressa em mL de *n*-heptano/g de fase oleosa (NUNES *et al.*, 2009).

#### **4.3.5. Preparo da emulsão e salmora**

Antes do preparo da emulsão é necessário o preparo da fase aquosa constituída por uma mistura de sais.

##### **4.3.5.1. Preparo da água salina**

Em uma placa de agitação a temperatura ambiente, foi adicionado a um bécher 31800,0 mg/L de NaCl que foi completamente solubilizado em 40% do total de água deionizada, posteriormente foram adicionados 2520,0 mg/L de CaCl<sub>2</sub> e 200,0 mg/L de NaHCO<sub>3</sub>, respectivamente, sendo estes previamente solubilizados separadamente em água deionizada.

Em seguida, quando estes sais estavam totalmente solúveis, foram adicionados 523,8 mg/L de (MgCl<sub>2</sub>)·6H<sub>2</sub>O, 424,0 mg/L de KCl, 236,0 mg/L de (SrCl<sub>2</sub>)·6H<sub>2</sub>O, 20,7 mg/L de (BaCl<sub>2</sub>)·2H<sub>2</sub>O e por último, 23,9 mg/L de SiO<sub>2</sub>, todos solubilizados separadamente no volume de água deionizada restante.

Após a dissolução completa destes sais, foi adicionado 300 mg/L de ácido acético. O pH da solução salina foi medido com o auxílio de um pHmetro, e neutralizado até pH 7 com soluções de NaOH e HCl.

##### **4.3.5.2. Preparo da emulsão**

A solução de asfaltenos/RASF e água salina foram medidas conforme a proporção da

emulsão 20/80 e foram colocadas em béqueres separados na estufa por 30 minutos a 80 °C. Após esse tempo, os bécheres foram retirados da estufa com cuidado e a água salina foi vertida na solução de asfaltenos/RASF vagarosamente com agitação por auxílio de um bastão de vidro por 8 minutos (Figura 13).



**Figura 13.** Agitação da amostra utilizando bastão de vidro.

Em seguida, a amostra foi levada ao Polytron por 6 minutos, a 15000 rotações por minuto (rpm), com banho de óleo a 60 °C (Figura 14).



**Figura 14.** Amostra no Polytron.

#### **4.3.6. *Bottle Test***

As emulsões modelo preparadas foram avaliadas quanto a estabilidade das frações de asfaltenos ao longo de 1 hora através do *bottle test* (teste de garrafa).

Após o preparo das emulsões no Polytron, as amostras foram colocadas em tubos cônicos e, para avaliação são necessárias duas amostras para fins comparativos:

1. Uma amostra sem desemulsificante
2. Uma amostra com 50 ppm de desemulsificante

Após a adição do desemulsificante, com o auxílio de uma micropipeta, na emulsão modelo, a amostra foi agitada manualmente, em movimentos elípticos, por um minuto. Em seguida, as duas emulsões são colocadas em um banho termostático e devem permanecer em repouso até alcançar a temperatura requerida do teste. No entanto, como o processo já foi feito à temperatura 60 °C, a análise foi iniciada imediatamente.

O teste foi iniciado no tempo 0 quando foi feita a primeira leitura de separação de água, essa leitura é feita imediatamente após as amostras chegarem a temperatura requerida. Depois, as amostras voltaram para o banho termostático e, no tempo de 4 minutos, os tubos cônicos foram agitados simultaneamente em movimentos circulares por um minuto dentro do banho. Então no tempo de 5 minutos, a leitura de separação de água, ou seja, da estabilidade da emulsão, foi feita novamente.

Esse processo se repete de 5 em 5 minutos até o tempo de 30 minutos. Após esse tempo, os intervalos de agitação e leitura de separação de água ocorrem de 10 em 10 minutos, dando o total de 1 hora de duração.

Após esse teste de 1 hora é possível observar o potencial de quebra da emulsão, ou seja, a porcentagem final da separação de água após o *bottle test*.



Figura 15. *Bottle test*.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. TEOR DE ASFALTENOS

Nas Tabelas 2 e 3 estão apresentadas as quantidades em massa de asfaltenos C5I e C7I, respectivamente, que foram obtidos por meio da extração a partir da amostra de petróleo pesado.

Tabela 2. Teor da fração de asfaltenos C5I.

Fração C5I	Massa de óleo pesada (g)	Massa de asfaltenos (g)	Teor de asfaltenos (%)
Extração 1	30	5,85	19,5
Extração 2	30	5,40	18
Extração 3	30	5,70	19
<b>Média do teor total de asfaltenos C5I: 18,8 ± 1,6%</b>			

Tabela 3. Teor da fração de asfaltenos C7I.

Fração C7I	Massa de óleo pesada (g)	Massa de asfaltenos (g)	Teor de asfaltenos (%)
Extração 1	30	4,59	15,3
Extração 2	30	4,42	14,7
Extração 3	30	3,78	12,6
<b>Média do teor total de asfaltenos C7I: 14,2 ± 1,6%</b>			

Cada extração de C5I foi realizada separadamente. No entanto, após os asfaltenos obterem massa constante, as massas de asfaltenos de todas as extrações foram colocadas em um mesmo recipiente para realização das análises. Esse mesmo procedimento também foi realizado para a fração C7I.

Comparando as Tabelas 2 e 3, é possível observar que a fração de asfaltenos C5I apresentou maior rendimento que a fração de asfaltenos C7I. Isso ocorre devido ao solvente precipitante usado na extração dos asfaltenos, por exemplo, na extração com *n*-heptano as frações extraídas serão C7 até C10, assim como na extração com *n*-pentano as frações extraídas serão C5 até C10, apresentando na última extração duas frações a mais do que da primeira, logo um rendimento maior. Em suma, quanto maior o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos do solvente precipitante, menor será a quantidade de moléculas de asfaltenos extraídas, logo, menor será seu rendimento (MULLINS *et al.*, 2007; AKBARZADEH *et al.*, 2007; WANG, BUCKLEY, 2003).

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

### 5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) fornecem parâmetros moleculares sobre as características dos anéis aromáticos e as cadeias alifáticas das estruturas asfálticas. O uso combinado da RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  fornecem importantes informações sobre os parâmetros moleculares médios de frações de petróleo como por exemplo porcentagens de carbonos aromáticos, carbonos alifáticos, carbonos aromáticos em junção de anel, comprimento das cadeias parafínicas ligadas a anéis aromáticos, metilas ligadas a anéis aromáticos, carbonos naftênicos e hidrogênios  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  a anel aromático (SPEIGHT, 1999). Neste trabalho de conclusão de curso, essa técnica foi utilizada em conjunto com o FTIR para auxiliar na avaliação de possíveis estruturas dos asfaltenos sintetizados.

As Figuras 16 e 17 mostram os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  das frações de asfaltenos C5I e C7I, respectivamente, feitos utilizando o clorofórmio deuterado como solvente.

AsfaltC5I  
LABRMN-IQ/UFRJ Opr: Vinicius  
1H/CDCI3 (Av400) 21/06/2022  
AsfaltC5I Marcela-1/ElizabeteIMA

