

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Escola de Química



**Estudo da Extração Seletiva e da Estabilização  
de Asfaltenos Obtidos de Petróleos Pesados e  
Extrapesados**

Paula Gonçalves Prestes Fiorio

**Projeto Final de Curso**

Orientadores:

Fernanda Barbosa da Silva, M.Sc.

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.

Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

**Mai de 2013**

# ESTUDO DA EXTRAÇÃO SELETIVA E DA ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS OBTIDOS DE PETRÓLEOS PESADOS E EXTRAPESADOS

*Paula Gonçalves Prestes Fiorio*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química da UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc. (IMA/UFRJ)

---

Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc. (COPPE/UFRJ)

---

Viviane de Souza Lima, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Orientado por:

---

Fernanda Barbosa da Silva, M.Sc. (EQ/UFRJ)

---

Maria José O. C. Guimarães, D.Sc. (EQ/UFRJ)

---

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

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Maio de 2013.

Fiorio, Paula Gonçalves Prestes

Estudo da Extração Seletiva e da Estabilização de Asfaltenos Obtidos de Petróleos Pesados e Extrapesados/Paula Gonçalves Prestes Fiorio. Rio de Janeiro UFRJ/EQ, 2013.

xi, 54 p

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: Fernanda Barbosa da Silva, Maria José O. C. Guimarães e Peter Rudolf Seidl.

1. Asfaltenos. 2. Petróleo. 3. Extração. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Fernanda Barbosa da Silva, M.Sc., Maria José O. C. Guimarães, D.Sc. e Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

I. Estudo da Extração Seletiva e da Estabilização de Asfaltenos Obtidos de Petróleos Pesados e Extrapesados

*Dedico este trabalho à minha família, amigos e a todas as pessoas  
que estiveram presentes ao longo desta caminhada.*

*“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.”*

*Albert Einstein*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Lúcia e Roberto, pelo amor, dedicação e incentivo ao longo de todos esses anos.

Aos meus amigos, que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado durante toda essa jornada.

Ao Prof. Peter R. Seidl e a Prof<sup>a</sup> Maria José O. C. Guimarães, pela orientação, apoio e pela oportunidade de realização deste trabalho.

Um agradecimento especial à Fernanda, pela atenção, paciência, ajuda e por todo o apoio oferecido para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos do laboratório Alex, Yasmin, Érika e Cristiane, pela ajuda na parte experimental, e finalmente a todos do laboratório.

À Kátia Zacur da UFF pelas análises de RMN.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **ESTUDO DA EXTRAÇÃO SELETIVA E DA ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS OBTIDOS DE PETRÓLEOS PESADOS E EXTRAPESADOS**

Paula Gonçalves Prestes Fiorio

Maio, 2013

Orientadores: Fernanda Barbosa da Silva, M.Sc.

Prof.<sup>a</sup> Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Os asfaltenos estão entre os constituintes da fração pesada do petróleo que mais vêm despertando interesse e atenção mundialmente. Apresentam forte tendência à associação, formando complexos ou agregados capazes de dificultar o escoamento do óleo ou precipitar em equipamentos de processamento de petróleo, ocasionando perda na produtividade e aumento dos custos operacionais. Um dos métodos mais eficazes para prevenir e remediar a precipitação desses compostos é o uso de inibidores de asfaltenos, devido à sua capacidade de impedir a agregação das moléculas de asfaltenos, estabilizando-as e solubilizando-as, evitando, assim, a sua precipitação. Neste trabalho, três tipos de asfaltenos, dois provenientes de resíduos de vácuo (A e B) e outro proveniente de um petróleo pesado brasileiro (C), foram extraídos, caracterizados e posteriormente submetidos a testes de inibição, utilizando-se três inibidores comerciais distintos. A extração foi realizada pelo método IP143 e pelo método alternativo EQ/NP<sub>x</sub>. O método EQ/NP<sub>x</sub> utilizando o solvente P<sub>1</sub> foi mais eficiente na extração dos asfaltenos para as três amostras estudadas. A técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi utilizada para caracterizar os asfaltenos obtidos. Verificou-se que nos asfaltenos A e B há maiores quantidades de H $\beta$ , enquanto para C o maior percentual obtido foi de H $\gamma$ , o que caracteriza, respectivamente, asfaltenos com maiores ramificações ou presença de anéis naftênicos, e asfaltenos com grandes quantidades de hidrogênio de metilas terminais. Para os testes de inibição, três inibidores comerciais (IN-1, IN-2 e IN-3) foram testados a fim de se determinar o inibidor mais eficaz para os asfaltenos analisados. Foram realizados testes de condutividade e o inibidor IN-3 foi o que apresentou uma maior redução na condutividade para as três concentrações de inibidores estudadas. Esse resultado mostra que esse inibidor é o que apresentou um maior número de interações com as moléculas de asfaltenos analisadas e uma maior afinidade pelos asfaltenos da amostra C, mostrando-se o inibidor mais eficiente para inibir a precipitação desses asfaltenos.

Abstract of Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

## **STUDY OF SELECTIVE EXTRACTION AND STABILIZATION OF ASPHALTENES OBTAINED FROM HEAVY AND EXTRA HEAVY OILS**

Paula Gonçalves Prestes Fiorio

May, 2013

Supervisors: Fernanda Barbosa da Silva, M.Sc.  
Prof.<sup>a</sup> Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.  
Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Asphaltenes are among the constituents of the heavy oil fraction that have attracted more interest and attention worldwide. They have a strong tendency to form association complexes or aggregates that can obstruct the flow of oil or precipitate in petroleum processing equipment, resulting in lost productivity and increased operating costs. One of the most effective methods to prevent and remedy the precipitation of these compounds is the use of asphaltene inhibitors, since they are able to prevent aggregation of asphaltene molecules, solubilizing and stabilizing them, avoiding its precipitation. In this paper, three types of asphaltenes, two of them obtained from vacuum residues (A and B) and another from a heavy oil from a Brazilian field (C) were extracted, characterized and then submitted to inhibition tests, using three different commercial inhibitors. The extraction was carried out by the IP143 method and by the EQ/NPx alternative method. The EQ/NPx method using P<sub>1</sub> solvent was more efficient in the extraction of asphaltenes for the three samples studied. The hydrogen nuclear magnetic resonance technique (NMR H<sup>1</sup>) was used to characterize the obtained asphaltenes. It was found that asphaltenes A and B have greater amounts of H $\beta$ , while for C H $\gamma$  showed the highest percentage, which characterizes asphaltenes with larger branches or the presence of naphthenic rings, and asphaltenes with large amounts of methyl hydrogen terminals. For inhibition tests, three commercial inhibitors (IN-1, IN-2 and IN-3) were tested in order to determine the most effective inhibitor for the asphaltenes analyzed. Conductivity tests were performed and IN-3 inhibitor showed the greater decrease in conductivity for the three inhibitor concentrations studied. This result shows that this inhibitor is the one with a greater number of interactions with asphaltenes molecules analyzed and a greater affinity for the asphaltene sample C, being the most effective inhibitor to inhibit the precipitation of these asphaltenes.



# SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	1
I.1 INTRODUÇÃO .....	1
I.2 OBJETIVOS .....	2
I.2.1 Objetivo Geral.....	2
I.2.2 Objetivos Específicos.....	2
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
II.1 PETRÓLEO.....	3
II.1.1 Aspectos Gerais .....	3
II.1.2 Óleos Não-Convencionais .....	8
II.2 ASFALTENOS.....	14
II.2.1 Definição e Propriedades .....	14
II.2.2 Evolução dos Modelos para Asfaltenos.....	18
II.2.3 Métodos de Extração .....	20
II.2.4 Métodos de Caracterização .....	24
II.2.5 Métodos para Prevenção e Remediação da Precipitação de Asfaltenos .....	25
II.2.5.1 Inibidores de Asfaltenos.....	26
CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	28
III.1 MATERIAIS UTILIZADOS .....	28
III.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	28
III.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS .....	29
III.3.1 Métodos de Extração de Asfaltenos .....	30
III.3.1.1 Método IP 143 .....	30
III.3.1.2 Método Alternativo EQ/NP <sub>x</sub> .....	32
III.3.2 Caracterização de Asfaltenos.....	34
III.3.3 Testes de Inibição de Asfaltenos .....	34
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	37
IV.1 TEOR DE ASFALTENO NAS AMOSTRAS UTILIZADAS .....	37
IV.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLAR DE HIDROGÊNIO .....	38
IV.3 TESTES DE CONDUTIVIDADE.....	41
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....	48
CAPÍTULO VI – SUGESTÕES.....	49
CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA .....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 Moléculas de saturados.....	4
Figura II.2 Moléculas de aromáticos.....	4
Figura II.3 Molécula de resina .....	5
Figura II.4 Molécula de asfalteno .....	5
Figura II.5 Porcentagem das reservas mundiais totais de petróleo por tipo de óleo .....	8
Figura II.6 Precipitado de asfalteno depositado em uma tubulação .....	9
Figura II.7 Emulsões encontradas durante a produção e o transporte de petróleo.....	10
Figura II.8 Diagrama de blocos da separação e classificação das frações do petróleo cru .....	15
Figura II.9 Alguns exemplos de modelos estruturais propostos na literatura de asfaltenos .....	17
Figura II.10 Estado dos asfaltenos no petróleo de acordo com Pfeifer e Saal .....	18
Figura II.11 Estrutura hierárquica do asfalteno proposta por Yen .....	19
Figura II.12 Modelo modificado de Yen .....	20
Figura II.13 Característica molecular dos asfaltenos precipitados pela adição de alcanos.....	20
Figura II.14 Faixa do parâmetro de solubilidade para solventes e não-solventes de asfaltenos .....	21
Figura III.1 Metodologia empregada na parte experimental deste trabalho .....	30
Figura III.2 Diagrama de blocos simplificado das etapas do Método IP 143 .....	31
Figura III.3 Fotografia da primeira lavagem com n-heptano na extração de asfaltenos pelo Método IP 143 .	32
Figura III.4 Fotografia da mistura extrativa sob agitação magnética na extração de asfaltenos pelo Método Alternativo EQ/NP <sub>x</sub> .....	33
Figura III.5 Fotografia do experimento de condutividade .....	35
Figura IV.1 Molécula de asfaltenos com seus diferentes tipos de hidrogênios .....	39
Figura IV.2 Representação gráfica dos diferentes tipos de hidrogênio obtidos por RMN <sup>1</sup> H para as amostras A, B e C usando o Método IP 143 .....	40
Figura IV.3 Representação gráfica dos diferentes tipos de hidrogênio obtidos por RMN <sup>1</sup> H para as amostras A, B e C usando o Método EQ/NP <sub>1</sub> .....	41
Figura IV.4 Representação gráfica dos diferentes tipos de hidrogênio obtidos por RMN <sup>1</sup> H para as amostras A, B e C usando o Método EQ/NP <sub>2</sub> .....	41
Figura IV.5 Variação da condutividade x concentração para a amostra C .....	42
Figura IV.6 Adição de n-heptano à solução da amostra C de concentração 4,0 g/L .....	43
Figura IV.7 Adição de n-heptano ao tolueno puro.....	43
Figura IV.8 Curvas de condutividade de soluções do petróleo C contendo os inibidores 1, 2 e 3 em uma concentração de 1000 ppm.....	44
Figura IV.9 Curvas de condutividade de soluções do petróleo C contendo os inibidores 1, 2 e 3 em uma concentração de 2000 ppm.....	45

Figura IV.10 Curvas de condutividade de soluções do petróleo C contendo os inibidores 1, 2 e 3 em uma concentração de 2500 ppm..... 45

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 Composição elementar média do petróleo.....	3
Tabela II.2 Classificação do petróleo segundo o grau API.....	6
Tabela II.3 Classificação do petróleo.....	7
Tabela II.4 Composição média dos asfaltenos.....	14
Tabela II.5 Quantidade de precipitado obtido usando diferentes solventes.....	22
Tabela II.6 Métodos de extração de asfaltenos utilizados na literatura.....	23
Tabela III.1 Características das amostras estudadas.....	28
Tabela IV.1 Teor de asfaltenos obtidos pelo Método IP 143.....	37
Tabela IV.2 Teor de asfaltenos obtidos pelo Método de Alternativo EQ/NP <sub>x</sub> .....	38
Tabela IV.3 Análise de RMN <sup>1</sup> H das amostras A, B e C.....	39
Tabela IV.4 Percentual de redução de condutividade de acordo com o inibidor e com a concentração utilizada.....	47

# CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## I.1 INTRODUÇÃO

Durante a produção e o processamento do petróleo é necessário que o mesmo esteja em estado fluido (LECHUGA, 2008). Dessa forma, é possível o seu escoamento do reservatório até o poço por onde será produzido, e desse para as diversas etapas do sistema de produção, transporte, processamento e armazenamento, através de inúmeros equipamentos.

Um dos maiores problemas enfrentados pela indústria do petróleo é a deposição orgânica de compostos de alta massa molar presentes no óleo cru. Por isso, a garantia de escoamento tem se tornado cada vez mais um tópico fundamental para a definição e o dimensionamento das instalações em campos de produção de óleo e gás.

Os asfaltenos estão entre os constituintes da fração pesada de petróleo que mais vêm despertando interesse e atenção mundialmente. Componente da parte pesada do petróleo, o asfaleno é uma macromolécula orgânica de grande complexidade e que possui grande tendência à associação com formação de agregados, o que pode acarretar em diversos problemas na produção de óleo, ocasionando perda na produtividade e aumento dos custos operacionais (RAMOS, 2001).

Em função do decréscimo do número de reservas de óleo leve, a indústria de petróleo se vê forçada a desenvolver tecnologias para o processamento das matérias-primas e dos resíduos provenientes de óleos crus pesados, que contêm grande quantidade de asfaleno. Assim, observa-se cada vez mais a necessidade de se utilizar frações pesadas de maneira eficiente na produção de frações mais nobres, o que motiva a busca de meios para separar os asfaltenos (SILVA *et al*, 2010).

O estudo do comportamento de asfaltenos no petróleo e o entendimento dos complexos processos de agregação e deposição são fundamentais para a formulação e desenvolvimento de inibidores e dispersantes, de forma a evitar e minimizar as perdas de produção causadas pela deposição de asfaltenos (SILVA *et al*, 2010).

Esta questão merece destaque para o Brasil, já que a maior parte de suas reservas é de petróleos pesados, necessitando, assim, de crescentes investimentos para o desenvolvimento de tecnologias voltadas para seu processamento e aproveitamento eficiente de seus resíduos (SILVA *et al*, 2010).

## **I.2 OBJETIVOS**

### **I.2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo geral estudar o processo de extração, caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos pesados e extrapesados brasileiros.

### **I.2.2 Objetivos Específicos**

- Extrair asfaltenos de um petróleo nacional pesado e de dois resíduos de vácuo provenientes de petróleos nacionais, um médio e outro pesado, a partir do método padrão IP 143 e de um método alternativo que utiliza blendas de solventes naftênicos com parafínicos.
- Caracterizar os asfaltenos extraídos pelos diferentes métodos de extração por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ).
- Realizar testes de inibição utilizando 3 inibidores comerciais através da técnica de condutividade elétrica.