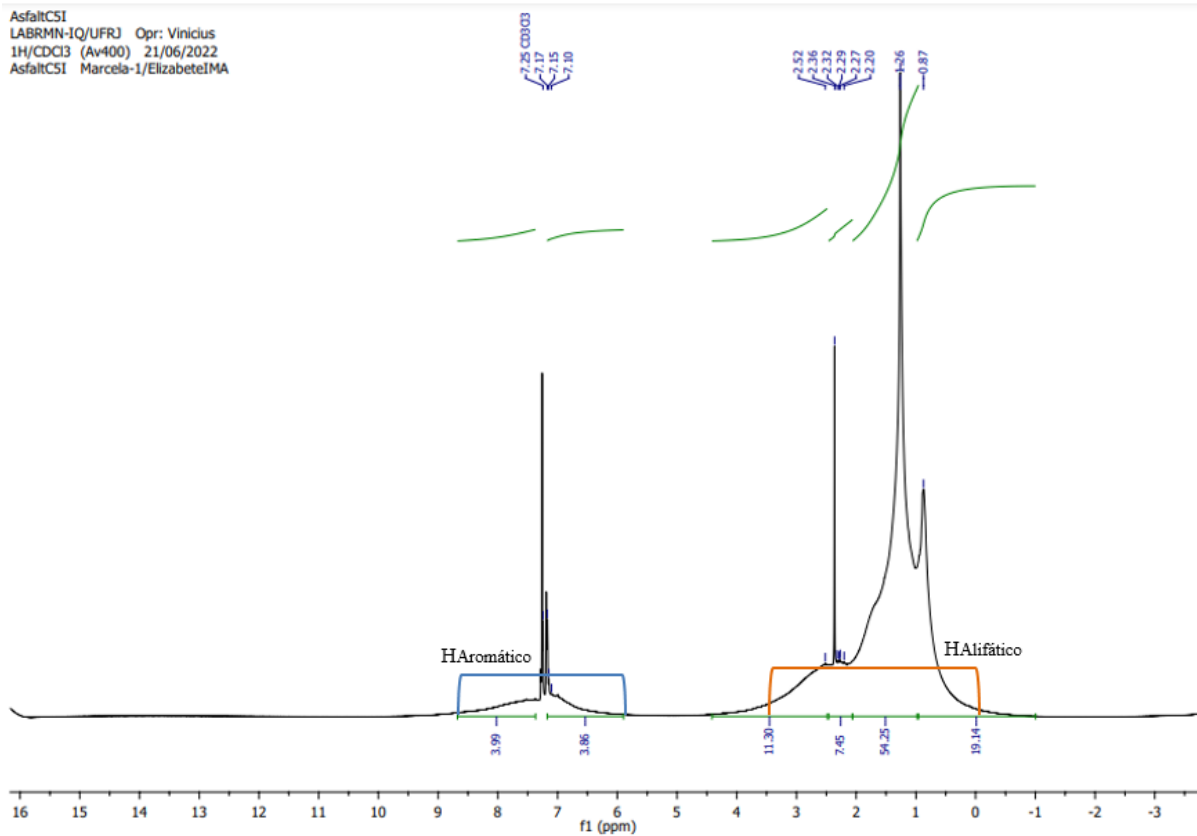
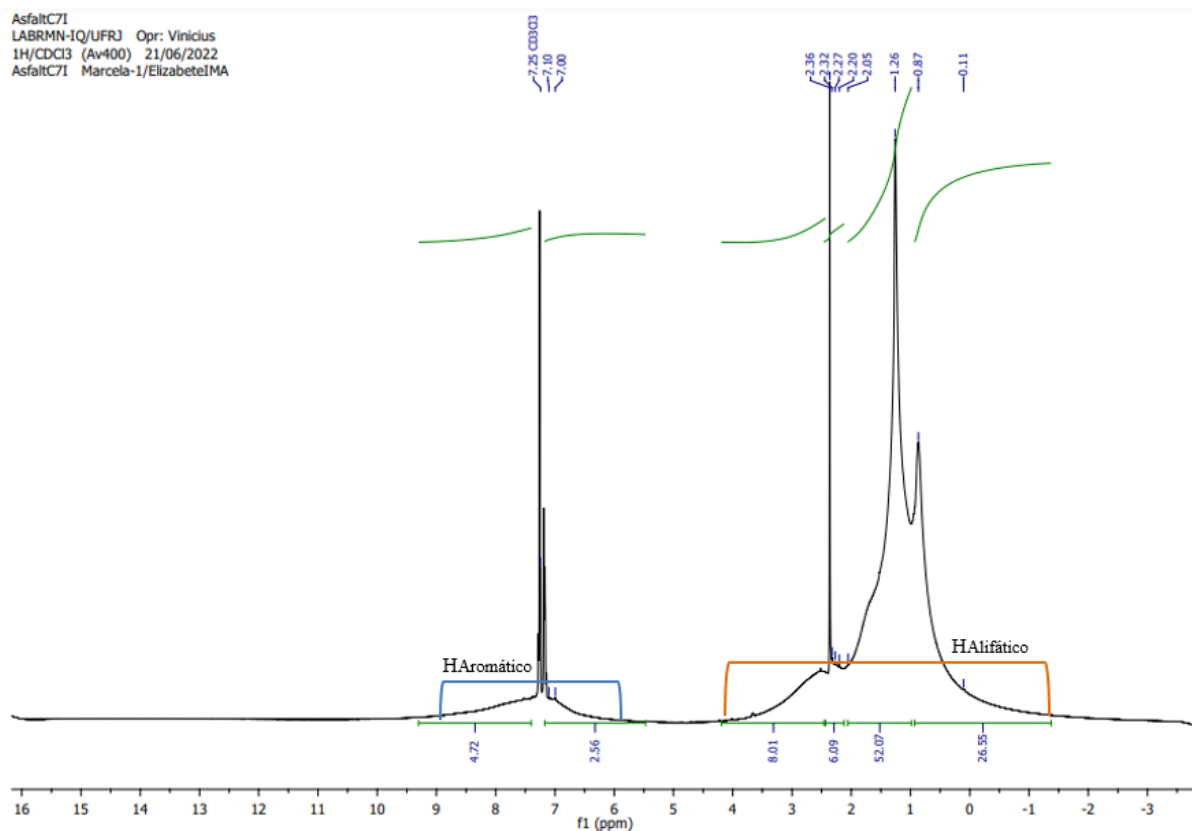


Figura 16. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H da fração C5I.



**Figura 17.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração C7I.

As Figuras 18 e 19 mostram os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das frações de asfaltenos C5I e C7I, respectivamente, feitos utilizando o clorofórmio deuterado como solvente.



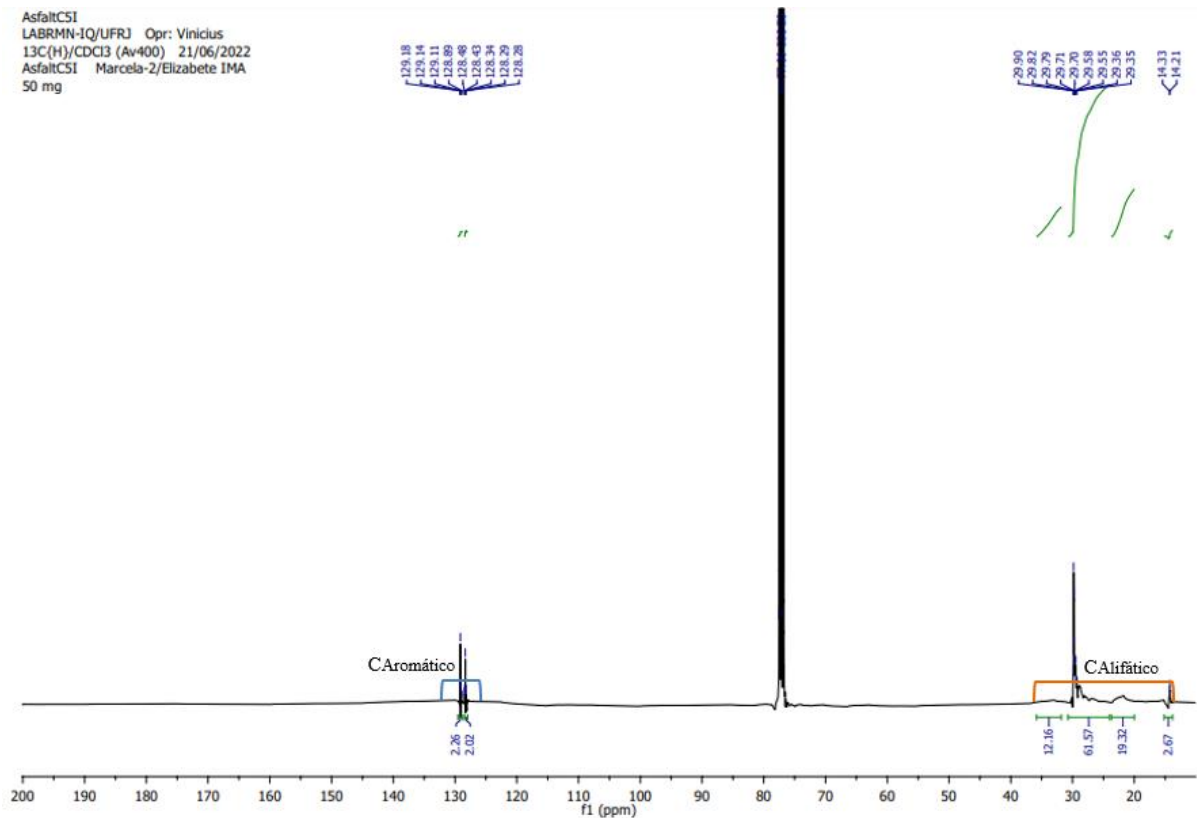


Figura 18. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da fração C5I.

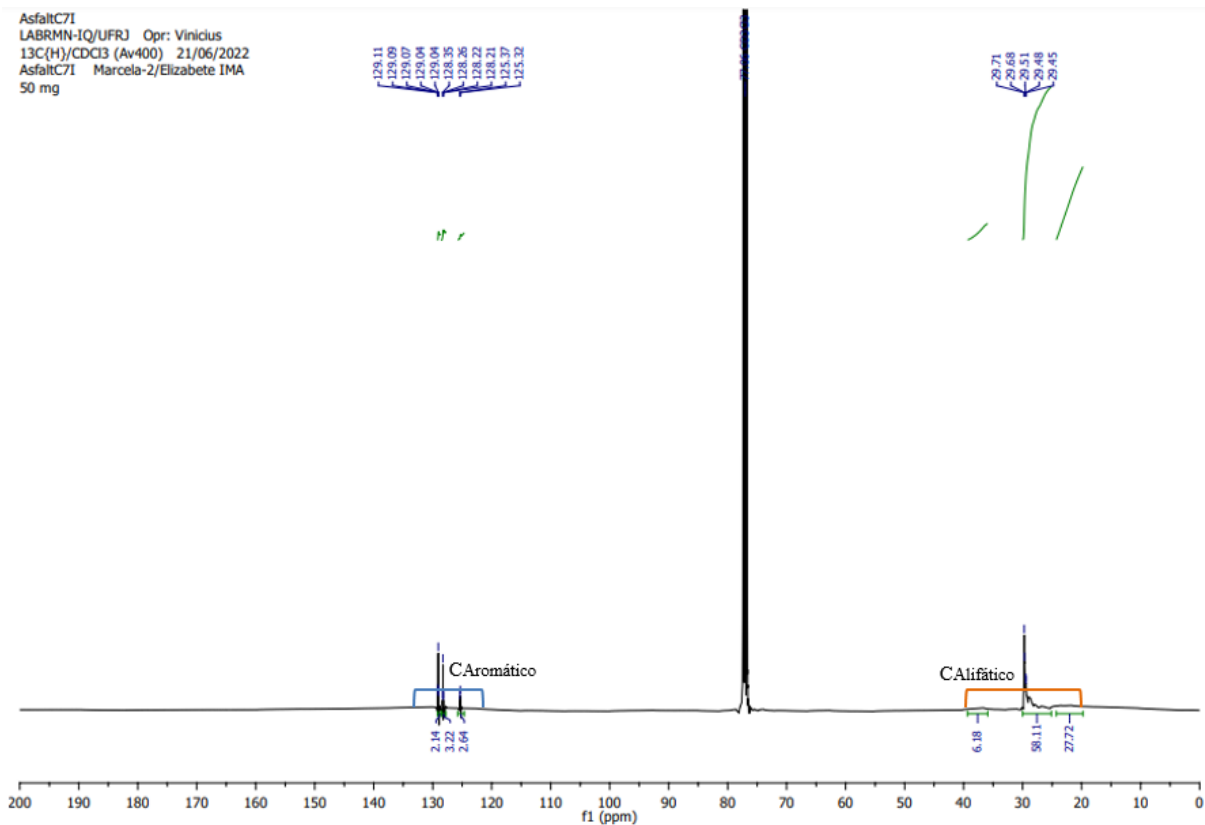


Figura 19. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da fração C7I.

Na Tabela 4, mostra o teor de Hidrogênios aromáticos e alifáticos, assim como Carbonos aromáticos e alifáticos, presentes nas frações C5I e C7I, como descrito no item 4.3.2.1.

**Tabela 4.** Teor de Hidrogênios/Carbonos aromáticos e alifáticos.

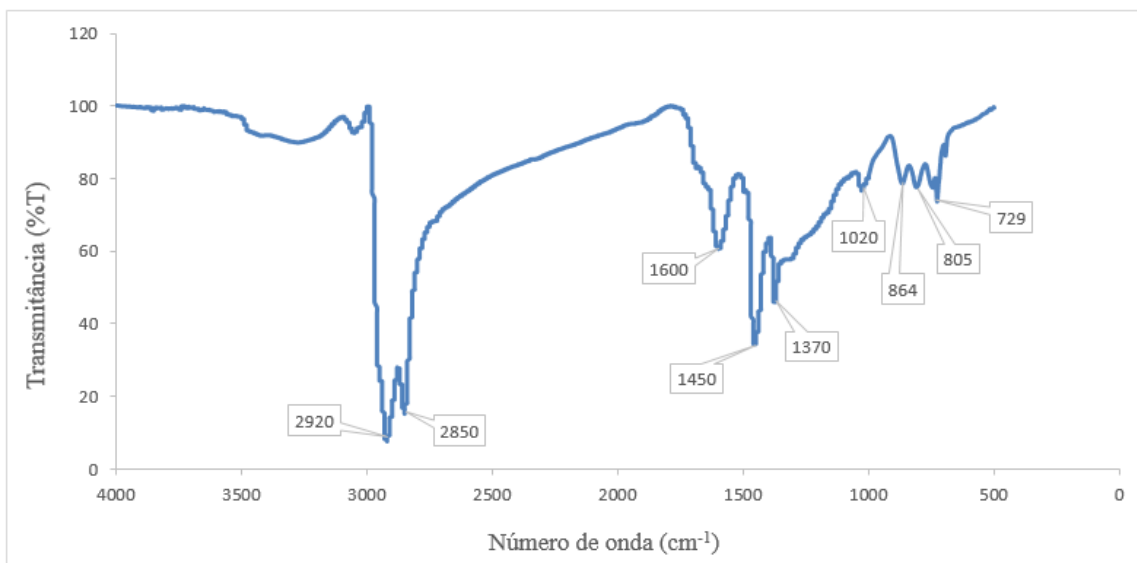
	<b>H</b> <b>Aromático</b> (%)	<b>H</b> <b>Alifático</b> (%)	<b>C</b> <b>Aromático</b> (%)	<b>C</b> <b>Alifático</b> (%)	<b>Razão</b> $H_{\text{aromático}}/H_{\text{alifático}}$	<b>Razão</b> $C_{\text{aromático}}/C_{\text{alifático}}$
C5I	7,85	92,14	4,28	95,72	0,08	0,04
C7I	7,28	92,72	8,0	92	0,08	0,08

A partir dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , foi possível observar que a fração C7I apresenta uma aromaticidade maior do que a fração C5I, pois a razão carbonos aromáticos e carbonos alifáticos é maior para fração C7I ( $C7I = 0,08$  e  $C5I = 0,04$ ). No entanto por RMN de  $^1\text{H}$  a razão foi a mesma para ambas as frações não sendo possível observar diferenças em relação a aromaticidade das frações.

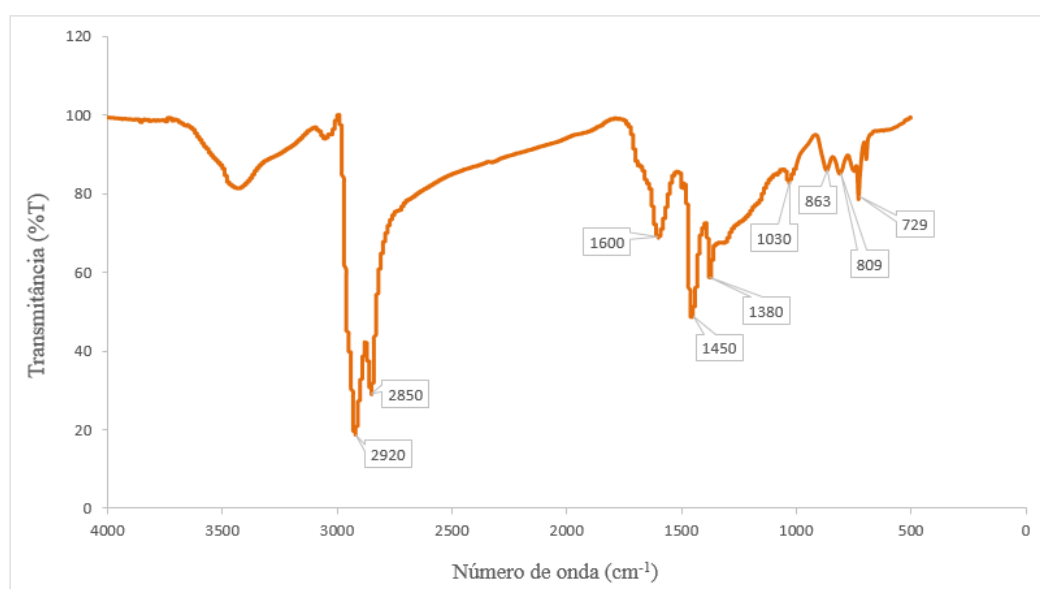
### **5.2.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

O infravermelho é uma técnica que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura da molécula. De forma qualitativa, a análise espectroscópica pode ser utilizada na identificação, junto de outras técnicas, de um composto ou para investigar sua composição química. Neste trabalho de conclusão de curso, essa técnica foi usada como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes dos asfaltenos.

As Figuras 20 e 21 mostram os espectros de infravermelho das frações de asfaltenos C5I e C7I, respectivamente, sendo que as atribuições das bandas de absorção mais importantes estão apresentadas na Tabela 5.