Este trabalho está estruturado em 7 capítulos. O capítulo I, já apresentado, contém a introdução e os objetivos do trabalho. O capítulo II mostra a revisão bibliográfica necessária para contextualizar o tema, abordando conceitos sobre petróleo, asfaltenos, caracterização e inibição de asfaltenos. No capítulo III encontra-se descrita a metodologia experimental empregada na extração, caracterização e ensaio de inibição de asfaltenos. O capítulo IV apresenta e discute os resultados obtidos nos experimentos, enquanto que o capítulo V expõe as conclusões resultantes das análises dos resultados obtidos. As sugestões para continuação do trabalho encontram-se no capítulo VI e as referências bibliográficas no capítulo VII.

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 PETRÓLEO

#### II.1.1 Aspectos Gerais

O petróleo pode ser definido como uma complexa mistura formada predominantemente por hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos. Em geral, o petróleo é inflamável à temperatura ambiente e as suas propriedades físico-químicas apresentam grandes variações, como por exemplo sua densidade relativa, que varia de 0,8 a 1. O petróleo apresenta cheiro característico e seu aspecto pode variar desde muito fluido e claro, até muito viscoso e escuro (THOMAS, 2004; SPEIGHT, 2001).

As propriedades físicas e termodinâmicas do petróleo, bem como seu comportamento, dependem principalmente de seus constituintes, das quantidades relativas dos mesmos na mistura e das condições termodinâmicas nas quais se encontra. Embora todos os petróleos apresentem análises elementares diferentes, sua composição encontra-se dentro da faixa mostrada na Tabela II.1.

Tabela II.1 Composição elementar média do petróleo

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

Fonte: THOMAS, 2004.

Os componentes presentes no petróleo podem ser agrupados em 4 classes principais, sendo a diferença de solubilidade o critério utilizado para esta divisão. Esta análise é conhecida como SARA, que é um método de fracionamento no qual o petróleo é separado em saturados

(alcanos e cicloparafinas), aromáticos (hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos), resinas (fração constituída de moléculas polares contendo heteroátomos N, O ou S) e asfaltenos (moléculas similares às resinas, mas que possuem maior massa molecular e núcleo poliaromático) (SPEIGHT, 2001).

Os saturados compreendem os n-alcanos e seus derivados, como o metano, etano, propano, etc. Eles são conhecidos como hidrocarbonetos alifáticos (parafinas) e naftênicos (cicloparafinas). As parafinas são moléculas não polares, de cadeias lineares e ramificadas, podendo ter um ou mais anéis, principalmente de 6 átomos de carbono, ligados normalmente por cadeias alifáticas (Figura II.1). No óleo, a proporção dos saturados geralmente decresce com o aumento da massa molecular das frações. Assim, os saturados são encontrados principalmente nas frações mais leves dos óleos (THOMAS, 2004).



Figura II.1 Moléculas de saturados (THOMAS, 2004)

Os aromáticos são moléculas altamente insaturadas e polares, caracterizando-se por ter na sua estrutura pelo menos um anel aromático. Os anéis aromáticos podem ter como substituintes cadeias parafínicas e formar estruturas mistas. Alguns exemplos de aromáticos são o benzeno, tolueno, naftaleno, etc. É frequente a classificação dos aromáticos em mono, di, tri e poli aromáticos, dependendo do número de anéis aromáticos presentes na sua molécula (Figura II.2) (THOMAS, 2004).

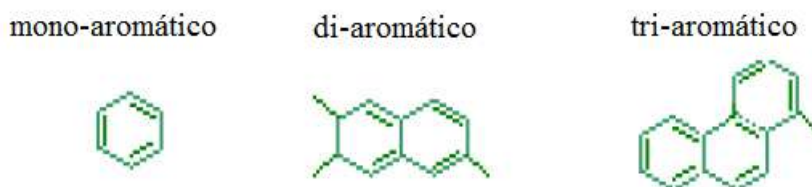


Figura II.2 Moléculas de aromáticos (THOMAS, 2004)



As resinas são geralmente formadas por estruturas aromáticas, naftênicas e algumas cadeias alquílicas, com presença de heteroátomos (principalmente N, O ou S) que dão caráter polar à molécula (Figura II.3). Segundo a definição por solubilidade, as resinas constituem a fração do óleo solúvel em hidrocarbonetos leves, como o pentano e heptano, mas insolúvel no propano líquido. As resinas apresentam uma estrutura similar aos asfaltenos (Figura II.4), mas com menor massa molecular. As resinas e os asfaltenos são as mais complexas frações do petróleo bruto, sendo que a maior parte do material de alta ebulição, heteroátomos (N, O, S) e metais estão presentes nestas duas frações (SPEIGHT, 1999; THOMAS, 2004).

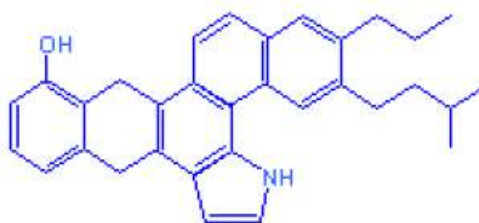


Figura II.3 Molécula de resina (THOMAS, 2004)

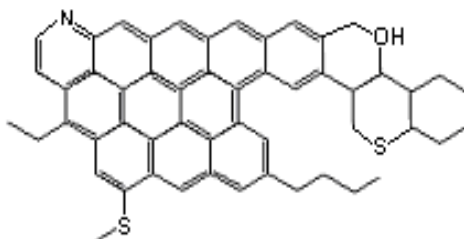


Figura II.4 Molécula de asfalto (THOMAS, 2004)

Um dos métodos mais utilizados para classificar o petróleo é quanto à sua densidade, segundo uma gradação que vai desde os óleos mais leves, e portanto, menos densos, até os óleos mais pesados, logo mais densos. Essa classificação é convencional de acordo com as normas do *American Institute of Petroleum*, sendo por isso conhecida como grau API. Quanto maior é o grau API de um petróleo mais leve ele é, e portanto, maior é o seu valor comercial, pois a partir dele pode-se obter, em princípio, uma maior parcela de derivados nobres, tais como a gasolina, o diesel e o GLP (MARTINS, 2002).

O grau API é calculado a partir da Equação II.1, onde a gravidade específica é a razão entre a densidade específica do material e a da água à mesma temperatura (15,6°C) (SZKLO, 2005).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\text{gravidade específica}} - 131,5 \quad (II.1)$$

A relação entre o tipo de óleo, sua densidade e seu grau API utilizada pela ANP pode ser encontrada na Tabela II.2.

Tabela II.2 Classificação do petróleo segundo o grau API

Tipo de óleo	Grau API
Leve	$\geq 31,1$ API
Médio	$31,1 > \text{API} > 22,3$
Pesado	$22,3 > \text{API} > 12,0$
Extrapesado	$12,0 \leq \text{API}$

Fonte: ANP.

Outro método mais genérico para classificar os óleos tem por base o tipo de hidrocarbonetos constituintes. De acordo com as frações que compõe cada óleo, pode-se prever sua composição bem como algumas de suas propriedades físicas (THOMAS, 2004). A Tabela II.3 mostra esta classificação.

Tabela II.3 Classificação do petróleo

Tipo de óleo	Principais constituintes (% em peso)
Parafínico	Parafinas > 75% Asfaltenos < 10%
Parafínico-Naftênico	Parafinas 50 – 70% Naftênicos > 20% Resinas e Asfaltenos 5 – 15%
Naftênico	Naftênicos > 70%
Aromático-Intermediário	Aromáticos >50% Asfaltenos 10 – 30%
Aromático-Naftênico	Naftênicos > 35% Resinas e Asfaltenos > 25%
Aromático-Asfáltico	Resinas e Asfaltenos > 35%

Fonte: THOMAS, 2004.

## II.1.2 Óleos Não-Convencionais

Aproximadamente 70% do total mundial de reservas de petróleo é formado por óleo pesado, óleo extrapesado e betume. Apenas 30% das reservas mundiais são formadas por óleos convencionais. (Figura II.5) (ALBOUDWAREJ *et al*, 2006).

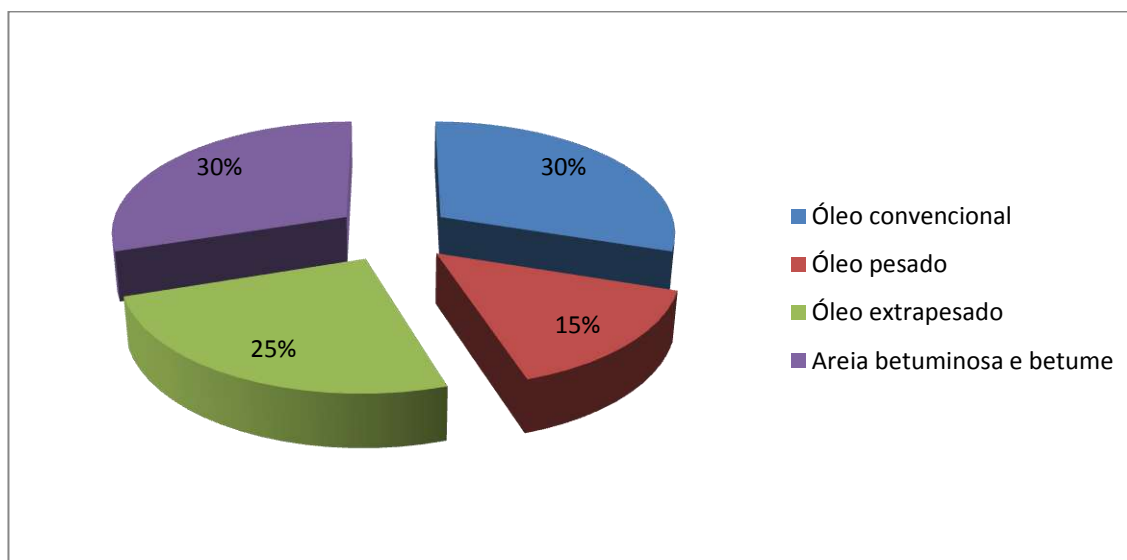


Figura II.5 Porcentagem das reservas mundiais totais de petróleo por tipo de óleo  
(adaptado de ALBOUDWAREJ *et al*, 2006)

Historicamente, a demanda de petróleo pesado e extrapesado não teve grande importância devido à sua elevada viscosidade e complexa composição que os tornam difíceis e caros de produzir, transportar e refinar. Contudo, com o declínio da produção dos óleos leves e médios observa-se atualmente uma crescente demanda no uso de óleos não-convencionais. Hoje em dia, Alberta no Canadá e a Faixa do Orinoco na Venezuela são bons exemplos de regiões produtoras de petróleo extrapesado (PALOU *et al*, 2010).

A incorporação dos óleos não-convencionais para os mercados de energia apresenta importantes desafios que exigem significativos desenvolvimentos tecnológicos na cadeia produtiva. Um desses desafios é o fato do transporte destes óleos através de tubulações ser difícil, devido à sua baixa mobilidade e capacidade de escoamento e também devido a problemas de deposição de compostos como os asfaltenos na superfície da parede dos tubos (Figura II.6). Outros fatores, tais como o elevado conteúdo salino e de água de formação e questões relacionadas à corrosão, também limitam a viabilidade econômica do uso dos óleos não-convencionais (LI *et al*, 2012).



Figura II.6 Precipitado de asfalteno depositado em uma tubulação (YEN, 2009)

A viscosidade elevada e a baixa gravidade API dos óleos não-convencionais ( $27 < \text{°API} < 10$ ) são devidos à elevada presença de asfaltenos, bem como a uma relativa baixa proporção de compostos de menor massa molecular. Os petróleos pesados e extrapesados também podem ter alto teor de enxofre, sais e metais, como o níquel e vanádio. A presença de tais compostos tem despertado preocupações ambientais e representam desafios técnicos em relação à recuperação e refino destes óleos (PALOU *et al*, 2010).

Atualmente, considera-se que há três abordagens gerais para o transporte de petróleo pesado e extra-pesado: a redução da viscosidade, a minimização do arraste, e a melhoria *in-situ* do óleo (PALOU *et al*, 2010).

A redução da viscosidade do óleo pode ser obtida por:

- Diluição com outras substâncias:

A diluição consiste na adição de hidrocarbonetos líquidos mais leves ao óleo pesado, tipicamente condensados a partir da produção de gás natural, porém óleos brutos mais leves também são usados. Essa é uma opção eficaz para reduzir a viscosidade do óleo e facilitar a sua mobilidade na tubulação, já que uma proporção de 20-30% do solvente é muitas vezes suficiente para evitar altas quedas de pressão ou a necessidade de altas temperaturas. Além disso, a diluição do óleo pode facilitar certas operações, tais como a desidratação e

dessalinização. Tal tecnologia é a solução mais amplamente utilizada, mas requer investimentos substanciais em bombeamento e em tubulações, devido ao aumento do volume de transporte e a necessidade de separar o solvente em algum momento. A opção de diluição apresenta desafios uma vez que qualquer alteração na composição do petróleo pode afetar a relação óleo/solvente requerida. É importante predeterminar a proporção do solvente no óleo pesado já que regras simples de mistura não se aplicam diretamente. Deve ser dada atenção especial a estabilidade dos asfaltenos e parafinas, uma vez que a adição de condensados ou de óleo leve pode causar a precipitação e o entupimento da tubulação (PALOU *et al*, 2010).

- Formação de uma emulsão de óleo em água:

Emulsões ocorrem naturalmente na produção e no transporte de petróleo, principalmente os de água-em-óleo (A/O) e mais complexas como as de óleo-em-água-em-óleo (O/A/O) (Figura II.7).

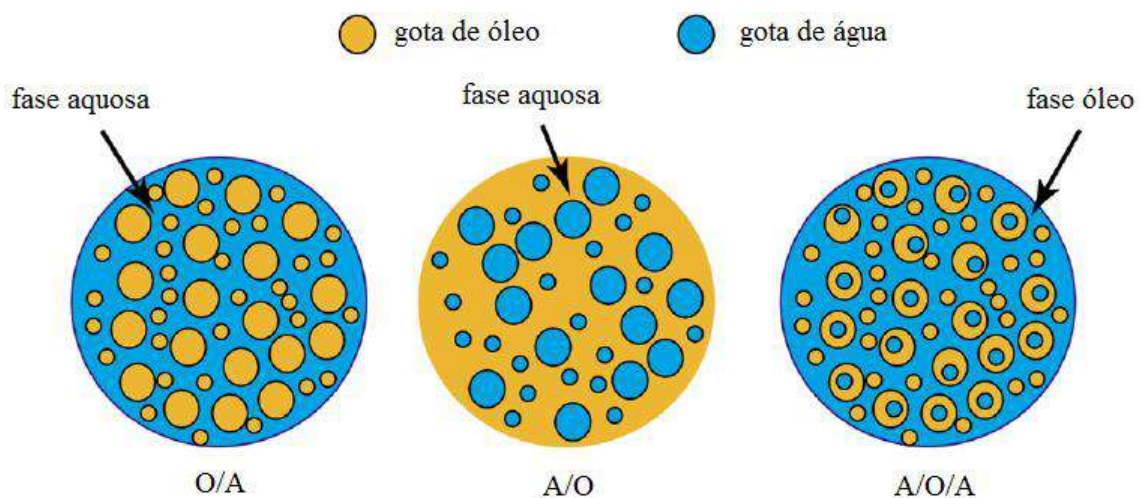


Figura II.7 Emulsões encontradas durante a produção e o transporte de petróleo (PALOU *et al*, 2010)

As emulsões são prejudiciais à produção de petróleo devido ao aumento da viscosidade do óleo, à ocorrência de problemas de corrosão e à dificuldade destas emulsões serem quebradas em unidades de dessalinização e desidratação antes de refino. Todavia, as emulsões ou dispersões de óleos pesados ou extrapesados em água (O/A) ou em salmoura podem ser uma alternativa ao transporte de óleos muito viscosos devido à redução da viscosidade. Uma emulsão O/A é uma mistura de dois líquidos imiscíveis onde a fase óleo está dispersa na fase aquosa. Muito frequentemente, emulsões O/A são produzidas para reduzir a viscosidade de

óleos brutos altamente viscosos de forma que eles possam ser facilmente transportados através da tubulação, podendo representar uma alternativa ao uso de diluentes ou de calor para reduzir a viscosidade dos óleos (PALOU *et al*, 2010).