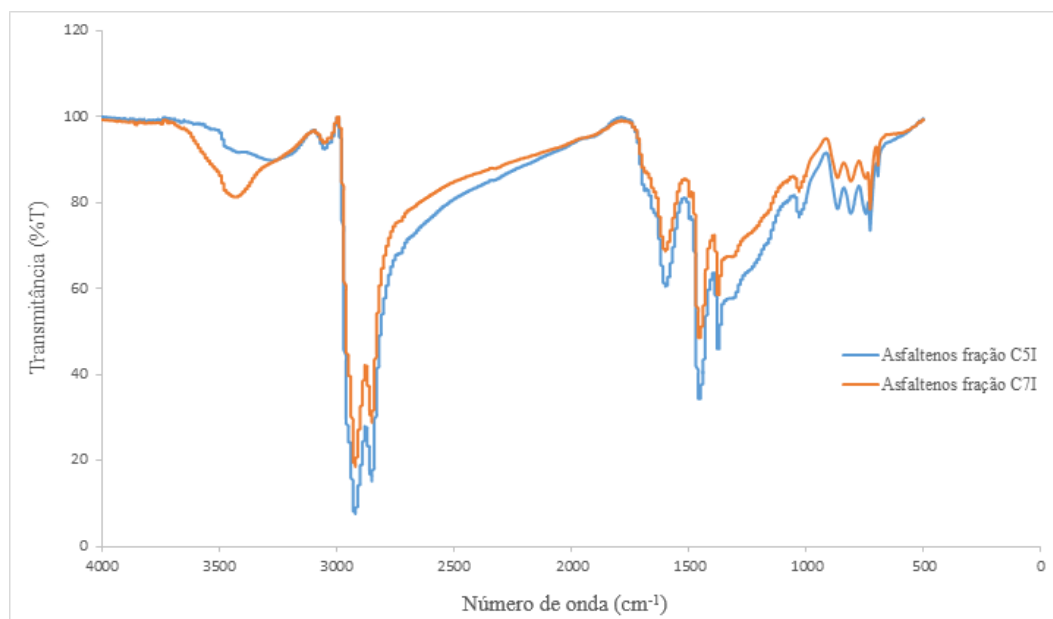


**Figura 20.** Espectro IV de asfaltenos da fração C5I.



**Figura 21.** Espectro IV de asfaltenos da fração C7I.

Os espectros correspondem a junção de todas as extrações feitas, tanto para a fração C5I quanto para a fração C7I, e apresentam perfis semelhantes. As bandas características observadas são na maior parte as mesmas, porém as intensidades (transmitância) das bandas sofrem variações.



**Figura 22.** Espectro IV de asfaltenos das frações C5I e C7I.

Foram observadas as bandas características de grupos alifáticos, aromáticos e a presença de heteroátomos, concordante com a composição esperada para os asfaltenos (SILVERSTEIN, 2006).

**Tabela 5.** Bandas de absorção do infravermelho para os asfaltenos C5I e C7I.

Vibrações	Asfaltenos fração C5I	Asfaltenos fração C7I
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	
CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> (Estiramento de C-H de um grupo alifático)	2920	2920
	2850	2850
Vibrações axiais de C=C de anel aromático	1600	1600
Vibrações rotacionais de grupamentos CH <sub>3</sub>	1450	1450
	1370	1380
Estiramento S=O	1020	1030
Vibrações C-H fora do plano referentes a presença de anel aromático mono, di e tri substituído	864	863
	805	809
	729	729

As bandas referentes à região 2920 e 2850 cm<sup>-1</sup>, que correspondem às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupamentos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, são indicativos que estes asfaltenos possuem quantidades expressivas de C-H alifáticos. Isto é confirmado pelas bandas

nas regiões 1450 e em torno de 1370  $\text{cm}^{-1}$  da deformação angular simétrica no plano do metileno e das ligações C-H do grupamento metila, respectivamente.

A banda de 1600  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à absorção característica do estiramento vibracional das ligações C=C em sistemas aromáticos.

Em torno de 1030  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar uma banda característica do grupamento sulfóxido ( $\text{C}_2\text{S}=\text{O}$ ).

As bandas localizadas na região do espectro próximos a 864 e 809  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à deformação fora do plano do anel da ligação C-H de anéis aromáticos e a banda de 729  $\text{cm}^{-1}$  é característica da vibração dos quatro hidrogênios adjacentes ao anel aromático.

A região de absorção entre 1800-1670  $\text{cm}^{-1}$  não apresenta bandas características evidenciando a ausência de grupos carbonilados.

Como é possível observar, não há diferenças significativas entre as frações C5I e C7I de asfaltenos. Portanto, estas apresentam semelhanças em sua estrutura, na qual é formada por uma estrutura poliaromática, apresentando alguns heteroátomos e grupos alquílicos constituídos basicamente por átomos de carbono e hidrogênio.

### 5.3. DETERMINAÇÃO DO *ONSET* DE PRECIPITAÇÃO

O sistema modelo composto pelos asfaltenos em solventes distintos foi titulado com um agente precipitante (*n*-heptano). À proporção que o floculante é adicionado, os valores de intensidade de absorção decrescem pelo efeito de diluição do sistema. No entanto, quando a quantidade de floculante é suficiente para provocar a precipitação dos asfaltenos, a presença desses precipitados faz com que a intensidade de absorção aumente. Logo, o ponto de início (*onset*) de precipitação corresponde ao ponto de valor mínimo de intensidade de absorção da curva. (NUNES *et al.*, 2009; D'AVILA, 2019).

Com o objetivo de determinar o *onset* de precipitação dos asfaltenos, o comportamento de agregação foi avaliado utilizando a titulação do sistema com *n*-heptano e monitoramento da intensidade da absorção por espectrometria de infravermelho próximo (NIR). Quanto maior for a estabilidade dos asfaltenos no meio, maior será o volume de *n*-heptano necessário para promover sua precipitação (D'AVILA, 2019).

A Tabela 6 mostra o *onset* de precipitação dos asfaltenos em função da concentração de C5I, resíduo asfáltico da refinaria (RASf) e do meio solvente.

**Tabela 6.** Valores de *onset* de precipitação dos asfaltenos C5I.

Solvente (v/v)	Parâmetro de Solubilidade (MPa) <sup>1/2</sup>	C5I %m/v	RASF %m/v	Solubilidade	Onset (mL/g)
DTC (10:75:15)	17,75	1,0	-	Sim	0,79
		0,1	5,0		1,18
DTC (5:90:5)	18,00	0,1	5,0	Sim	1,65
Tolueno	18,20	1,0	-	Sim	0,94
		1,0	4,0		1,34
		1,0	5,0		1,58
		0,1	1,0		-
		-	5,0		2,38
		0,1	5,0		2,06
		0,025	5,0		2,29
		0,1	10,0		1,96
Dioxana	20,50	1,0	-	Não	-
Dioxana/Tolueno (95:5)	20,38	1,0	-	Não	-
Dioxana/Tolueno (70:30)	19,80	1,0	-	Não	-
Dioxana/Tolueno (60:40)	19,60	1,0	-	Não	-
Dioxana/Tolueno (55:45)	19,50	1,0	-	Sim	1,50
Dioxana/Tolueno (50:50)	19,40	1,0	-	Sim	1,55
		0,1	5,0		1,88
Dioxana/Tolueno (25:75)	18,80	0,1	5,0	Sim	1,80

Inicialmente, foram realizadas análises de asfaltenos da fração C5I na concentração de 1,0% m/v e foram feitas avaliações com diferentes solventes e mistura de solventes com o objetivo de escolher sistemas mais estáveis para o preparo de emulsões a/o que pudessem ser avaliadas por *bottle test*. Utilizando a mistura de solventes decano, tolueno e ciclohexano (DTC) na proporção (10:75:15), que apresenta parâmetro de solubilidade de 17,75 (MPa)<sup>1/2</sup> foi obtido o *onset* de 0,79. Trocando o solvente para tolueno, ou seja, aumentando o parâmetro de solubilidade para 18,20 (MPa)<sup>1/2</sup>, o valor de *onset* obtido foi de 0,94, logo maior que o resultado anterior. Deste modo, observou-se a necessidade de aumentar ainda mais o parâmetro de solubilidade do sistema e, para isso, foi utilizado como solvente a dioxana cujo parâmetro de solubilidade é 20,50 (MPa)<sup>1/2</sup>, porém nessa concentração a fração C5I não foi solúvel.

Sendo assim, misturas de dioxana com tolueno foram realizadas, dioxana/tolueno (95:5), (70:30) e (60:40) as quais apresentam  $20,38 (MPa)^{1/2}$ ,  $19,80 (MPa)^{1/2}$ ,  $19,60 (MPa)^{1/2}$  de parâmetro de solubilidade, respectivamente, e nessas proporções a fração C5I também não foi solúvel. No entanto, quando foi utilizada mistura dioxana/tolueno (55:45) com parâmetro de solubilidade de  $19,50 (MPa)^{1/2}$ , a amostra foi solúvel apresentando *onset* de 1,50 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo. Ao analisar a proporção dioxana/tolueno (50:50) cujo parâmetro de solubilidade é  $19,40 (MPa)^{1/2}$  o *onset* foi de 1,55, ou seja, resultado similar a proporção (55:45) apresentando-se possivelmente dentro do erro da medida.