Uma forma eficaz para reduzir a viscosidade do óleo é a formação de emulsões de óleo-em-água com a ajuda de agentes surfactantes. Deste modo, o óleo cru é transportado sob a forma de pequenas gotículas numa fase contínua constituída principalmente por água ou outros tipos de soluções aquosas. As emulsões O/A não se formam espontaneamente, havendo a necessidade de uma entrada de energia, que é tradicionalmente conseguida através de agitação. A fim de assegurar a estabilidade da emulsão durante o transporte, é necessário adicionar surfactantes para reduzir a tensão interfacial do óleo e, em alguns casos substâncias adicionais, como agentes estabilizadores para evitar a separação de fases (PALOU *et al*, 2010).

Uma vez que não é fácil de produzir emulsões O/A estáveis, é necessário que o processo seja aperfeiçoado em cada etapa. Ainda há muitas questões sem solução relacionadas com o comportamento destas emulsões. Sua complexidade surge a partir da composição molecular do óleo, o qual abrange uma vasta gama de estruturas químicas, massas moleculares, múltiplas interações óleo-água-tensoativo e possíveis rearranjos moleculares na interface óleo/água (PALOU *et al*, 2010).

- Aumento e/ou a manutenção da temperatura do óleo:

Este é o segundo método mais utilizado para o transporte de petróleo pesado por tubulações. O princípio é o de conservar a elevada temperatura em que o óleo é produzido na cabeça do poço, através do isolamento dos dutos. No entanto, o aquecimento externo do óleo é sempre necessário por causa da perda de calor que ocorre como resultado do baixo fluxo ou de tubulações não utilizadas. Opções de isolamento incluem enterrar a tubulação para conservar o calor. Além disso, as tubulações tradicionais operam próxima a pressão ambiente de modo a maximizar sua capacidade (PALOU *et al*, 2010).

- Redução do ponto de fluidez do óleo:

Outra alternativa para reduzir os problemas associados com o transporte de óleos pesados e extra-pesados é o uso de redutores do ponto de fluidez. Também conhecidos como

modificadores de cristais de inscrustações, são aditivos químicos que afetam a nucleação, a adsorção e a solubilidade das inscrustações. A modificação da cristalização das inscrustações pode ajudar a diminuir o ponto de fluidez e a viscosidade do óleo, o que facilita o transporte destes petróleos. Muitos compostos de polímeros têm sido descritos como possíveis redutores do ponto de fluidez. Alguns exemplos são as poli- $\alpha$ -olefinas altamente ramificadas, o etileno-vinil éster de ácido graxo, as amidas de ácidos graxos de cadeia longa, os poli-n-alkil-acrilatos e os copolímeros de metacrilato (PALOU *et al*, 2010).

A minimização do arraste consiste na redução do atrito entre a tubulação e o óleo, podendo ser obtida por:

- Adição de substâncias que reduzem o arraste dentro da tubulação:

Quando os fluidos são transportados por tubulações, a força necessária para conduzir o fluido através do oleoduto é definida como força de arraste ou simplesmente arraste. Este arraste é a consequência de tensões na parede (devido ao cisalhamento de fluidos), provocando uma queda na pressão do fluido. Quando altas taxas de escoamento são necessárias, a deformação do fluido é maior e as tensões de cisalhamento aumentam, logo uma pressão maior deve ser aplicada para manter o fluxo com a mesma velocidade média. Os problemas associados à queda de pressão são mais críticos quando os fluidos são transportados por longas distâncias, assim aditivos para reduzir o arraste devem ser incorporados no fluido (PALOU *et al*, 2010).

A função desses aditivos é a de suprimir o crescimento de vórtices turbulentos pela absorção da energia liberada através da ruptura das camadas lamelares, o que resulta em um maior fluxo a uma pressão de bombeamento constante. No caso dos óleos pesados e extrapesados, a redução do arraste é difícil devido à elevada viscosidade. Tais óleos devem ser diluídos ou aquecidos para garantir, pelo menos, um fluxo de transição onde o uso dos redutores de arraste podem ser importantes para retardar o aparecimento de vórtices turbulentos (PALOU *et al*, 2010).

Os agentes redutores de arraste podem ser divididos em três grupos principais: surfactantes, fibras e polímeros. Os surfactantes reduzem a tensão superficial de um líquido, enquanto as fibras e os polímeros se orientam na direção principal do fluxo, limitando o



aparecimento de turbulência, o que resulta na redução do arraste. O requisito mais importante é que o aditivo redutor de arraste deve ser solúvel no petróleo bruto e no caso de polímeros sabe-se que as seguintes propriedades influenciam o seu desempenho: elevada massa molecular, a rápida solubilidade no líquido, a estabilidade em relação à luz, calor, agentes químicos e biológicos. Um tipo de aditivo redutor de arraste para hidrocarbonetos líquidos consiste em polímeros de alta massa molecular compostos por hidrocarbonetos de cadeia longa que atuam como uma camada intermediária entre o fluido e a parede interna do tubo para reduzir a perda de energia causada pela turbulência. Contudo, redutores de arraste poliméricos comerciais, geralmente homopolímeros ou copolímeros de alfa-olefinas, não funcionam bem com óleos pesados de baixo grau API e conteúdo de asfalto elevado (PALOU *et al*, 2010).

- Desenvolvimento de um tipo diferente de fluxo:

Outra solução para o transporte de produtos altamente viscosos por tubulações é baseada no desenvolvimento de um fluxo anelar de núcleo para reduzir a queda de pressão na tubulação causada pelo atrito. A ideia principal é que uma fina película de água ou solução aquosa esteja localizada adjacente à parede interna do tubo lubrificando o fluido no interior do núcleo, o que leva a um gradiente de pressão longitudinal reduzido e a uma queda de pressão total semelhante ao da água em movimento. Contudo, o estabelecimento de fluxo anelar para o transporte de óleo pesado envolve problemas significativos para aplicação comercial como a necessidade de tubulações exclusivas ao regime de fluxo anelar e da manutenção da estabilidade por longas distâncias, incrustações e corrosão das paredes do tubo e as dificuldades de reiniciar o fluxo, no caso de uma parada imprevista (PALOU *et al*, 2010).

Finalmente, a melhoria *in-situ* do óleo produz um óleo sintético com maior grau API, menor viscosidade e menor conteúdo de poluentes, tais como enxofre e nitrogênio. A combinação de duas ou mais técnicas pode ser utilizada para resolver ou melhorar o escoamento de óleos pesados e extrapesados, uma vez que não há uma única solução tecnológica capaz de resolver todos os desafios envolvidos (PALOU *et al*, 2010).

## II.2 ASFALTENOS

### II.2.1 Definição e Propriedades

Os asfaltenos são complexas misturas de moléculas compostas de anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos, heteroátomos, como o nitrogênio, oxigênio, enxofre, e metais como o ferro e o vanádio (MURGICH, 2002).

A composição do asfaleno varia dependendo do tipo de óleo no qual ele está em equilíbrio. Na Tabela II.4 são mostrados valores médios dos percentuais em massa dos elementos constituintes dos asfaltenos.

Tabela II.4 Composição média dos asfaltenos

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

Fonte: THOMAS, 2004.

Segundo Thomas (2004), a análise elementar dos asfaltenos mostra que as quantidades de carbono e hidrogênio variam numa faixa de 76-86% e 7,3-8,5%, respectivamente. O carbono é portanto o elemento presente em maior proporção nos asfaltenos. Entre os heteroátomos, a maior variação encontra-se no conteúdo de enxofre, o qual varia numa faixa de 5-9%. O nitrogênio apresenta faixa de variação de 1,3- 1,4% e o oxigênio de 0,7-1,2%.

Os asfaltenos estão compostos em média por de cerca de 1 a 10% em peso de heteroátomos. O enxofre é usualmente o de maior concentração e está presente na forma de grupos sulfídricos e tiofênicos, e numa menor proporção, como sulfóxidos. Já o nitrogênio se encontra em sua maioria nos grupos aromáticos pirrólicos e nos grupos piridínicos, e em aminas terciárias numa menor proporção. O oxigênio existe em grupos fenólicos, carbonila e hidroxila, o que inclui cetonas e ácidos carboxílicos. Os metais de maior abundância e

importância nos processos de refino são o níquel e o vanádio, e algumas vezes o ferro (THOMAS, 2004).

Os asfaltenos são uma classe de solubilidade, isto é, seu fracionamento é baseado nas propriedades de solubilidade da mistura. São definidos como a fração do petróleo que é insolúvel em alcanos de baixo ponto de ebulição, como o n-pentano e o n-heptano, e solúvel em solventes aromáticos, como benzeno e tolueno (SPEIGHT, 1999, 2006). A Figura II.8 apresenta um diagrama de blocos com a classificação das diversas frações do petróleo, com base em sua solubilidade.

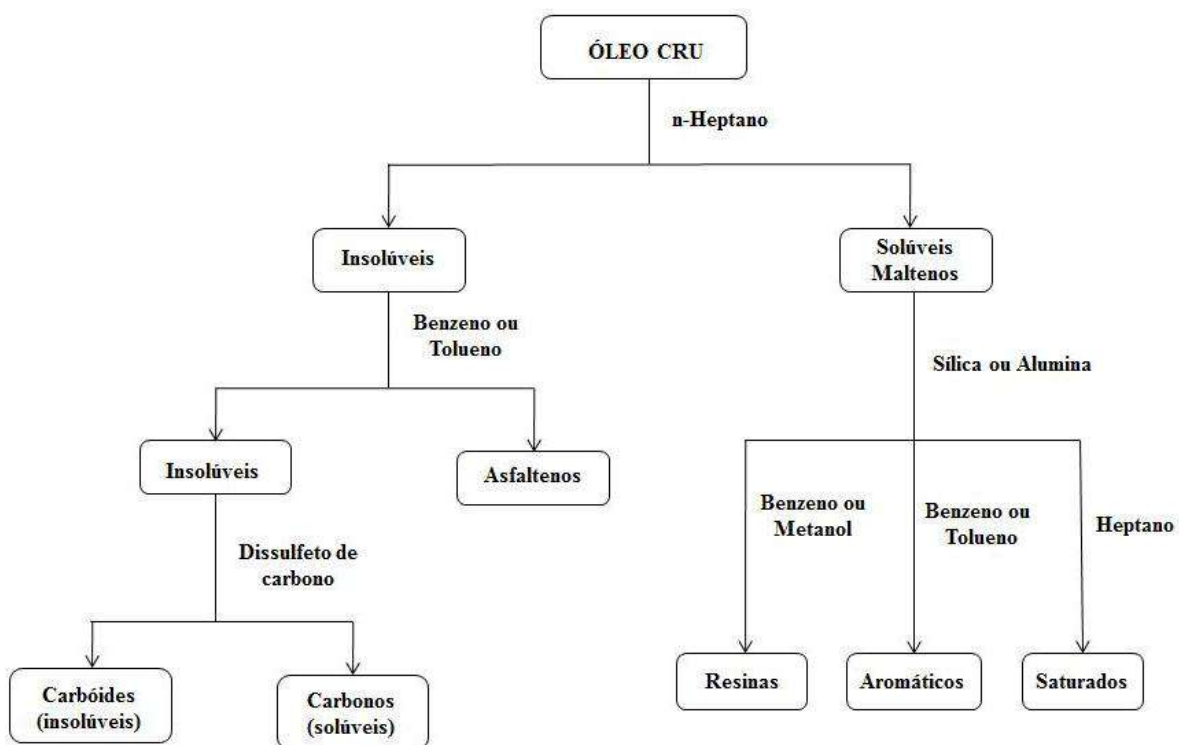


Figura II.8 Diagrama de blocos da separação e classificação das frações do petróleo cru (MCLEAN e KILPATRICK, 1997)

Em um sistema como o petróleo, os asfaltenos podem permanecer solúveis ou precipitar, caso haja desestabilização. Qualquer perturbação no sistema pode desfazer sua estabilidade e induzir a precipitação de asfaltenos, como por exemplo, variações de temperatura ou pressão e a adição de um solvente parafínico numa solução que contenha asfaltenos (MAANSORI *et al*, 1987).

A precipitação de asfaltenos promove uma deposição que pode causar diversos danos à indústria do petróleo, como o entupimento dos poros da rocha reservatório e a obstrução de linhas e tubulações de escoamento na etapa de produção, e o envenenamento de catalisadores de hidrocrackeamento e de craqueamento durante o refino (SPIEKER *et al*, 2003).

Estes diversos problemas nas etapas de produção e refino do petróleo resultaram em um grande interesse na elucidação da estrutura molecular dos asfaltenos, já que o seu comportamento durante os processos térmicos e catalíticos são função de sua estrutura (CALEMMA *et al*, 1995; LEÓN, 2000).

Até hoje a estrutura química dos asfaltenos não foi completamente elucidada, principalmente no que se refere às ligações internucleares, a forma de distribuição exata dos heteroátomos, o comprimento das cadeias laterais, bem como sua distribuição no núcleo aromático e o número de anéis naftênicos presentes nestas estruturas. Contudo, a maior parte dos estudos relacionados à estrutura de asfaltenos corrobora o fato deles serem compostos geralmente de estruturas aromáticas, havendo, no entanto, uma controvérsia no que se refere à forma como estas estruturas se agrupam e o número das mesmas, que mostra basicamente duas propostas para tais estruturas, ilustradas na Figura II.9.