Diante destes resultados foi observada a necessidade de adição do resíduo asfáltico (RASf) de modo a aumentar a estabilidade, uma vez que somente aumentando o parâmetro de solubilidade o aumento da estabilidade não foi significativo. Deste modo, foi realizada uma análise utilizando 5% m/v de RASf em tolueno obtendo-se o resultado de 2,38 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo, a adição de 0,1% m/v de C5I ao sistema contendo 5% m/v de RASf em tolueno apresentou *onset* de 2,06 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo. Devido a dificuldade em variar a concentração de C5I o mesmo sistema foi avaliado, 0,1% m/v de C5I e 5,0% m/v RASf, utilizando a proporção dioxana/tolueno (50:50), obtendo-se 1,88 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo, para o mesmo o mesmo sistema, mas agora usando a proporção dioxana/tolueno (25:75) foi obtido 1,80 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo, resultado este que pode estar dentro do erro da medida quando comparada a proporção (50:50).

Continuando a investigação com 0,1% m/v de C5I e 5,0% m/v RASf retornou-se para a mistura de DTC (10:75:15) cujo parâmetro de solubilidade é de  $17,75 (MPa)^{1/2}$  obtendo-se o *onset* de 1,18 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo. Modificando as proporções dessa mistura de solventes para DTC (5:90:5), ela apresenta parâmetro de solubilidade de  $18,00 (MPa)^{1/2}$ , o que promoveu um aumento significativo no valor de *onset* para 1,65 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo, mas mesmo assim abaixo dos valores já obtidos anteriormente com o sistema de tolueno. Deste modo optou-se por retornar ao solvente tolueno e variar as concentrações de C5I e de RASf.

Primeiramente, foi realizada uma análise com a concentração de 0,1% m/v de C5I e aumentando a concentrando de RASf para 10% m/v obtendo um resultado de *onset* de precipitação de 1,96 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo. Comparando esse resultado com o *onset* da análise de 0,1% m/v de C5I e 5% m/v RASf também em tolueno (2,06), é possível observar que a quantidade exacerbada de RASf ao invés de aumentar o *onset* de precipitação, o diminui, porém, esse resultado também pode estar dentro do erro da medida o que não alteraria

o valor de *onset* comparando a concentração de 5 e 10% m/v de RASF. Por outro lado, diminuindo a concentração de RASF para 1,0% m/v e mantendo a concentração de C5I em 0,1% m/v, não foi possível observar o *onset* de precipitação dos asfaltenos.

Variando a concentração de asfaltenos C5I em 0,025 e 1,0% m/v mantendo-se a concentração de RASF em 5,0% m/v, foram obtidos os valores 2,29 e 1,58 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo, respectivamente. Podendo ser observado que a diminuição da concentração de C5I leva a um aumento do *onset* de precipitação dos asfaltenos, porém com concentrações mais baixas do que 0,025% m/v de C5I não é possível preparar o sistema modelo. A diminuição da concentração de RASF para 4% m/v mantendo-se a concentração de C5I em 1,0% m/v reduziu o *onset* para 1,34 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo, e este sistema não seria ideal pela diminuição do *onset*.

Observando a Tabela 6, foi possível notar que os *onset* de precipitação mais altos encontram-se nas análises feitas em tolueno, ou seja, nesse solvente os asfaltenos da fração C5I encontram-se mais estáveis pois necessitam de um maior volume de *n*-heptano para provocar sua precipitação. Como visto, uma concentração acentuada de RASF abaixa o *onset* de precipitação, logo a concentração de 5% m/v RASF foi fixada. Considerando apenas as análises feitas em tolueno, as concentrações de asfaltenos da fração C5I com maior valor de *onset* foram 0,025%, 0,1% e 1,0%, logo, as mais estáveis nesse solvente.

Portanto, foi padronizado para o sistema modelo o solvente tolueno, mantendo a concentração de 5% m/v de RASF e variando a concentração de asfaltenos entre 0,025%, 0,1% e 1% m/v.

A fim de também avaliar o comportamento de asfaltenos da fração C7I, devido principalmente a diferença de polaridade entre as duas frações, o sistema modelo padronizado foi feito igualmente para a fração C7I, concentração 5% m/v de RASF e variando a concentrando de asfaltenos de 0,025%, 0,1% e 1,0% m/v, como é possível observar na Tabela 7.

**Tabela 7.** Valores de *onset* de precipitação dos asfaltenos C7I.

Solvente (v/v)	Parâmetro de Solubilidade (MPa) <sup>1/2</sup>	C7I	RASF	Solubilidade	<i>Onset</i> (mL/g)
		%m/v	%m/v		
Tolueno	18,20	0,025	5,0	Sim	1,84
		0,1	5,0		1,56
		1,0	5,0		1,32



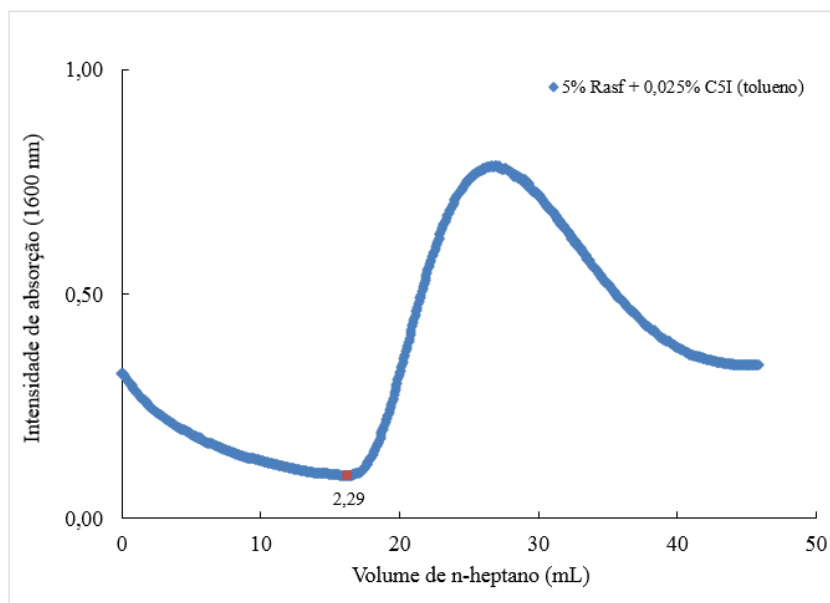
Na concentração de 0,025% m/v de asfaltenos C7I, o valor de *onset* de precipitação foi de 1,84 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo. Aumentando a concentração de asfaltenos C7I para 0,1%, o valor de *onset* diminui para 1,56 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo. Aumentando novamente concentração de asfaltenos C7I para 1,0%, o valor de *onset* diminui para 1,32 mL de *n*-heptano/g do sistema modelo. Portanto, assim como para a amostra C5I, foi possível observar que quanto maior a concentração de asfaltenos da fração C7I, menor foi o valor de *onset* de precipitação.

A Tabela 8 mostra o *onset* de precipitação dos asfaltenos em função da concentração de C5I e C7I, resíduo asfáltico da refinaria (RASf) em tolueno. Comparando os valores do *onset* de precipitação para os sistemas modelo preparados com os asfaltenos das frações C5I e C7I, é possível observar na Tabela 8, que os menores valores de *onset* obtidos foram da fração C7I. Isso está relacionado às diferenças entre as polaridades das frações de asfaltenos, ou seja, a fração de asfaltenos obtidos com *n*-heptano (C7I) apresentou um caráter polar maior que a fração obtida de *n*-pentano (C5I) (GARRETO, 2011; LONG, 1981, WONG, 2000).

**Tabela 8.** Sistema modelo com valores de *onset* de precipitação dos asfaltenos C5I e C7I.

Solvente (v/v)	Parâmetro de Solubilidade (MPa) <sup>1/2</sup>	RASf	C5I/C7I	Onset C5I	Onset C7I
		%m/v	%m/v	(mL/g)	(mL/g)
Tolueno	18,20	5,0	0,025	2,29	1,84
		5,0	0,1	2,06	1,56
		5,0	1,0	1,58	1,32

A Figura 23 mostra um exemplo de uma curva de intensidade de absorção em função do volume de *n*-heptano para os sistemas-modelo de asfaltenos C5I e RASf em tolueno nas concentrações 0,025% e 5% m/v, respectivamente.



**Figura 23.** Curva intensidade de absorção *versus* volume de *n*-heptano.

Todas as outras curvas apresentam comportamento semelhante e esperado, isto é, a medida que o agente precipitante *n*-heptano é adicionado, os valores de intensidade de absorção diminuem, devido a diluição do sistema. A partir de uma determinada quantidade de *n*-heptano adicionado ao sistema, os asfaltenos começam a precipitar e formar agregados moleculares, que aumentam a intensidade de absorção.

#### 5.4. BOTTLE TEST

Após a padronização do sistema modelo para o solvente tolueno, mantendo a concentração de 5% m/v de RASF e variando a concentração de asfaltenos entre 0,025%, 0,1% e 1% m/v, tanto para a fração C5I quanto para a fração C7I, pois estes foram os sistemas que apresentam maiores valores de *onset*, ou seja, mais estáveis, foram feitas emulsões modelos para a avaliação da estabilidade destas frações de asfaltenos ao longo de 1 hora por meio do *bottle test*, descrito no item 4.3.6.

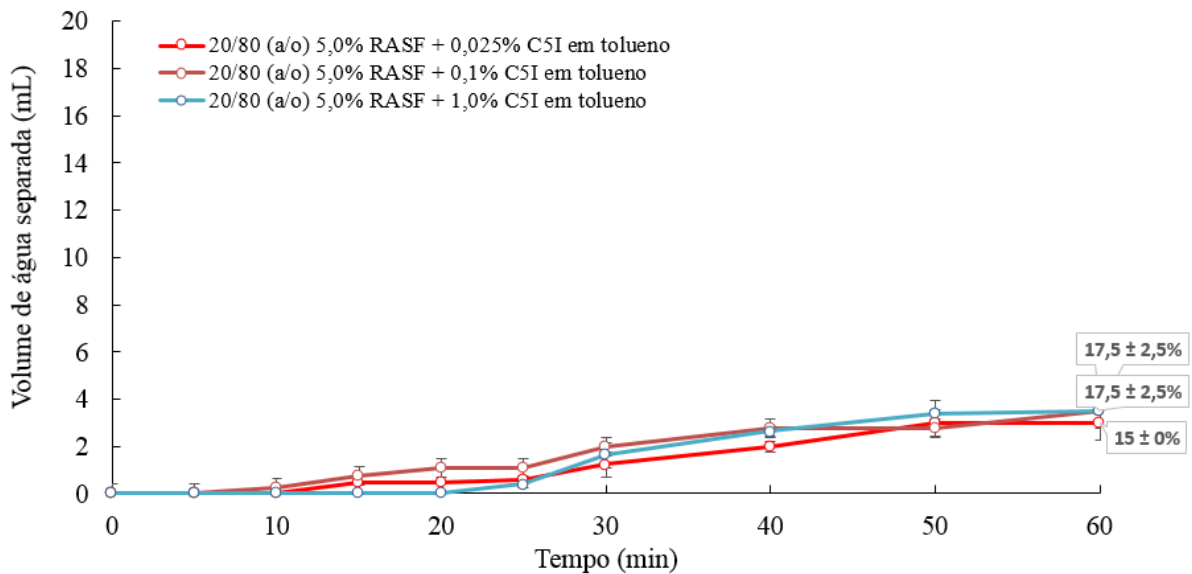
Todas as medidas foram realizadas em duplicatas e os valores apresentados nos gráficos (Figuras 24 – 27) são as médias das medidas, com desvio padrão e erro calculados.

A fim de avaliar a estabilidade das emulsões a/o modelos, foram preparadas emulsões 20/80 (a/o) tendo como fase aquosa uma mistura de sais de 90000 ppm e como fase oleosa o sistema modelo de asfaltenos/RASF em tolueno. A proporção 20/80 (a/o) foi estabelecida como

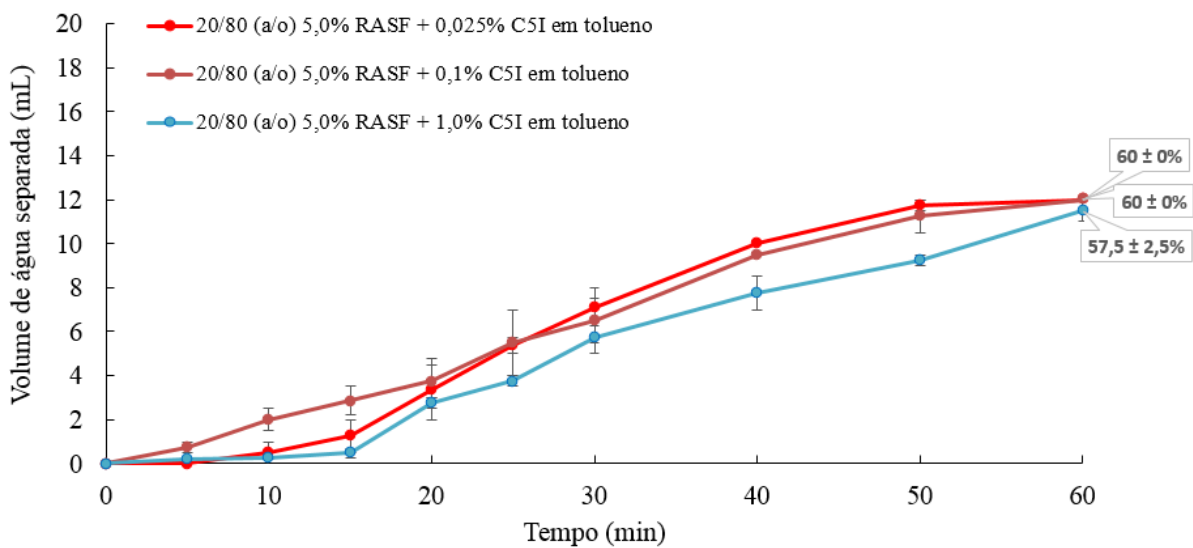
ponto de partida para os testes de estabilidade por apresentar maior estabilidade, principalmente quando é feito o uso de um desemulsificante (TESSARO, MARTELLI-TOSI, SOBRAL, 2022).

Após 60 minutos de teste é possível observar o potencial de quebra da emulsão, isto é, a porcentagem final da separação de água após o *bottle test*.

As Figuras 24 e 25 mostram as curvas cinéticas do volume de água separada ao longo do tempo para a fração C5I. Analisando as médias dos resultados de volume de separação de água das emulsões modelo 20/80 (a/o) de todas as concentrações de asfaltenos da fração C5I + 5% RASF feitas sem e com desemulsificante (Figuras 24 e 25, respectivamente) é possível observar que com o aumento da concentração dos asfaltenos não houve diferença no percentual de água separada, já que todos estão dentro do erro calculado. No entanto, pelas curvas cinéticas é possível observar para as amostras contendo 50 ppm de desemulsificante (Figura 25) que a amostra com 1,0% m/v de C5I é mais estável do que as amostras contendo 0,1 e 0,025% m/v, apesar do percentual final de separação estar dentro do erro da medida.