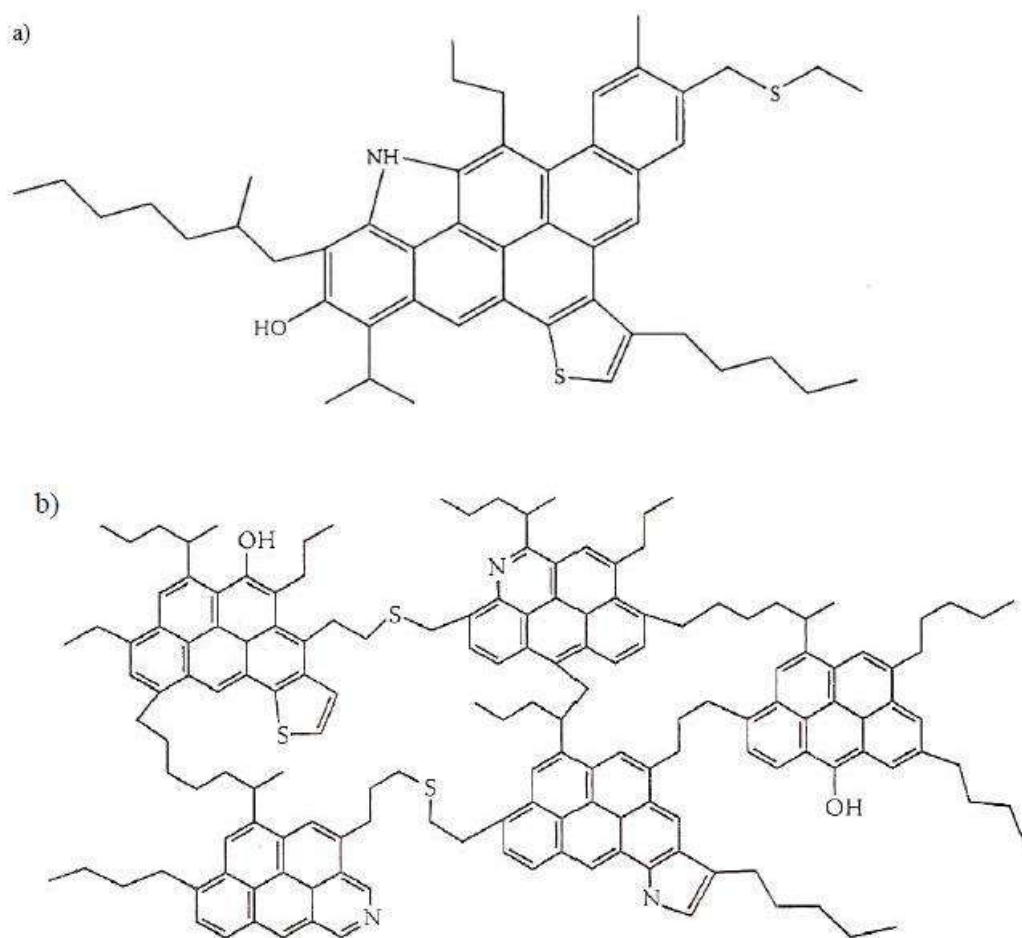


Figura II.9 (a) Estrutura representativa de uma molécula de asfalto segundo o modelo “Continental”;  
 (b) Estrutura representativa de uma molécula de asfalto segundo o modelo “Arquipélago” (KELLAND, 2009)

O modelo “Continental” propõe que a molécula de asfalto apresenta uma estrutura monomérica, com massa molecular na faixa de 500 a 1000 Da, sendo formada por seis anéis aromáticos aos quais se ligam diversos grupos alifáticos, que contêm heteroátomos. Já o modelo “Arquipélago” sugere que as moléculas de asfalto são poliméricas, formadas por monômeros individuais compostos de *clusters* de grupos policondensados com cinco a sete anéis aromáticos unidos por cadeias alifáticas laterais, contendo possivelmente pontes polares de heteroátomos (MULLINS, 2010).

A característica de agregação ou não dos asfaltos depende da interação entre os núcleos aromáticos das moléculas de asfaltos e/ou da presença de grupos polares. O mecanismo mais plausível de agregação envolve interações  $\pi - \pi$  entre aromáticos, pontes de hidrogênio entre grupos funcionais e outras interações envolvendo transferência de carga. Ainda não está claro qual é o mecanismo que leva os asfaltos a se agregarem, mas a teoria

mais aceita é a que considera a existência de forças de atração entre os centros dos anéis aromáticos que promovem a agregação (SPIEKER *et al*, 2003).

## II.2.2 Evolução dos Modelos para Asfaltenos

Para resolver os diversos problemas que os asfaltenos ocasionam é necessária a compreensão da complexa estrutura destes compostos no petróleo. Ao longo dos anos foram estudadas as características e propriedades dos asfaltenos como também foram propostos vários modelos que explicassem a forma como ocorre a agregação dos asfaltenos.

Em 1939, Pfeifer e Saal criaram um modelo (Figura II.10) segundo o qual os asfaltenos coexistem e interagem com macromoléculas presentes no petróleo formando um núcleo de micelas estabilizadas, processo conhecido por peptização. Nesse modelo, os asfaltenos são o centro dos coloides, sendo rodeados e mantidos em solução pelas resinas e material aromático relacionado.

Nas últimas duas décadas o modelo de Pfeifer e Saal tem sido bastante questionado pelos pesquisadores, uma vez que até hoje não foi comprovado o fato de que as resinas são responsáveis pela dispersão dos asfaltenos no óleo.

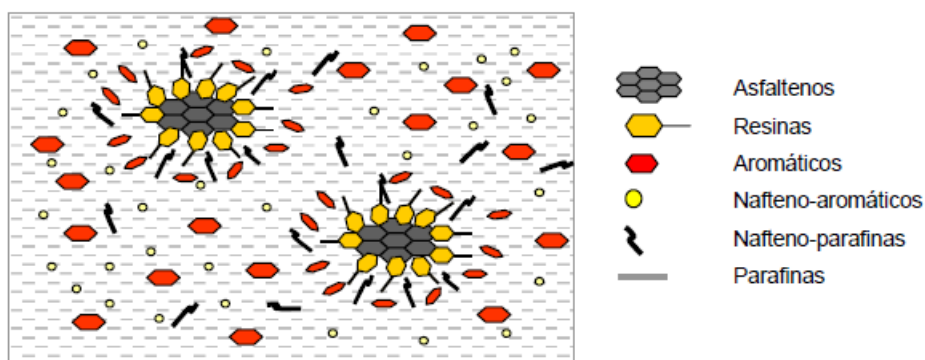
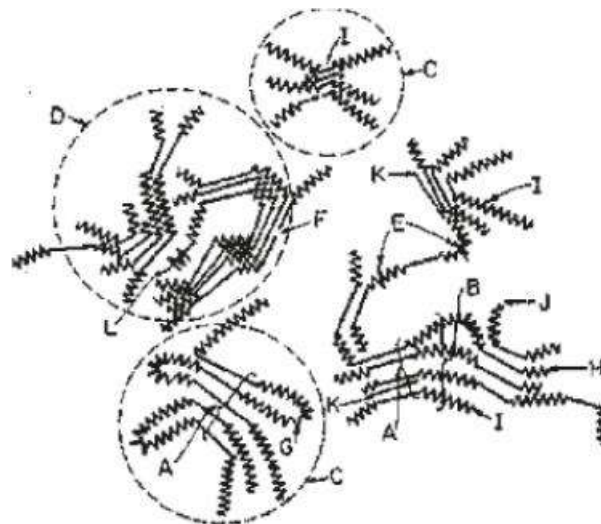


Figura II.10 Estado dos asfaltenos no petróleo de acordo com Pfeifer e Saal (1939)

Teh FuYen (1967) mudou o campo de estudo de asfaltenos ao apresentar um trabalho no qual foram consideradas as propriedades das estruturas de asfaltenos em diferentes escalas e ordens de grandeza. Por considerar propriedades estruturais de fases distintas de asfaltenos, o modelo de Yen foi muito utilizado nos últimos 40 anos (MULLINS, 2010). A Figura II.11 ilustra este modelo.



**Macroestrutura dos Asfaltenos**

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

Figura II.11 Estrutura hierárquica do asfalteno proposta por Yen (MULLINS, 2010)

Diante da grande evolução na ciência dos asfaltenos, um novo modelo foi proposto por Mullins (2010), considerando diversas modificações que foram realizadas ao longo dos anos. O modelo modificado de Yen trata das estruturas e propriedades dos asfaltenos de forma hierárquica. São três componentes que compreendem o modelo: a estrutura da molécula de asfalteno, os nanoagregados de moléculas de asfaltenos e os *clusters* de nanoagregados de moléculas de asfaltenos (MULLINS, 2010).

A estrutura molecular do asfalteno contém um hidrocarboneto policíclico aromático rodeado por alcanos em sua periferia. Essas moléculas se juntam para formar nanoagregados de asfaltenos com um número de agregação próximo a 6. Os nanoagregados por sua vez podem formar *clusters* de nanoagregados, com número de agregação próximo de 8 (Figura II.12).

O modelo modificado de Yen é um dos mais recentes modelos e que vem sendo muito utilizado atualmente. Um exemplo é sua aplicação com sucesso na compreensão de gradientes composicionais em reservatórios de campos petrolíferos como também sua capacidade em estabelecer um novo quadro para as análises correspondentes de reservatório de condensados (MULLINS, 2010).



Figura II.12 Modelo modificado de Yen (MULLINS, 2010)

### II.2.3 Métodos de Extração

A escolha do método de extração de asfaltenos é muito importante para sua posterior caracterização, pois o tipo de asfalteno extraído e a sua quantidade dependem do método de extração utilizado (MOREIRA, 1993). Algumas variáveis devem ser levadas em conta durante a extração de asfaltenos, tais como o tipo de solvente escolhido, a relação solvente/carga, a temperatura e a pressão utilizadas na extração e ainda o tempo de contato do solvente com a amostra (SPEIGHT, 1999, 2001, 2006). Uma relação entre o solvente, massa molar, polaridade e aromaticidade dos asfaltenos precipitados pode ser observada na Figura II.13. Assim, conclui-se que quanto maior é a cadeia do agente precipitante, maior é a polaridade e a aromaticidade dos asfaltenos precipitados.

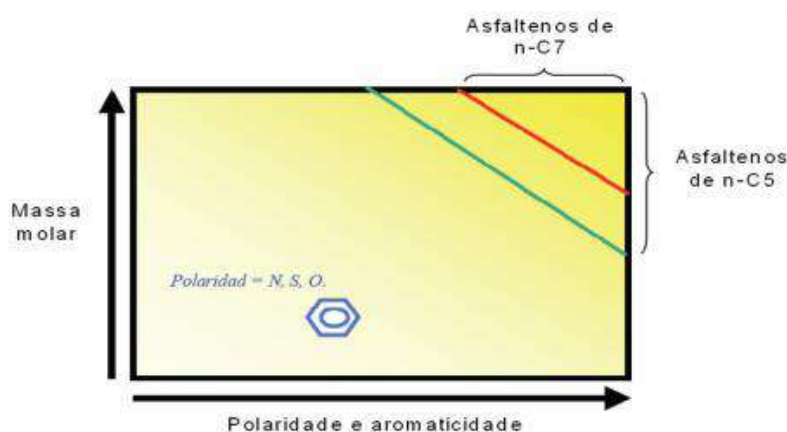


Figura II.13 Característica molecular dos asfaltenos precipitados pela adição de alcanos (LONG, 1981)

O solvente utilizado provoca mudanças relevantes na quantidade de asfaltenos extraídos. Essa diferença pode ser explicada pelo poder de solvência do solvente empregado na precipitação. O poder do solvente é expresso em termos do parâmetro de solubilidade de



Hildebrand ( $\delta$ ), que por sua vez é expresso pela Equação II.2, onde  $\gamma$  é a tensão superficial e  $V$  é o volume molar do solvente (HILDEBRAND *et al*, 1970).

$$\delta = \gamma * V^{1/2} \quad (II.2)$$

Na Figura II.14 observa-se a faixa do parâmetro de solubilidade para solventes e não-solventes de asfaltenos.

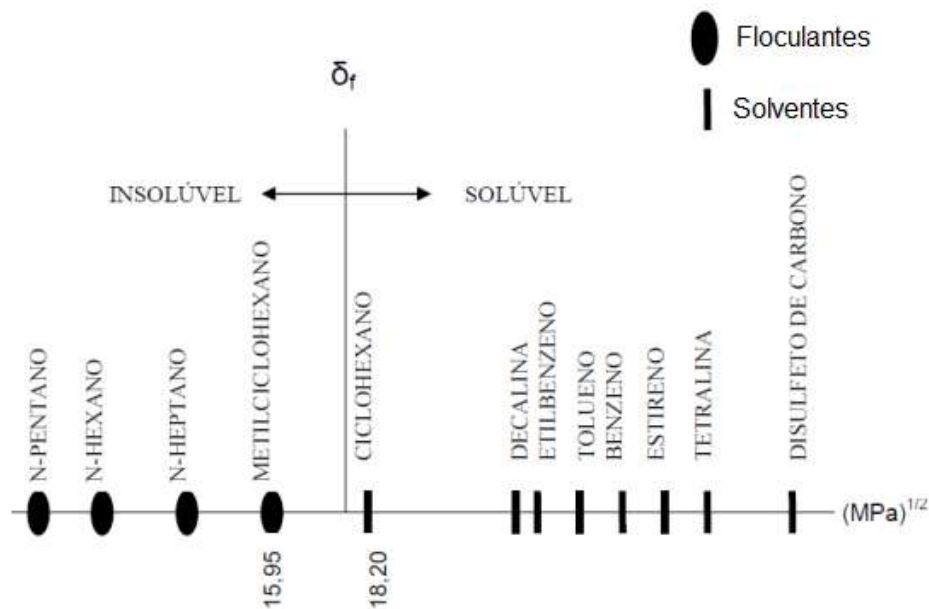


Figura II.14 Faixa do parâmetro de solubilidade para solventes e não-solventes de asfaltenos (adaptado de WIEHE e KENNEDY, 2000)

A Tabela II.5 mostra a quantidade de precipitado obtido ao se submeter um betume Canadense à extração com diferentes solventes (SPEIGHT, 2006). Observa-se que a maior quantidade de precipitado foi obtida com o uso de solventes com menor parâmetro de solubilidade.

Tabela II.5 Quantidade de precipitado obtido usando diferentes solventes

Solvente	Parâmetro de solubilidade	% Precipitado
Pentano	7,0	16,9
Heptano	7,5	11,4
Isopentano	6,8	17,6
Isoheptano	7,2	12,8
Benzeno	9,2	0
Tolueno	8,9	0
Piridina	10,6	0
Clorofórmio	9,2	0

Fonte: SPEIGHT, 2006.

O aumento da relação solvente/carga, à temperatura constante, favorece um incremento na quantidade de asfaltenos precipitados. Porém há um limite no qual a precipitação é estabilizada. Em proporções de solvente menores que 35% a quantidade de precipitado é praticamente nula (SPEIGHT, 2006).

Speight (2006) e Wiehe (1992) mostraram que o aumento de temperatura favorece a precipitação de asfaltenos. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato da tensão superficial e do calor de vaporização (dos quais dependem o parâmetro de solubilidade) diminuïrem com o aumento da temperatura.

Dentre as diversas metodologias de extração de asfaltenos existentes na literatura, a mais utilizada é a metodologia IP 143 (*Institute of Petroleum*, 1989), que consiste na mistura do petróleo com n-heptano para promover a precipitação de asfaltenos, seguida de uma lavagem exaustiva com o mesmo solvente para garantir ausência de maltenos e depois uma extração com tolueno.

A Tabela II.6 apresenta alguns dos métodos utilizados na literatura para a extração de asfaltenos (CENTENO *et al*, 2004).

Tabela II.6 Métodos de extração de asfaltenos utilizados na literatura (CENTENO *et al*, 2004)

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

## II.2.4 Métodos de Caracterização

O uso de técnicas analíticas capazes de fornecer parâmetros médios que representem a natureza dos asfaltenos se faz necessária na medida em que não é possível obter uma representação de uma estrutura única dos asfaltenos bem como sua massa molecular e propriedades físicas definidas.

Neste trabalho, a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) foi a técnica de caracterização utilizada para estudar as estruturas das moléculas de asfaltenos das diferentes amostras. Tal técnica aliada a outras, como por exemplo a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio  $^{13}\text{C}$ , tem sido aplicada com sucesso na caracterização e identificação de frações pesadas do petróleo. A técnica de RMN  $^1\text{H}$  permite prever o conteúdo total de hidrogênio assim como a distribuição dos hidrogênios em grupos funcionais presentes no óleo (SILVA *et al*, 2011).

Nesta técnica, a amostra é submetida a um campo magnético intenso a partir da excitação com radiofrequência específica. Por apresentarem momento magnético nuclear, os núcleos de hidrogênio (H) e carbono (C) entram em ressonância com a radiofrequência aplicada à amostra, a qual absorve a energia eletromagnética em frequências características para cada núcleo da molécula que está sendo analisada. Faz-se então o registro do espectro de radiofrequência versus absorção (DONOSO, 2003).

Os espectros para o próton de hidrogênio do RMN de asfaltenos se dividem nas seguintes faixas (PESARINI, 2008):

- Faixa 0-2 ppm: região dos hidrogênios alifáticos
- Faixa 2-4 ppm: região dos hidrogênios polares próximos a heteroátomos
- Faixa 6-9 ppm: região dos hidrogênios aromáticos

Após o registro do espectro de radiofrequência faz-se a integração e normalização de cada uma dessas regiões mostradas acima, de forma que a região de 0-2 ppm tenha sempre área igual à unidade. Dessa forma, as áreas relativas aos hidrogênios alifáticos, polares e aromáticos dos asfaltenos correspondem ao percentual de tipos de hidrogênio presentes nos asfaltenos analisados (PESARINI, 2008).

## II.2.5 Métodos para Prevenção e Remediação da Precipitação de Asfaltenos

Alguns métodos de prevenção e remediação vêm sendo utilizados atualmente com o objetivo de minimizar os diversos danos causados pela deposição de asfalto à indústria do petróleo. Diversos fatores são determinantes na escolha do método adequado, dentre eles o capital disponível para a operação, a quantidade de depósito formado e o tempo necessário para a remoção.

Os métodos de remoção dos depósitos podem ser de natureza física ou química. Os métodos físicos são aqueles que fazem uso de dispositivos especiais, denominados PIG (Pipeline Inspection Gauge), os quais são inseridos dentro das tubulações para remover as incrustações e depósitos por meio do atrito entre este e o material que se encontra depositado. Apesar do baixo custo, esse método apresenta desvantagem no que se refere à necessidade de diminuição ou até mesmo da parada da produção de óleo para a passagem do dispositivo. Já os métodos químicos podem ser de diferentes tipos, sendo os mais utilizados aqueles que fazem uso de solventes, uso de dispersantes ou uso de inibidores. Abaixo, serão detalhados os três métodos químicos citados.

- Os solventes orgânicos aromáticos vêm sendo utilizados há algum tempo nas linhas de produção de óleo sendo bastante eficientes na remoção de depósitos e incrustações, além de apresentarem custo muito baixo. Contudo, por exigirem parada da produção para a aplicação bem como pelo fato de serem danosos ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores que os manipulam, tem-se procurado cada vez mais reduzir o uso destes solventes, optando por métodos menos agressivos e que gerem menos perdas de produção.
- Os dispersantes de asfaltenos são considerados um método de remediação, pois eles solubilizam floculados de asfaltenos já formados.
- Os inibidores de asfaltenos podem ser utilizados tanto para a remediação quanto para a prevenção da precipitação de asfaltenos (quando adicionados regularmente à linha de produção de óleo). Eles impedem a agregação das moléculas de asfaltenos, estabilizando-as e solubilizando-as, evitando assim a sua precipitação. O uso de inibidores além de não apresentar riscos ao meio ambiente, não exige parada da produção para sua aplicação. Além disso, não é um método caro, pois o custo envolve

apenas a compra do inibidor e o seu bombeamento para a linha de produção. Por esses motivos os inibidores de asfaltenos vêm sendo cada vez mais utilizados para a prevenção e remediação da deposição asfáltica (KELLAND, 2009).

### **II.2.5.1 Inibidores de Asfaltenos**

Tanto os inibidores quanto os dispersantes de asfaltenos mostraram-se específicos para cada tipo de óleo, ou seja, cada óleo vai exigir um determinado tipo de inibidor. As características do inibidor vão depender da sua estrutura química e das interações existentes entre este e o asfalteno (KELLAND, 2009).

Os inibidores atuam modificando a pressão *onset* dos asfaltenos, que corresponde a pressão na qual eles começam a precipitar, e assim retardam sua precipitação de forma que ela ocorra em um ponto do sistema no qual o tratamento do depósito seja mais fácil. Contudo, a adição do inibidor só começa a ser eficiente na prevenção dos precipitados quando uma concentração crítica de inibidor é alcançada. Isso significa que abaixo dessa concentração o inibidor não apresenta nenhum efeito de inibição sobre os asfaltenos precipitados. Já concentrações acima da crítica provocam uma drástica redução na floculação dos asfaltenos (KELLAND, 2009).

Diferentemente dos inibidores, a ação dos dispersantes de asfaltenos é proporcional à sua concentração na amostra. Por este motivo, eles devem ser aplicados em condições nas quais os inibidores não são eficientes, quando os floculados de asfalteno precisam ser dispersos para prevenir a sua deposição. Os inibidores por sua vez têm melhor aplicação em atividades de exploração e produção que apresentam pressões abaixo da pressão de bolha (KELLAND, 2009).

Para que se possa remediar ou prevenir a precipitação de asfaltenos, é necessária uma fase experimental prévia para determinação do ponto de *onset* dos asfaltenos (ponto em que se inicia a floculação e precipitação dos asfaltenos). Vários testes podem ser realizados para tal, dentre eles a microscopia óptica, a espectroscopia no ultravioleta visível, a viscosimetria e a condutividade elétrica (KELLAND, 2009).

Neste trabalho foram realizados testes de inibição utilizando uma metodologia baseada em condutivimetria, porém com objetivo de estudar a interação inibidor-asfalteno. Os testes de inibição foram realizados utilizando-se valores de condutividade das soluções asfalteno-tolueno, medidas a partir de um condutivímetro. Esta técnica se baseia no fato de soluções de asfaltenos serem capazes de conduzir correntes elétricas por apresentarem metais em sua estrutura como também elétrons presentes nas nuvens eletrônicas de ligações  $\pi$  em suas moléculas.

## CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos empregados no desenvolvimento deste trabalho.

### III.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Estão listados abaixo, em ordem alfabética, os materiais e reagentes empregados:

- Ciclo-hexano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, grau de pureza: 99,5%.
- Inibidores comerciais de asfaltenos.
- n-heptano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, grau de pureza: 99,5%.
- n-pentano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, grau de pureza: 99,5%.
- Petróleo C pesado brasileiro fornecido pelo CENPES.
- Resíduo de vácuo A proveniente de um óleo pesado brasileiro fornecido pelo CENPES.
- Resíduo de vácuo B proveniente de um óleo médio brasileiro fornecido pelo CENPES.
- Tolueno: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, grau de pureza: 99,5%.

As características das amostras estudadas neste trabalho são mostradas na Tabela III.1.

Tabela III.1 Características das amostras estudadas

Amostras	Teor de Asfaltenos (%)	Grau API
A	9 a 11	19,2
B	7 a 9	25,3
C	> 20	12,3



### III.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão relacionados abaixo:

- Condutivímetro de bancada QUIMIS, modelo Q405M cuja faixa de medição é 0 - 19,999  $\mu\text{S/s}$ .
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) Varian modelo INOVA de 500 MHz (11,7 T).
- Filtro à vácuo Vacuumbrand, com bomba acoplada tipo Diaphragm Vacuum Pump, cuja vazão é de 1,7120  $\text{m}^3/\text{h}$  e pressão 9,0 mbar.
- Rotaevaporador Fisatom Brasil, modelo 802.

### III.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS

A metodologia experimental empregada neste trabalho é mostrada na Figura III.1. A primeira etapa consistiu na extração e caracterização de asfaltenos provenientes de dois resíduos de vácuo (A e B) e de um petróleo pesado brasileiro (C). A extração dos asfaltenos foi realizada através da metodologia padrão IP 143 e de uma metodologia alternativa que utiliza misturas de solventes naftênicos com parafínicos (EQ/NPx). Os asfaltenos foram caracterizados pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ). Na segunda etapa foram realizados testes de inibição utilizando três inibidores comerciais distintos, através da técnica de condutividade elétrica. Optou-se por realizar o estudo com a amostra C (petróleo pesado), pois os inibidores serão possivelmente adicionados ao óleo em escoamento na tubulação (as amostras A e B são resíduos de vácuo).

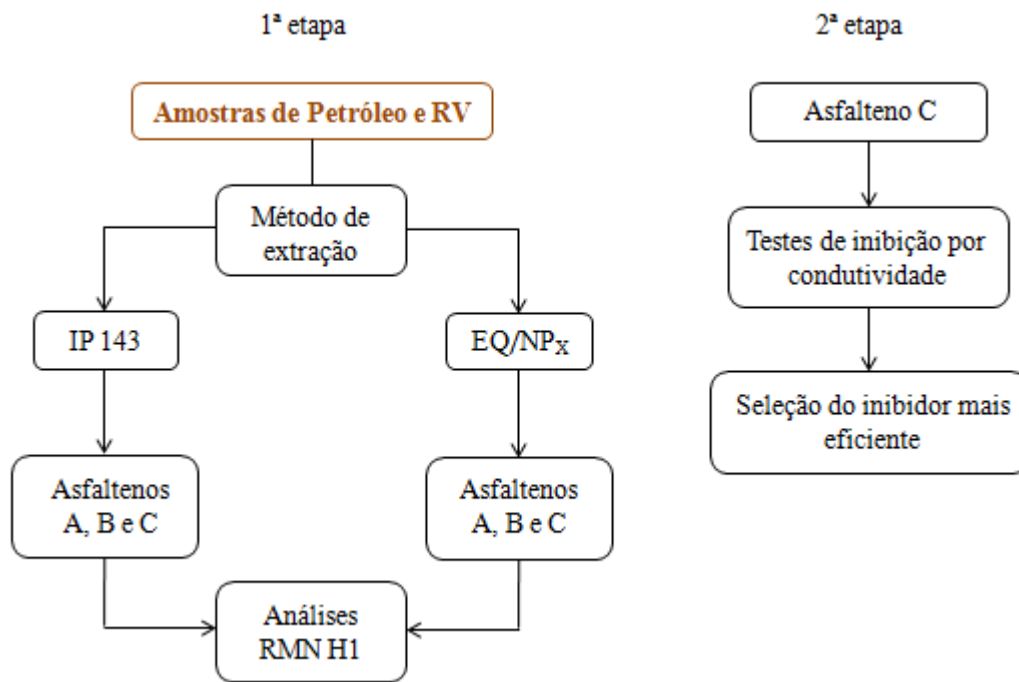


Figura III.1 Metodologia empregada na parte experimental deste trabalho

### III.3.1 Métodos de Extração de Asfaltenos

- Método IP 143
- Método Alternativo EQ/NP<sub>x</sub>

#### III.3.1.1 Método IP 143

A extração baseada no ensaio padronizado pelo Institute of Petroleum of London – (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products – vol.1 IP – 143, ASTM 6560-00) está resumida na Figura III.2.

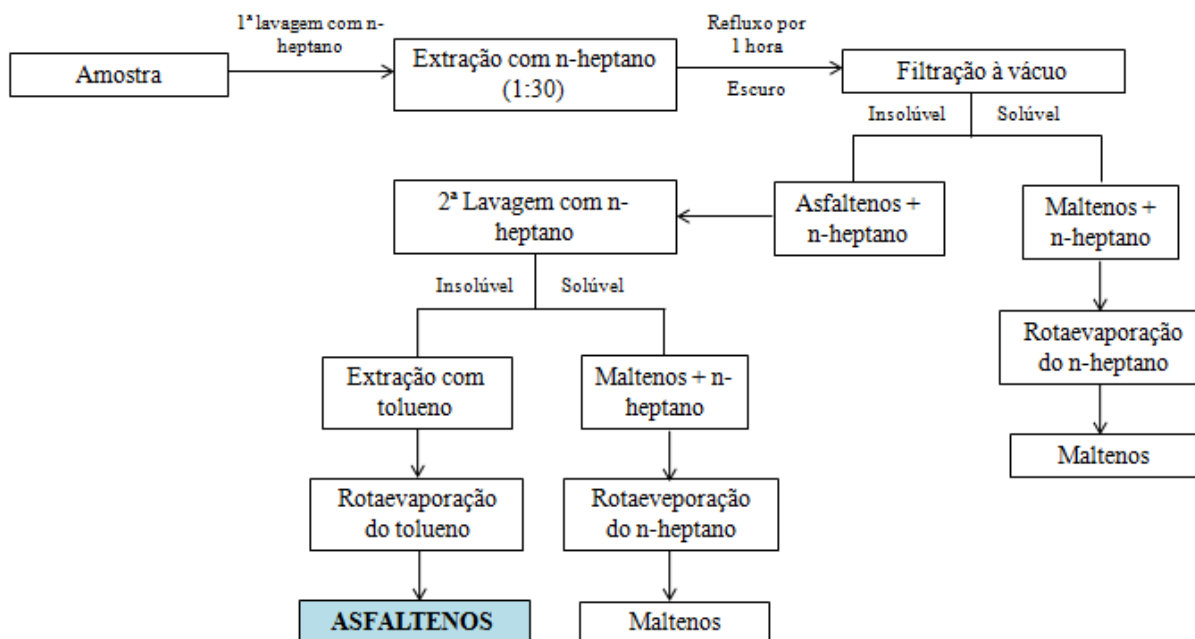


Figura III.2 Diagrama de blocos simplificado das etapas do Método IP 143

Os asfaltenos foram precipitados de um petróleo nacional pesado (C) e de dois resíduos de vácuo (A e B) provenientes de dois petróleos nacionais, um pesado e o outro médio, respectivamente. Por serem muito viscosos à temperatura ambiente, os resíduos de vácuo foram aquecidos a 80°C por 40 minutos até atingir uma maior fluidez e homogêneos antes da retirada da amostra.

Aproximadamente 2 g de amostra foi pesada para cada análise. Um volume de n-heptano igual a trinta vezes o peso da amostra foi adicionado a um balão, devidamente limpo e previamente lavado a peso constante. A solução foi mantida sob refluxo por uma hora a partir de sua ebulição. A Figura III.3 ilustra a 1ª lavagem com n-heptano.

Após a precipitação em n-heptano, a solução foi mantida em repouso no escuro por uma hora e meia para forçar a precipitação. Em seguida a solução foi filtrada a vácuo (para que haja a separação dos maltenos e asfaltenos) utilizando o papel de filtro Whatman nº 42.

O precipitado foi submetido a uma lavagem exaustiva com n-heptano para remover o excesso de maltenos. O sistema é mantido sob refluxo tempo suficiente para que o solvente goteje de forma límpida. As lavagens com n-heptano têm como objetivo separar os asfaltenos dos maltenos, garantindo que o precipitado obtido seja formado apenas por asfaltenos, uma vez que eles são insolúveis em n-heptano.

Posteriormente, o precipitado foi submetido à lavagem com tolueno, usando nesta etapa o mesmo balão guardado após a filtração. Esta lavagem é realizada para evitar impurezas e presença de carbenos, até a clarificação do solvente.

Após a extração, o balão foi levado ao rotoevaporador para que o tolueno fosse evaporado. O balão contendo os asfaltenos foi levado a peso constante para garantir ausência de tolueno. Esse procedimento foi realizado repetidamente até obter a quantidade de asfaltenos suficiente para as análises posteriores.