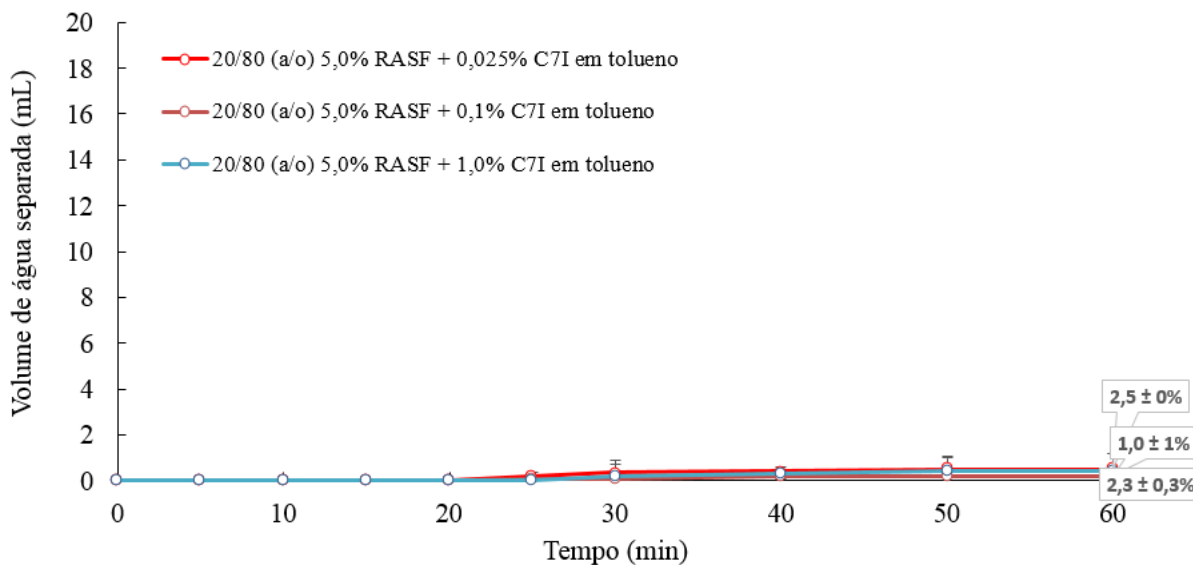


**Figura 24.** *Bottle test* 20/80 (a/o) fração C5I – Sem desemulsificante.

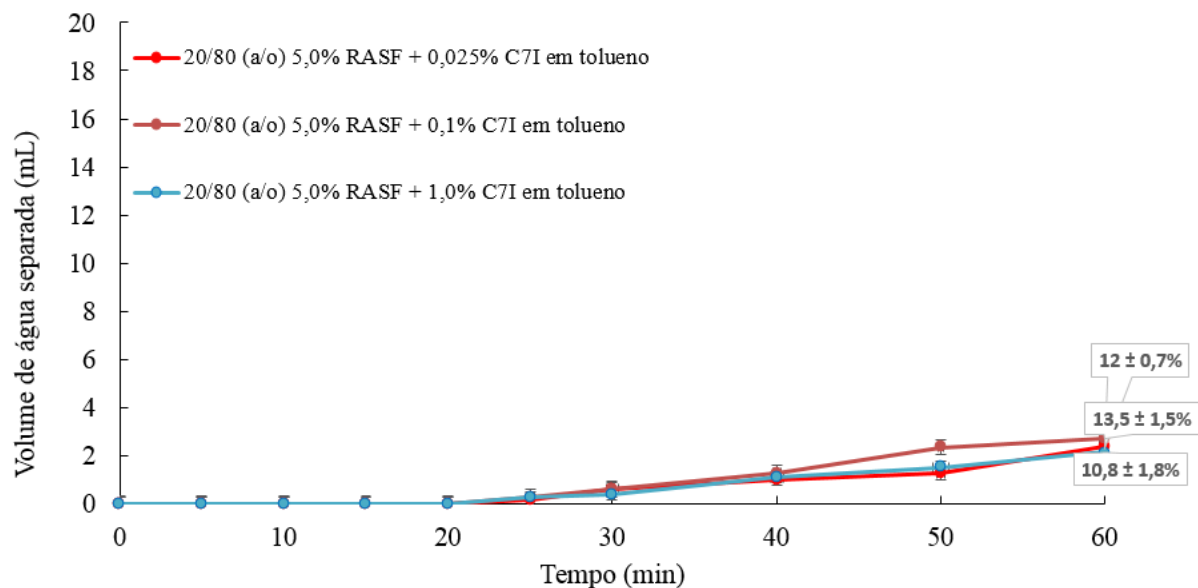


**Figura 25.** Bottle test 20/80 (a/o) fração C5I – Com desemulsificante.

As Figuras 26 e 27 mostram as curvas cinéticas do volume de água separada ao longo do tempo para a fração C7I. Analisando as médias dos resultados de volume de separação de água das emulsões modelo 20/80 (a/o) de todas as concentrações de asfaltenos da fração C7I + 5% RASF feitas sem e com desemulsificante (Figuras 26 e 27, respectivamente) é possível observar que com o aumento da concentração dos asfaltenos não houve diferença no percentual de água separada, já que todos estão dentro do erro calculado.



**Figura 26.** Bottle test 20/80 (a/o) fração C7I – Sem desemulsificante.



**Figura 27.** *Bottle test* 20/80 (a/o) fração C7I – Com desemulsificante.

Analisando as Figuras 24 – 27 é possível notar que as emulsões modelos contendo os asfaltenos da fração C5I apresentaram maior percentual de água separada em comparação com a fração C7I, para as amostras sem e com desemulsificante. Portanto, nas emulsões modelo 20/80 (a/o) é possível afirmar que os asfaltenos da fração C7I são mais estáveis pois essa fração de asfaltenos apresenta um caráter mais polar do que a fração C5I, logo, elas tendem a migrar para a interface água/óleo e estabilizar a emulsão.

## 6. CONCLUSÕES

- Por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) foi possível determinar os sistemas modelo mais estáveis, sendo esses contendo 5% m/v de RASF em tolueno e nas concentrações de 0,025%, 0,1% e 1,0 % m/v de C5I e C7I.
- Com a determinação dos sistemas modelo mais estáveis, foram preparadas emulsões modelo a/o na proporção 20:80, utilizando como fase aquosa 90000 ppm de uma mistura de sais e fase oleosa contendo 5% m/v de RASF em tolueno, nas concentrações 0,025, 0,1 e 1,0 % m/v de C5I e C7I, sem e com desemulsificante, sendo obtidas emulsões mais estáveis para a fração mais polar (C7I) devido ao menor percentual de água separada determinado por *bottle test*,
- O aumento da estabilidade da emulsão com o aumento da concentração de asfaltenos

era esperado, porém esse comportamento só pode ser visualizado para a fração C5I com 50 ppm de desemulsificante, onde a partir das curvas cinéticas foi observado um menor volume de água separada durante o tempo de análise.

As amostras de asfaltenos C5I e C7I foram adequadamente obtidas porque foi confirmado que:

- (i) A partir do processo de extração líquido-sólido a fração C5I apresentou maior rendimento que a fração C7I assim como esperado, já que quanto maior o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos do solvente precipitante, menor será a quantidade de moléculas de asfaltenos extraídas, logo, menor será seu rendimento;
- (ii) O RMN de  $^{13}\text{C}$  mostrou que a fração C7I apresenta uma aromaticidade maior do que a fração C5I, pois a razão carbonos aromáticos e carbonos alifáticos é maior para fração C7I (C7I= 0,08 e C5I= 0,04).
- (iii) Os espectros de infravermelho apresentaram perfis semelhantes para a fração C5I e para a fração C7I. Além disso, as bandas características observadas foram de grupos alifáticos, aromáticos e a presença de heteroátomos; e são na maior parte as mesmas, porém as intensidades (transmitância) sofrem variações.
- (iv) O *onset* de precipitação mais altos foram encontrados nas análises feitas em tolueno, ou seja, nesse solvente os asfaltenos da fração C5I encontram-se mais estáveis pois necessitam de um maior volume de *n*-heptano para provocar sua precipitação.
- (v) Assim como para a amostra C5I, foi possível observar para a fração C7I que quanto maior a concentração de asfaltenos, menor foi o valor de *onset* de precipitação.
- (vi) Comparando os valores do *onset* de precipitação para o sistema modelo preparados com os asfaltenos das frações C5I e C7I, foi possível observar que os menores valores de *onset* obtidos foram da fração C7I, logo mais instáveis. Isso está relacionado às diferenças entre as polaridades das frações de asfaltenos, ou seja, a fração de asfaltenos obtidos com *n*-heptano (C7I) apresenta um caráter polar maior que a fração obtida de *n*-pentano (C5I).

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer testes de desemulsificação em outras proporções de emulsões a/o;
- Mudar a viscosidade do solvente, por exemplo, utilizando óleo mineral.

## 8. REFERÊNCIAS

ABDEL-RAOUF, Manar El-Sayed (Ed.). **Crude Oil Emulsions: Composition Stability and Characterization**. InTech, 2012.

ACEVEDO, S., CASTRO, A., NEGRIN, J. G., *et al.* Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: The rosary-type structure. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2165-2175, 2007.

ADAMS, J. J. Asphaltene adsorption, a literature review. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 5, p. 2831 – 2856, 2014.

AKBARZADEH. K.; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P.; MULLINS, O. C.; SOLBAKKEN, T.; **Oilfield Review** 2007, 19, 22.

ALTGELT, K. H. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions**. CRC Press, 1993.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physical-chemical parameters and near-infrared spectroscopy, **Journal of Petroleum Science & Engineering**, 36, p. 1-17, 2002.

ASKE, N., Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis, PhD dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2002.

BALESTRIN, LIA, LOH, WATSON. Recent developments on the elucidation of colloidal aspects of asphaltenes and their relevance to oilfield problems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 2, p. 230-243, 2020

BECKER, J. R. **Crude Oil, Waxes, Emulsions and Asphaltenes**. Penn Well Books. Tulsa, Oklahoma. Pg. 267, 1997

BORGES, B. “Natural surfactants from venezuelan extra heavy crude oil-study of interfacial and structural properties”. In: **Crude oil emulsions – Composition, stability and characterization**. InTech, p. 59-68, 2012.

CALEMMA, V; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. **Energy Fuels**, v. 9, n. 2, p 225-230, 1995.

COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

D’Avila, F. G. (2019). **Influência do Estado de Agregação dos Asfaltenos na Eficiência de Polímeros à Base de EVA como Redutores da TIAC**. Dissertação de Mestrado do Programa

de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

DALTIN, DECIO. **Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DELGADO, J. Asfaltenos. Composición, agregación, precipitación. **Cuaderno FIRP S369-A**, p. 19-20, 2006.