Figura III.3 Fotografia da primeira lavagem com n-heptano na extração de asfaltenos pelo Método IP 143

### III.3.1.2 Método Alternativo EQ/NP<sub>x</sub>

A técnica alternativa de extração consistiu em pesar uma determinada massa de amostra (aproximadamente 5 g) num balão de fundo chato, devidamente limpo e previamente levado à peso constante, e em seguida adicionar uma mistura de solventes na proporção de 1:8 (amostra/solvente). Foram utilizadas duas misturas de solventes parafínicos com um naftênico (NP<sub>1</sub> e NP<sub>2</sub>), variando-se apenas o solvente parafínico. As misturas de solventes foram utilizadas em suas melhores proporções, definidas por MOURA (2008). As amostras utilizadas foram as mesmas do método anterior.

A mistura foi mantida sob agitação magnética por duas horas. Posteriormente realizou-se a filtração a vácuo e a fração solúvel foi separada, enquanto que a fração insolúvel ou ficou retida no papel de filtro ou na parede do balão, que posteriormente foi levado a peso constante para a quantificação da fração insolúvel. O papel de filtro foi levado à estufa e depois raspado, obtendo-se assim os asfaltenos.

A Figura III.4 ilustra a etapa em que a mistura extrativa se encontra sob agitação magnética na extração dos asfaltenos pelo Método Alternativo (EQ/NP<sub>x</sub>).



Figura III.4 Fotografia da mistura extrativa sob agitação magnética na extração de asfaltenos pelo Método Alternativo EQ/NP<sub>x</sub>

O cálculo do teor de asfaltenos foi realizado para as duas metodologias de extração adotadas para todas as amostras estudadas, através da Equação III.1, onde  $M_1$  é a massa inicial da amostra,  $M_2$  é a massa da fração insolúvel retida no papel de filtro e  $M_3$  é a massa da fração insolúvel retida no extrator.

$$\% \text{ Asfaltenos} = \frac{M_2 + M_3}{M_1} * 100 \quad (III.1)$$

### **III.3.2 Caracterização de Asfaltenos**

Os asfaltenos extraídos das três diferentes amostras pelas duas técnicas de extração foram analisados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ).

Cada amostra foi dissolvida e colocada em tubos de ressonância de 5 mm. O equipamento utilizado foi o Varian modelo INOVA de 500 MHz (11,7 T), operando sob as seguintes condições de análise:

- Solvente:  $\text{CDCl}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_4$
- Temperatura:  $27^\circ\text{C}$
- Frequência de observação de H: 299,95 MHz
- Número de varreduras: 128
- Sequência de pulso: s2 pul

### **III.3.3 Testes de Inibição de Asfaltenos**

Os testes de inibição de asfaltenos foram realizados pela técnica de condutividade. Foi utilizado um condutivímetro de bancada QUIMIS modelo Q405M, uma placa de agitação IKA – WERKE (0 – 1500 1/min) e uma bureta de 100 mL. Utilizou-se os asfaltenos provenientes de um petróleo nacional pesado fornecido pelo CENPES e três inibidores comerciais.

O equipamento utilizado para a medição da condutividade das soluções asfaltenos-tolueno é mostrado na Figura III.5.



Figura III.5 Fotografia do experimento de condutividade

A primeira etapa dos testes de inibição de asfaltenos consistiu na construção de uma curva-branco da condutividade por concentração de asfaltenos na solução. A partir de uma solução mãe de 4,0 g/L de asfaltenos-tolueno foram feitas diluições resultando em soluções com as seguintes concentrações: 0,5 g/L, 1,0 g/L, 2,0 g/L e 3,0 g/L.

A etapa seguinte teve como objetivo analisar o comportamento da solução mãe de asfaltenos (4,0 g/L) com a adição de n-heptano. O agente floculante foi adicionado num volume de 10 em 10 mL, utilizando-se uma bureta de 100 mL.

A última etapa consistiu na adição de três inibidores à solução-mãe de asfaltenos analisada. Foram realizados testes de otimização da concentração de inibidor para a determinação da menor concentração que garantisse a ação do mesmo nas soluções asfaltenos-tolueno. As concentrações de inibidor estabelecidas foram 1000 ppm, 2000 ppm e 2500 ppm.

Os inibidores nas três concentrações escolhidas foram adicionados às soluções-mãe e estas submetidas à agitação por cerca de 1 minuto. Após a agitação era feita a leitura da condutividade e em seguida era adicionado um volume de 10 mL de n-heptano à solução, que era novamente submetida à agitação para ser feita uma nova leitura. Esse procedimento foi

repetido com o objetivo de se observar e comparar o comportamento da solução com e sem a adição dos inibidores.



## CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na parte experimental deste trabalho. Primeiramente serão apresentados e comparados os teores de asfaltenos obtidos pelos dois métodos de extração utilizados. Posteriormente os resultados de caracterização dos asfaltenos por ressonância magnética nuclear de hidrogênio serão apresentados e relacionados entre si. Por fim serão mostrados os resultados dos testes de inibição nos quais será avaliada a eficiência dos três inibidores comerciais com a finalidade de determinar o inibidor mais eficiente para os asfaltenos extraídos do petróleo extrapesado.

### IV.1 TEOR DE ASFALTENO NAS AMOSTRAS UTILIZADAS

O petróleo nacional pesado (C) e os dois resíduos de vácuo (A e B) provenientes de petróleos nacionais, um pesado e o outro médio respectivamente, foram utilizados para extração de asfaltenos pelo Método IP 143 e pelo Método Alternativo EQ/NP<sub>x</sub>. Os resultados obtidos da extração para medida do teor de asfaltenos são mostrados nas Tabelas IV.1 e IV.2 e correspondem a média de todos os ensaios realizados.

Tabela IV.1 Teor de asfaltenos obtidos pelo Método IP 143

Amostras	Percentual de Asfaltenos (%)
A	11.9 ( $\pm 0.4$ )
B	9.3 ( $\pm 0.54$ )
C	9.7 ( $\pm 1.62$ )

Tabela IV.2 Teor de asfaltenos obtidos pelo Método Alternativo EQ/NP<sub>x</sub>

Amostras	Blendas	$\delta/\text{MPa}^{1/2*}$	Percentual de Asfaltenos (%)
A	NP <sub>1</sub>	14.9	12.5 ( $\pm 0.98$ )
	NP <sub>2</sub>	15.5	5.4 ( $\pm 0.51$ )
B	NP <sub>1</sub>	14.9	7.0 ( $\pm 0.79$ )
	NP <sub>2</sub>	15.5	1.8 ( $\pm 0.19$ )
C	NP <sub>1</sub>	14.9	5.2 ( $\pm 0.41$ )
	NP <sub>2</sub>	15.5	1.9 ( $\pm 0.23$ )

\* $\delta$  = Parâmetro de solubilidade determinado por:  $\delta_{blenda} = \delta_A \Phi_A + \delta_B \Phi_B$   
onde  $\Phi$  = fração de volume do solvente

Observando-se as Tabelas IV.1 e IV.2 é possível notar que o Método IP 143 extraiu uma quantidade maior de asfaltenos para as três amostras quando comparado ao Método Alternativo (EQ/NP<sub>x</sub>). A diferença entre a razão solvente/carga utilizada entre os dois métodos (o Método IP 143 utiliza uma razão solvente/carga quase 4 vezes maior), bem como o fato de somente o Método IP 143 ser realizado com aquecimento são fatores que podem ter contribuído para a maior quantidade de asfaltenos extraídos pelo Método IP 143.

A Tabela IV.2 mostra que a mistura de solventes NP<sub>1</sub> foi mais eficiente na extração dos asfaltenos para as três amostras estudadas. A mistura NP<sub>1</sub> possui parâmetro de solubilidade menor que a NP<sub>2</sub>, o que pode contribuir para a maior quantidade de asfaltenos extraídos no processo.

## IV.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLAR DE HIDROGÊNIO

A Figura IV.1 mostra a natureza dos diferentes tipos de hidrogênios presentes nas moléculas de asfaltenos, cujo conhecimento é fundamental para a interpretação dos resultados. O H $\alpha$  é o hidrogênio que está ligado a carbonos de anéis saturados ligados diretamente a carbonos aromáticos. O H $\beta$  é um hidrogênio que está ligado a carbonos saturados que não estão ligados diretamente a carbonos aromáticos. Já o H $\gamma$  é o hidrogênio que aparece ligado a metilas terminais ou em ramificações de sua estrutura.

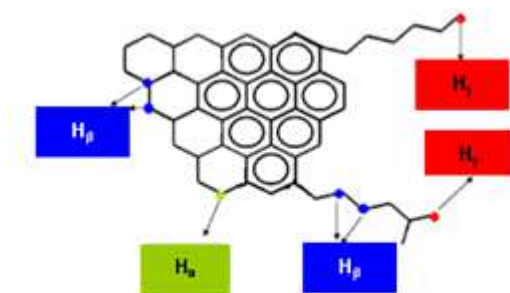


Figura IV.1 Molécula de asfaltenos com seus diferentes tipos de hidrogênios (CARAUTA, 2005)

Na Tabela IV.3 é apresentada a análise da composição química da fração de asfaltenos das 3 amostras estudadas caracterizadas por RMN <sup>1</sup>H.

Tabela IV.3 Análise de RMN <sup>1</sup>H das amostras A, B e C

Tipos de Hidrogênio	Porcentagem (%)		Porcentagem (%)		Porcentagem (%)		Porcentagem (%)		
	A		B		C		IP - 143		
	NP <sub>1</sub>	NP <sub>2</sub>	NP <sub>1</sub>	NP <sub>2</sub>	NP <sub>1</sub>	NP <sub>2</sub>	A	B	C
H aromático	21.9	30.7	22.9	22.5	21.4	19.0	27.8	24.6	19.0
H <sub>α</sub>	17.6	17.2	17.4	20.7	15.7	16.5	20.3	22.7	14.1
H <sub>β</sub>	31	38	28.7	29.4	27.5	26.1	33.1	34.2	23.1
H <sub>γ</sub>	29.5	14.1	31.0	27.4	35.4	38.4	18.8	18.6	43.8
Total de saturados	78.1	69.3	77.1	77.5	78.6	81.0	72.2	75.4	81.0

Para o resíduo de vácuo A, nota-se que o percentual total de hidrogênios saturados é maior com o uso da mistura NP<sub>1</sub>, o que resultou em constituintes com maior quantidade de H<sub>γ</sub>, os quais correspondem aos hidrogênios de metilas terminais ou de cadeia alifática ramificada. Já com NP<sub>2</sub> e com o método IP 143 observa-se uma maior quantidade de H<sub>β</sub>, sugerindo moléculas com cadeias laterais maiores do que aquelas obtidas com NP<sub>1</sub>, como também uma menor substituição no anel aromático sugerida pela porcentagem de hidrogênios ligados a esses anéis.

Analisando o resíduo de vácuo B, é possível notar que as espécies extraídas apresentam pequenas diferenças, contudo observa-se que constituintes com uma maior proporção de H $\gamma$  são obtidos com NP<sub>1</sub>. Pode-se constatar que mesmo variando o tipo de solvente parafínico, os constituintes extraídos dos dois resíduos são muito parecidos uma vez que os percentuais dos hidrogênios saturados e aromáticos totais são próximos. Já com o método IP 143 observa-se uma maior proporção de H $\beta$ , o que sugere uma menor substituição no anel aromático bem como moléculas com cadeias laterais maiores.

Para o óleo C as espécies extraídas pelas duas misturas de solventes também apresentaram poucas diferenças, entretanto com NP<sub>2</sub> obteve-se constituintes com uma maior proporção de H $\gamma$  e total saturado, indicando uma maior quantidade de hidrogênios em final de cadeia ou ramificações em sua cadeia alifática. Com o método IP 143 também obteve-se constituintes com elevado teor de H $\gamma$ , porém em proporções ainda maiores que as obtidas com NP<sub>2</sub>.

Os diferentes tipos de hidrogênio presentes na estrutura dos asfaltenos foram monitorados por RMN <sup>1</sup>H e podem ser vistos nas Figuras IV.2, IV.3 e IV.4.

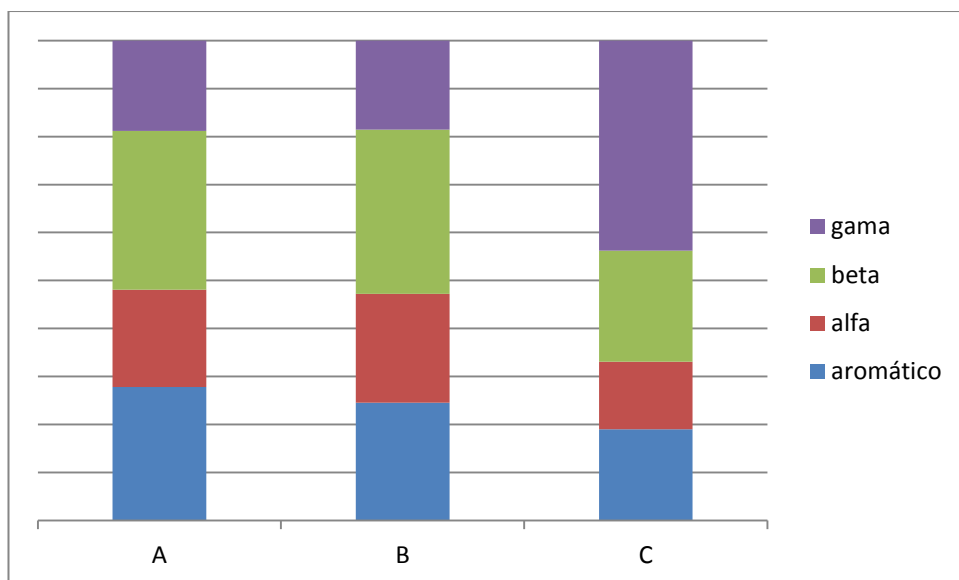


Figura IV.2 Representação gráfica dos diferentes tipos de hidrogênio obtidos por RMN <sup>1</sup>H para as amostras A, B e C usando o Método IP 143

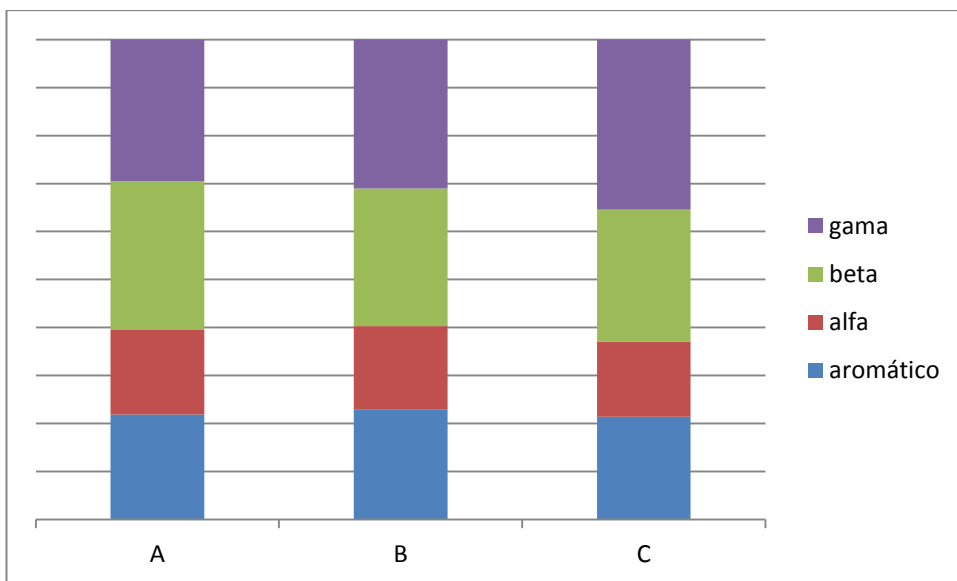


Figura IV.3 Representação gráfica dos diferentes tipos de hidrogênio obtidos por RMN  $^1\text{H}$  para as amostras A, B e C usando o Método EQ/NP<sub>1</sub>

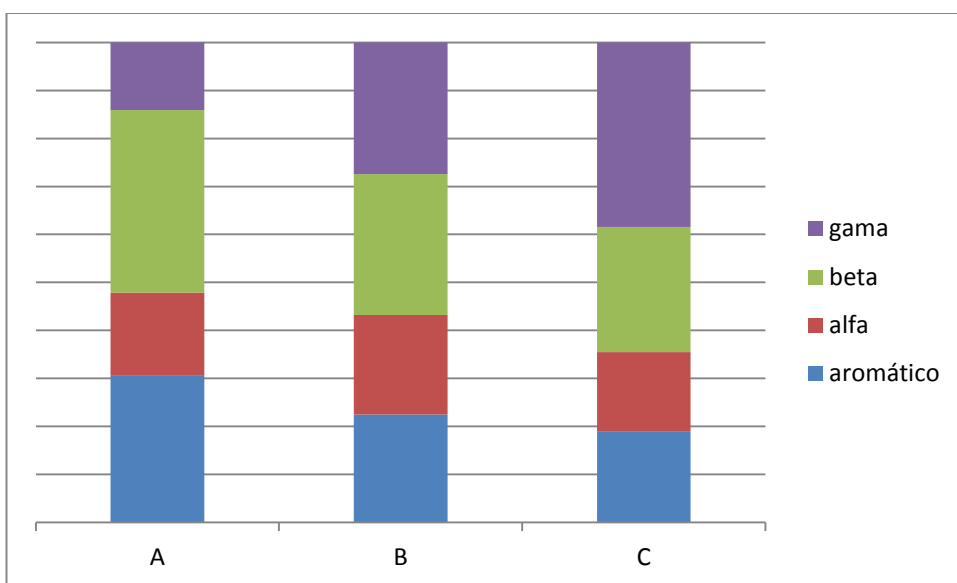


Figura IV.4 Representação gráfica dos diferentes tipos de hidrogênio obtidos por RMN  $^1\text{H}$  para as amostras A, B e C usando o Método EQ/NP<sub>2</sub>

### IV.3 TESTES DE CONDUTIVIDADE

Os testes de inibição de asfaltenos foram realizados por condutivimetria. Optou-se por realizar o estudo com a amostra C (petróleo pesado) uma vez que os inibidores serão possivelmente adicionados ao óleo em escoamento na tubulação (as amostras A e B são resíduos de vácuo).

A primeira etapa dos testes de inibição consistiu no preparo de uma solução-mãe de asfaltenos-tolueno da amostra C de concentração 4,0 g/L. Foram feitas diluições resultando em soluções com concentrações de 0,5 g/L, 1,0 g/L, 2,0 g/L e 3,0 g/L. A condutividade dessas soluções foram medidas e os resultados são mostrados na Figura IV.5.

O ensaio mostrou que quanto maior é a concentração de asfaltenos numa solução, maior é a sua condutividade elétrica. Da mesma forma quanto mais diluída for essa solução, menor é sua condutividade. A redução da condutividade pelo aumento da diluição é observada até um valor mínimo, que é equivalente à condutividade do tolueno.

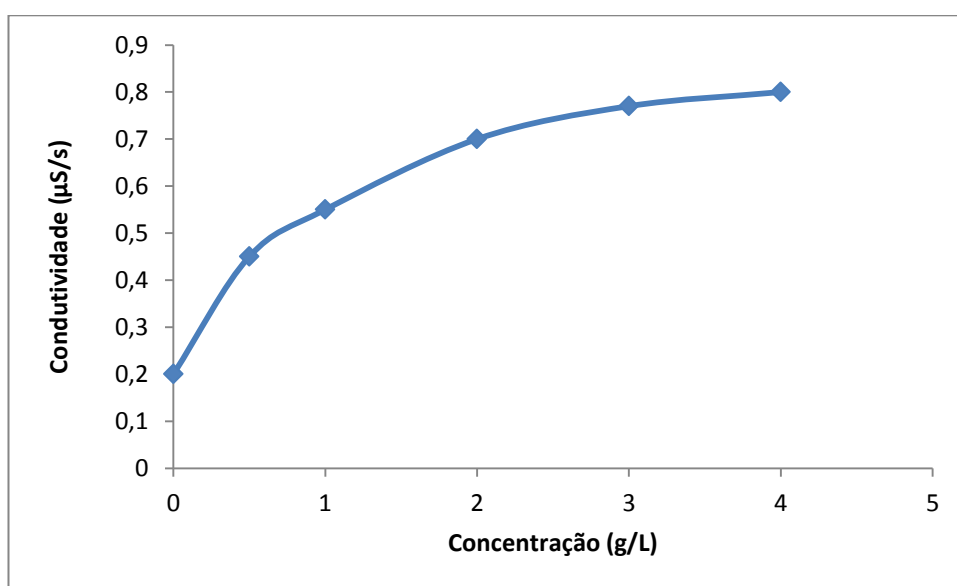


Figura IV.5 Variação da condutividade x concentração para a amostra C

A etapa seguinte consistiu na adição de n-heptano à solução mais concentrada (solução-mãe) para verificar o comportamento da condutividade dessa solução. O n-heptano foi adicionado de 10 em 10 mL com o auxílio de uma bureta de 100 mL. Os resultados são apresentados na Figura IV.6.

Após a realização desta etapa pode-se comprovar que a adição do n-heptano embora force a precipitação de asfaltenos, também contribui para a diluição da amostra. Essa diluição se mostra relevante na medida em que a adição de n-heptano reduz de forma considerável a condutividade da solução.

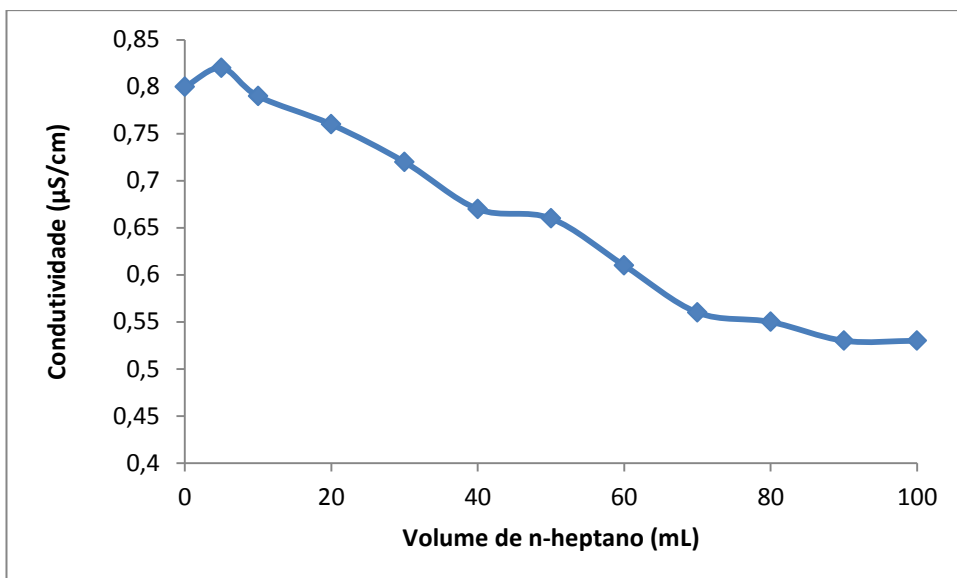


Figura IV.6 Adição de n-heptano à solução da amostra C de concentração 4,0 g/L

Um ensaio em branco com n-heptano em uma amostra de tolueno puro foi realizado para verificar a influência da interação destes dois solventes na medida da condutividade de soluções de asfaltenos. A Figura IV.7 mostra os resultados deste ensaio.

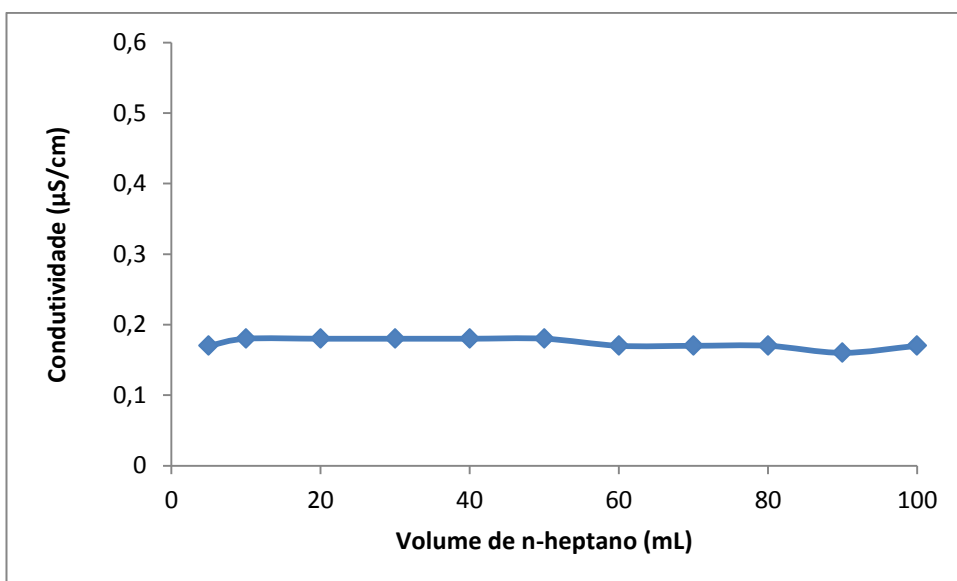


Figura IV.7 Adição de n-heptano ao tolueno puro

Observa-se na Figura IV.7 que a condutividade da solução praticamente se manteve constante com a adição de n-heptano, o que sugere que a interação entre o n-heptano e o tolueno pouco influencia na medida da condutividade de soluções de asfaltenos.

A última etapa dos testes de inibição consistiu na adição de três inibidores comerciais à solução-mãe de asfaltenos. As concentrações de inibidor utilizadas foram 1000 ppm, 2000 ppm e 2500 ppm.

Após a adição dos inibidores às soluções de asfaltenos, o sistema foi submetido à agitação por cerca de 1 minuto. Titulou-se com n-heptano em volumes de 10 em 10 mL à solução de asfaltenos até completar 100 mL de adição. Nas Figuras IV.8, IV.9 e IV.10 são apresentados os resultados desta etapa.

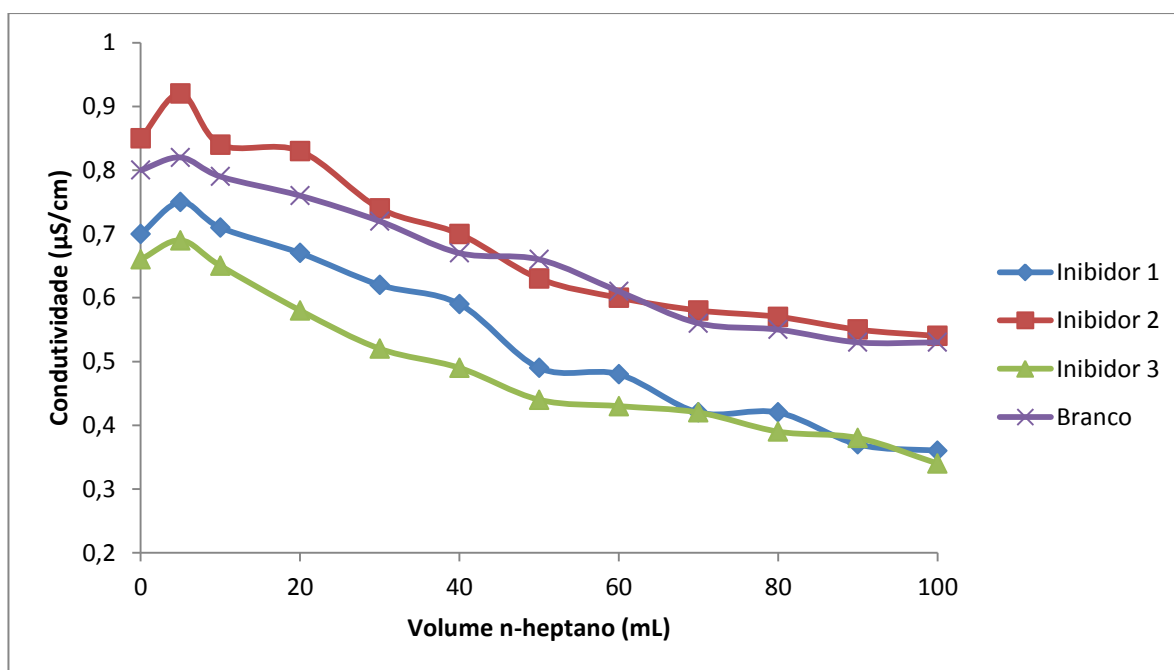


Figura IV.8 Curvas de condutividade de soluções do petróleo C contendo os inibidores 1,2 e 3 em uma concentração de 1000 ppm



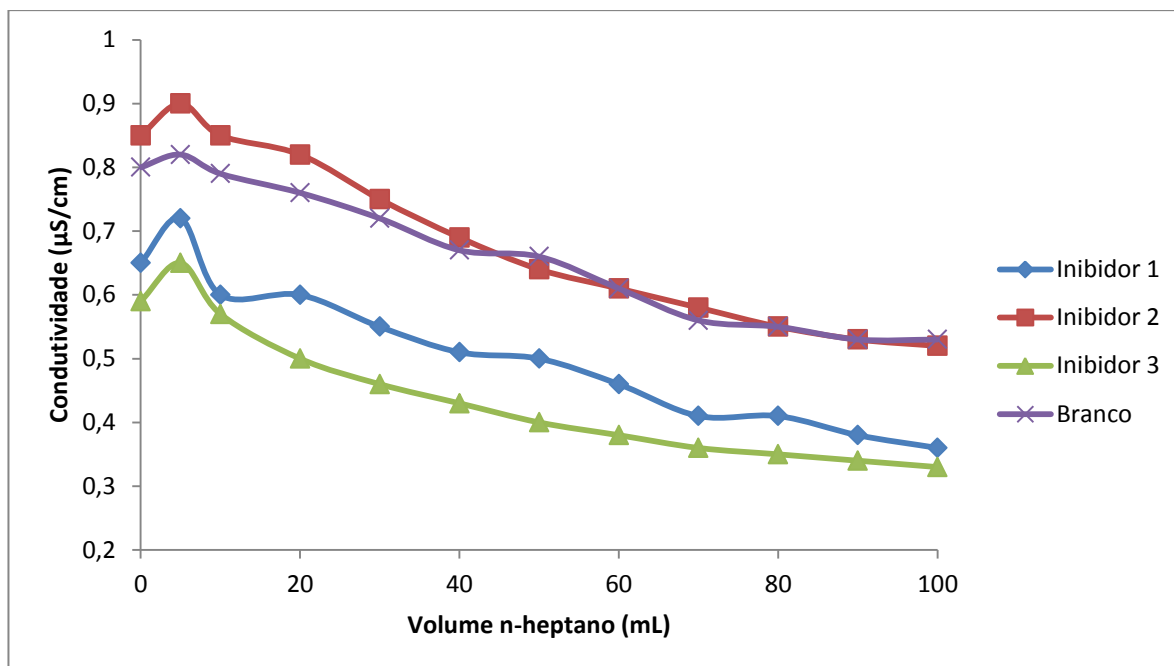


Figura IV.9 Curvas de condutividade de soluções do petróleo C contendo os inibidores 1,2 e 3 em uma concentração de 2000 ppm