GAFONOVA, O. V., YARRANTON, H. W. The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 241, p. 469-478, 2001.

GAO, S.; MORAN, K.; XU, Z.; MASLIYAH, J. **Role of Naphthenic Acids in Stabilizing Water-in-Diluted Model Oil Emulsion**, *Journal Physical Chemical B*, 114, p.7710-7718, 2010.

GARRETO, M. S. E. **Avaliação do Comportamento de Macromoléculas Asfálticas**. 23f. Seminário para Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

GARRETO, M. S. E. **Influência do Parâmetro de Solubilidade Sobre a Estabilidade de Asfaltenos no Petróleo**. Tese de doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro/IMA, Rio de Janeiro, 2011.

GARRETO, M. S. E.; GONZALEZ, G.; RAMOS A. C.; LUCAS, E. F. Looking for a model solvent to disperse asphaltenes. **Chemistry & Chemical Technology**, 4(4), 317-323. 2010.

GARRETO, M. S. E. MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F. A model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil. **Fuel**, 113, 318-322. 2013.

HANSEN, C. M.; *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd ed.; CRC Press: New York, 2007.

HASSAN, M. H.; ALI, M. BUKHARI, A. Structural Characterization of Heavy Saudi Arabian Crude Oil by N.M.R. Spectroscopy. **Fuel**, v 62, n. 5, p. 518-523, 1983.

HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J. M.; SCOTT, R. L. *Regular Solutions*. Van Nostrand-Reinhold, New York, 1970

INSTITUTE OF PETROLEUM OF LONDON, **IP 143**: Standard methods for analysis and testing of petroleum and related products. London, v.1, 1995.

KELLAND, M.; F. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*. First Edition. University of Stavanger, Norway: June 25, 2009.

KILPATRICK, P. K. *Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered*



questions. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4017-4026, 2012.

KUNERT, R. Processamento primário de petróleo. **Recursos Humanos. Universidade Petrobras. Escola de Ciências e Tecnologias E&P**, 2007.

KUZNICKI, T., MASLIYAH, J. H., BHATTACHARJEE, S. Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene-like structures in aqueous organic solvent systems. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2379-2389, 2008.

LEON, O., ROGEL, E., ESPIDEL, J., *et al.* Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 1, p. 6-10, 2000.

LIBES, S. M. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 2.ed. California, USA: Academic Press, 2009. 909p.

LIKHATSKY V.V, SYUNYAEV, R. Z. New Colloidal Stability Index for Crude Oils Based on Polarity of Crude Oil Components. **Energy Fuel**, v 24, n 12, p. 6483-6488, 2010.

LIMA, A. F., ELIAS, C. R. E., LUCAS, E. F., *et al.* Polycardanol or sulfonated polystyrene as flocculant for asphaltenes dispersion. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2369 – 2375, 2010.

LONG, B. R. The Concept of Asphaltenes, in Chemistry of Asphaltenes. **American Chemical Society**. J.W. Bunger and N.C. Li Editors. Washington, p. 17-27, 1981.

LUTZA, R., ASERINA, A., WICKERB, L., *et al.* Release of eletrolytes from W/O/W double emulsions stabilized by a souble complex of modified pection and whey protein isolate. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 74, p.178-185, 2009.

MAIA FILHO, D. C., RAMALHO, J. B., SPINELLI, L. S., *et al.* Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 396, p. 208-212, 2012.

MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene aggregation in model heptane–toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 1, p. 23-34, 1997.

MUHAMMAD, I., TIJJANI, N., DIOHA, I. J., *et al.* Separation and determination of concentration levels of some heavy metals in organic fractions of Nigerian crude oil. **Chem Mater Res**, v. 3, n. 4, p. 7-14, 2013.

MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHAL, A. G.; Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleumomics, Springer: New York, 2007.

MULLINS, O. C. The modified Yen model. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2179-2207, 2010.

MULLINS, O. C. The asphaltenes. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 393-418, 2011.

MURGICH, J. RODRIGUEZ, J. ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy Fuels*, v.10, n. 1, p. 68-76, 1996.

MURTADA, A. SITI, A., et al. Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 14, Issue 1, p. 3403-3428, 2020.

NUNES, R. C. P. *et al.* Model Molecules for Evaluating Asphaltene Precipitation Onset of Crude Oils. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2019, v. 30, n. 6

PACHECO, V. F., 2009, **Desestabilização de emulsões de petróleo: Avaliação da influência do meio solvente para os aditivos**. Dissertação de M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PALERMO, L. C. M. **DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS E FORMULAÇÕES**. [s.l.] Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2014.

PIORKOWSKI, D. T., MCCLEMENTS, D. J. Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications. *Food Hydrocolloids*, v. 42, p. 5-41, 2014.

QUINTERO, L. C. N., 2009, **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros**. Tese de Doutorado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RUIZ-MORALES, Y., MULLINS, O. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons of asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 256 – 265, 2007.

SARTORI, L. R.; LOPES, N. P.; GUARATINI, T. A química no cuidado da pele. Coleção química do cotidiano, v. 5. São Paulo, **Sociedade Brasileira de Química**, 92 p. 2010.

SILVA, J. da C., 2020, **Caracterização química e avaliação de atividade interfacial de frações isoladas de petróleos brasileiros pelo método de sílica molhada**. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER F. X.; KIEMLE D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. São Paulo: LTC, 2006.

SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I. H., *et al.* Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 100, p. 399-473, 2003.

SPEIGHT, J. G. *et al.* **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4<sup>a</sup> ed. CRC Press: Boca Raton, 2007. 430p.

SPEIGHT, J. G. E ANDERSEN, S. I.; Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation. . *J. Pet. Sci. Eng*, v. 22, n. 1-3, p. 53-66, 1999.

SPEIGHT, J. G.; MOSCHOPEDIS, S. E. On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. **Chemistry of Asphaltenes, Advances in Chemistry**, 1981.

SPEIGHT, J.G. Petroleum asphaltenes-Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of petroleum. **Oil & Gas Science and Technology**. v. 59, n. 5, p. 467 - 477, 2004.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Tecnology of Petroleum**. 5<sup>a</sup> ed., Boca Raton, CRC Press, 2014.

SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., TRAIL, C. B., *et al.* Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1-3, p. 9-27, 2003.

SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 1, p. 178-193, 2003.

SUBRAMANIAN, D., MAY, N., FIROOZABADI, A. Functional molecules and the stability of water-in-crude oil emulsions. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 8967-8977, 2017.

SULLIVAN, A. P., KILPATRICK, P. K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 14, p. 3389-3404, 2002.

SZTUKOWSKI, D. M., JAFARI, M., ALBOUDWAREJ, H., *et al.* Asphaltene selfassociation water-in-hydrocarbon emulsions, **Journal Colloid Interface Science**, v. 265, p179, 2003.

TESSARO, L., MARTELLI-TOSI, M., SOBRAL, P. J. do A. Development of W/O emulsion for encapsulation of “Pitanga” (*Eugenia uniflora* L.) leaf hydroethanolic extract: droplet size, physical stability and rheology. **Food Science and Technology**. 2022, v. 42

THOMAS J. E., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, Interc ncia, 2001.

VALENTE, A. C. F., 2021, **Influência da Adi o de Material Asfáltico sobre Escoamento: Compara o entre Sistema-Modelo e Petróleo**. Disserta o de Mestrado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

WANG, J. X.; BUCKLEY, J. S.; *Energ. Fuel*, 2003, 17, 1445.

WANG, J. X. *et al.* **Anticipating Asphaltene Problems Offshore-A Practical Approach**. Offshore Technology Conference. **Anais...Offshore Technology Conference**, 8 abr. 2003.

WONG, G. K.; YEN, T. F. J. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, V. 28 (1-2), 55-64, 2000.

WIEHE, I.A.; KENNEDY, R. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility.

**Energy & Fuels.** V. 14, p. 56-59, 2000.

WHITFIELD, S. Modeling the behavior of asphaltenes. **Oil and Gas Facilities**, v. 4, n. 01, p. 20-27, 2015.

YANG, X., HAMZA, H., CZARNECKI, J. Investigation of subfractions of athabasca asphaltenes and their role in emulsion stability. **Energy Fuels.** [S.I.], v.18, p. 770-777, 2004.

YANG, F., TCHOUKOV, P., PENSINI, E., *et al.* Asphaltene sub-fractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions: Part I. Interfacial behaviour. **Energy & Fuels**, v. 28, n.11, p. 6897–6904, 2014.

ZHANG, D. et al. Asphaltenes - Problematic but Rich in Potential. **Oilfield Review**, p. 22–43, 2007.