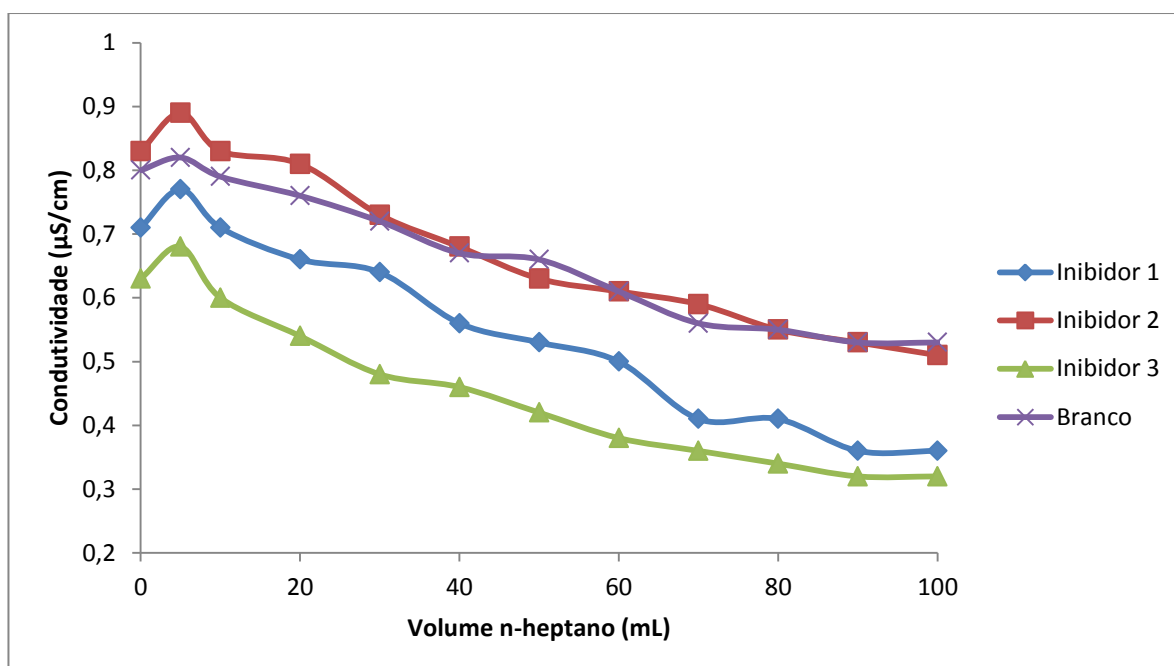


Figura IV.10 Curvas de condutividade de soluções do petróleo C contendo os inibidores 1,2 e 3 em uma concentração de 2500 ppm

Os resultados obtidos mostram que a adição dos três inibidores nas três concentrações estudadas contribuiu para um deslocamento da curva de condutividade no sentido decrescente com a adição do n-heptano à solução-mãe. O inibidor 2 no entanto foi o único cuja adição

contribuiu para medidas de condutividade da solução maiores que a da solução-mãe em diversos pontos.

Para entender o comportamento das curvas de condutividade é necessária uma análise da interação dos inibidores com os asfaltenos da solução-mãe. Quando as interações entre o inibidor e os asfaltenos é forte, supõe-se que houve ligações entre o inibidor e as moléculas de asfaltenos. Nesse caso, os elétrons da nuvem  $\pi$  dos anéis aromáticos das moléculas de asfaltenos que antes estavam livres, e portanto eram capazes de conduzir corrente elétrica contribuindo para o aumento da condutividade, não exerceriam mais tal função. Assim, com a adição do inibidor esses elétrons livres passariam a interagir com os elétrons da molécula do inibidor e não estariam mais disponíveis para conduzir corrente elétrica, o que ocasionaria uma redução da condutividade da solução. Quanto mais forte é a interação do inibidor com os asfaltenos, menor é a condutividade observada.

Provavelmente a interação entre o inibidor 2 e as moléculas de asfaleno é fraca, o que explica a menor redução de condutividade observada, muito próxima da redução de condutividade na ausência de inibidor. Seguindo essa lógica, a interação entre os inibidores 1 e 3 com os asfaltenos poderia ser forte, justificando as maiores reduções de condutividade observadas.

RAJAGOPAL (2004) mostrou que o tamanho das partículas de asfaltenos é constante com o tempo, mas aumenta à medida que se adiciona n-heptano à solução de asfaltenos-tolueno. Um aumento da condutividade com a redução do tamanho da partícula pode ser explicado pelo aumento do arraste dos íons em movimento. Relacionando esses fatos com os resultados de condutividade obtidos, pode-se explicar a diminuição da condutividade com o aumento do tamanho das partículas de asfaleno presentes em solução. Assim, à medida que se adiciona n-heptano, as partículas vão aumentando de tamanho e o arraste dos íons em movimento vai diminuindo. Para a amostra C uma hipótese é que até 100 mL de n-heptano adicionado, as partículas continuam aumentando e a condutividade continua diminuindo, não atingindo um valor máximo do tamanho de partícula. Um teste de espalhamento de luz deve ser realizado para confirmar essa suposição.

Comparou-se os resultados obtidos nos testes de inibição dos três inibidores em relação às concentrações estudadas. O percentual de redução de condutividade dos três inibidores foi

calculado utilizando-se uma média das condutividades analisadas ao longo da adição de n-heptano. Os resultados estão apresentados na Tabela IV.4.

Tabela IV.4 Percentual de redução de condutividade de acordo com o inibidor e com a concentração utilizada

Concentração do inibidor	Percentual de redução da condutividade		
	Inibidor 1	Inibidor 2	Inibidor 3
0 ppm	18,2%	18,2%	18,2%
1000 ppm	24,9%	19,8%	26,6%
2000 ppm	25,0%	20,4%	26,5%
2500 ppm	25,9%	19,4%	29,3%

Os inibidores 1 e 3 foram capazes de reduzir a condutividade das soluções de asfaltenos para todas as concentrações de inibidor estudadas, sendo o melhor resultado obtido para o inibidor 3. Este é o que apresenta a melhor interação com a molécula de asfaltenos. Já o inibidor 2 foi o que teve o menor percentual de redução da condutividade, o que pode ser explicado pelo fato deste inibidor possivelmente ter uma interação com os asfaltenos menor que os outros inibidores.

Não foi observada uma diferença significativa na redução da condutividade em relação à faixa de concentração dos inibidores estudada. A exceção é o inibidor 3, que quando utilizado na concentração de 2500 ppm, proporcionou uma redução da condutividade um pouco superior comparada com as demais concentrações de inibidor utilizadas.

## CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

O método EQ/NP<sub>x</sub> utilizando o solvente P<sub>1</sub> foi mais eficiente na extração dos asfaltenos para as três amostras estudadas. O fato deste possuir parâmetro de solubilidade menor que o do solvente P<sub>2</sub> pode ter contribuído para a maior quantidade de asfaltenos extraídos no processo. O método IP 143 extraiu uma quantidade maior de asfaltenos para as amostras estudadas. Contudo, vantagens como um menor tempo para extração e um menor gasto com solventes aliado ao fato de não utilizar aquecimento sugerem que o Método Alternativo EQ/NP<sub>x</sub> possa ser utilizado como uma possível alternativa em substituição ao Método Padrão IP 143.

As análises de RMN de hidrogênio realizadas para as diferentes amostras de asfaltenos mostraram que o alto percentual de H<sub>γ</sub> e o total de saturados dos asfaltenos provenientes do óleo C podem estar relacionados à alta probabilidade das moléculas destes asfaltenos apresentarem uma maior quantidade de hidrogênios de metilas terminais ou ramificações em suas cadeias alifáticas. Já para os asfaltenos provenientes dos resíduos de vácuo A e B, o maior percentual obtido foi o apresentado pelo H<sub>β</sub>, sugerindo moléculas de asfaltenos com cadeias laterais maiores do que as de C. As análises mostraram também que as espécies químicas extraídas pelas duas misturas de solventes são muito semelhantes, uma vez que os grupos funcionais moleculares e as proporções relativas dos hidrogênios foram bem próximas.

Os testes de condutividade realizados permitiram a determinação do percentual de redução de condutividade das soluções do óleo C. Dentre os três inibidores estudados, o inibidor 3 foi o que apresentou maior interação com as moléculas de asfaltenos analisadas, sendo portanto, o mais eficiente na inibição da precipitação desses asfaltenos.

## CAPÍTULO VI – SUGESTÕES

- Estudar possíveis melhorias da técnica EQ/NP<sub>x</sub>, pois esta se mostra economicamente interessante para indústria e menos impactante ao meio ambiente.
- Caracterizar os asfaltenos extraídos pelos diferentes métodos de extração por Análise Elementar, Espectroscopia de Infravermelho FTIR, RMN <sup>13</sup>C, Espectroscopia de Massas, Difração e Fluorescência de Raios-X para determinação mais precisa da estrutura das moléculas de asfaltenos analisadas.
- Realizar testes de espalhamento de luz como Espectroscopia no Infra-Vermelho Próximo (NIR) para determinação do inibidor mais eficiente pela determinação do ponto de *onset* dos asfaltenos.
- Testar formulações de inibidores verdes de asfalto desenvolvidos pelo Laboratório de Materiais e Processos Verdes (LAMPVE).
- Realizar estudos de modelagem molecular para estimar a estrutura mais provável dos asfaltenos e para um melhor entendimento da interação inibidor-asfalto.

## CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA

ALBOUDWAREJ, H.; FELIX J.; BADRY R. Highlighting Heavy Oil. **Oilfield Review**, 18 (2), p34-53, 2006.

CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI R.; MONTANARI L. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. **Energy & Fuels**, 9, p225-230, 1995.

CARAUTA, A.; CORREIA, J.; SEIDL, P.; SILVA, D. Conformational Search and Dimerization Study of Average Structures of Asphaltenes. **Journal of Molecular Structure**, v755, p1-8, 2005.

CENTENO, G.; TREJO, F.; CARLO, A. Precipitación de Asfaltenos del Crudo Maya en un Sistema a Presión, **Sociedade Química do México**, v48, p179-188, 2004.

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

GUIMARÃES, R. C.; PINTO, U. B. **Curso de Caracterização e Análise de Petróleo**, CENPES/PDP/TPAP – PETROBRAS, p99, Rio de Janeiro, 2007.

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

KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. 1a. ed. CRC Press: [s.n.], v72, 2009.

LECHUGA, F. C. **Estudo Econômico de Tratamentos de Inibição de Deposição Orgânica Para Poços Terrestres e Marítimos Nacionais**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, PRH-ANP, Escola de Química, 2008.

LEÓN, O; ROGEL E.; ESPIDEL J.; TORRES G. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. **Energy & Fuels**, 14 (1), p6-10, 2000.

LI, K.; AKEREDOLU B. A.; RENEHAN A. M.; YANG Y. *et al.* Correlation of Chemical and Physical Properties of an Alaska Heavy Oil from the Ugnu Formation. **Fuel**, p1-2, 2012.

LONG, B. R. The Concept of Asphaltenes, in Chemistry of Asphaltenes. **American Chemical Society**, p17-27, 1981.

MANSOORI, G. A.; JIANG T. S.; KAWANAKA S. Asphaltene Deposition and its Role in Petroleum Production and Processing. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v13, p18-31, 1987.

MARTINS, C. **Introdução da Concorrência e Barreira à Entrada na Atividade de Refino de Petróleo no Brasil**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

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**, 196, p23-34, 1997.

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

MOURA, M. B. R. **Desasfaltação de Resíduo de Vácuo Oriundo de Petróleo Pesado Utilizando Blendas de Solventes**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, PRH-ANP, Escola de Química, 2008.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**, v24, n1, p2179-2207, 2010.

MURGICH, J. **Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins**. *Petroleum Science and Technology*, v20, p1029-1043, 2002.

PALOU, R. M.; MOSQUEIRA, M. L.; RENDÓN, B Z.; JUÁREZ, E. M. *et al.* Transportation of Heavy and Extra-Heavy Crude Oil by Pipeline: A Review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p1-8, 2010.

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

QUINTERO, L. C. N.; SEIDL, P. R.; TASIC, L.; LEAL, K. Z.; MENEZES, S. M. C. Fractionation of an Asphaltene from a Brazilian Vacuum Residue. **235th National Meeting of the American Chemical Society**, 2008.

QUINTERO, L. C. N.; SEIDL, P. R.; TASIC, L.; LEAL, K. Z.; MENEZES, S. M. C.; NUNES, E. C. A. Caracterização de Subfrações de Asfaltenos de Resíduos de Vácuo Obtidas Usando Misturas Heptano-Tolueno (heptol). **4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2007.

RAJAGOPAL, K.; SILVA, S. M. C. An Experimental Study of Asphaltene Particle Sizes in n-heptane-toluene Mixtures by Light Scattering. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v21, p601-609, 2004.

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

SILVA, F. B.; FIORIO, P. G. P.; SEIDL, P. R.; GUIMARÃES, M. J. O. C. Análise de Asfaltenos Oriundos de Petróleos Não Convencionais. **Rio Oil and Gas Expo and Conference**, 2012.

SILVA, F. B.; FIORIO, P. G. P.; SEIDL, P. R.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; LEAL, K. Z.; YEN, A. T. Análise Estrutural de Diferentes Tipos de Asfaltenos Utilizando RMN H. **XII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética**, 2012.



SILVA, F. B.; FIORIO, P. G. P.; SEIDL, P. R.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; LEAL, K. Z. Comparative Study of Brazilian Heavy Oil by Proton Nuclear Magnetic Resonance. **13th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting**, 2011.

SILVA, F. B. *et al.* Extração Seletiva de Constituintes de Petróleos Pesados Brasileiros, **Petro & Química**, 2010.

SILVA, S. L.; SILVA, A. M. S.; RIBEIRO, J. C.; MARTINS, F. G. *et al.* Chromatographic and Spectroscopic Analysis of Heavy Crude Oil Mixtures with Emphasis in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: A Review, **Analytica Chimica Acta**, 2011.

SILVEIRA, C. P.; SEIDL, P. R.; SILVA, F. B.; RODRIGUES, F. H. S.; TASIC, L.; MENEZES, S. M. C.; GUIMARÃES, M. J. C. O. Application of NMR Analysis to the Study of Asphaltenes. **13th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting**, 2011.

SPEIGHT, J. G. The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on Recovery Operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v22, p3, 1999.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis**. John Wiley & Sons, 2001.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4a. ed., Taylor and Francis, Boca Raton, 2006.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal Of Colloid And Interface Science**, 267, p178-193, 2003.

SZKLO, A.S. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Interciência: PETROBRAS, 2005.

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

WIEHE, I. A. Solvent-Resid Phase Diagram for Tracking Resid Conversion. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v31, p530, 1992.

WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. **Energy and Fuels**, v14, p56-59, 2000.

YEN, A. **Asphaltene Inhibition Chemical and Applications**, Seminário fornecido à Escola de Química, 2009.