

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituto de Química

Alex Queiroz de Souza

**DETECÇÃO DA FLOCULAÇÃO DE ASFALTENOS POR ANÁLISE DE
IMAGEM**

Rio de Janeiro

2013

Alex Queiroz de Souza

**DETECÇÃO DA FLOCULAÇÃO DE ASFALTENOS POR ANÁLISE DE
IMAGEM**

Projeto final apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro com objetivo de obtenção de grau para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Campo de Conhecimento: Química Orgânica

Orientador: Prof. João Francisco Cajaíba da Silva

Rio de Janeiro

2013

Aos meus pais Gildásio de Souza e Zeny Queiroz, sem os quais nenhuma conquista como esta valeria a pena, e para os quais pretendo sempre ser motivo de orgulho.

AGRADECIMENTOS

A meus familiares, para os quais sempre fui motivo de orgulho, de modo que todos sempre me apoiaram incondicionalmente em todos os momentos, inclusive naqueles onde apareceram obstáculos que me fizeram duvidar da minha capacidade de superá-los.

A meus amigos Júlio César Pacheco, Gleyson Ayres, Rafaela Sampaio, Eric Leal, Tiago Guimarães, Yasmin Rodrigues, Gabrielle Oliveira e Zelito Parreira, que me conhecem da maneira mais profunda possível, e são as pessoas com as quais sempre pude e poderei contar nos melhores e piores momentos. Em especial a Allan Belati e Marina Wajsenzon que estiveram presentes ao meu lado durante toda essa longa e difícil caminhada da graduação.

A meus amigos de laboratório Alline Viana, Vinícius Kartnaller, Renata Nascimento, Adriana Velloso, Danielly Mariano e Fabrício de Queiroz, que tornaram a convivência no ambiente de trabalho extremamente prazerosa e cujas ideias foram fundamentais para que este trabalho fosse concluído a tempo.

A todos os professores que foram capazes de transmitir da melhor maneira possível seu conhecimento e que foram imprescindíveis para que eu me tornasse um profissional competente. Em especial àqueles que me orientaram durante os anos de graduação: Elis Eleuthério e Marcos Pereira, João Alfredo Medeiros e Maria Lúcia Couto, João Cajaíba; que sempre me proporcionaram as maiores oportunidades de aprendizado e acreditaram no meu desempenho enquanto estudante.

RESUMO

PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: DETECÇÃO DA FLOCULAÇÃO DE ASFALTENOS POR ANÁLISE DE IMAGEM.

ALUNO: Alex Queiroz de Souza

ORIENTADOR: João Francisco Cajaíba da Silva, DQO – Instituto de Química – UFRJ.

A deposição de asfaltenos pode causar problemas em basicamente todos os estágios do processo de produção de petróleo, desde a sua extração até o refino, provocando aumento no custo de produção em razão de constantes pausas para manutenção dos equipamentos.

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema apto a detectar a formação de agregados de asfaltenos na escala de micrômetros por meio da adição a um solvente precipitante por análise de imagem, utilizando uma webcam de baixo custo como sensor. Os resultados obtidos foram comparados aos fornecidos pela técnica de FBRM (Focused-Beam Reflectance Measurement), que se mostraram concordantes.

Palavras-chave: asfaltenos, análise de imagem, FBRM.

ÍNDICE

Introdução	1
O petróleo e os asfaltenos	1
Agregação molecular e problemas relacionados	4
Análise de imagem e o sistema Master View	5
Objetivo	7
Seção Experimental	7
Quantificação e isolamento dos asfaltenos	7
Preparo de amostras	7
Sistemas estudados	8
Espectroscopia de absorção na região UV-Vis	10
Aparelho de FBRM (Focused-Beam Reflectance Measurement)	10
Resultados e Discussão	12
Proposta inicial e dificuldades observadas	12
Espectroscopia de absorção na região UV-Vis	13
Sistema final de detecção da flocculação de asfaltenos	14
Comparação com resultados de FBRM	17
Conclusões	22
Perspectivas	22
Referências Bibliográficas	23

ÍNDICE DE FIGURAS

1	Estruturas propostas de moléculas asfálticas
2	Estruturas de asfaltenos tipo continental e arquipélago
3	Depósito de asfaltenos numa linha de produção
4	Esquema operacional do sistema proposto
5	Sistema acoplado à sonda de FBRM
6	Sonda do equipamento de FBRM
7	Varição das componentes RGB em função do tempo: Experimento 3
8	Espectro de absorção UV-Vis de uma solução de asfaltenos em tolueno
9	Sistema em operação
10	Estágios do processo de precipitação de asfaltenos
11	Varição da componente G ao longo do tempo: Experimento 4
12	Varição da componente G ao longo do tempo: Experimento 5
13	Varição da componente G ao longo do tempo: Experimento 7
14	Acompanhamento via FBRM: Experimento 7
15	Varição da componente G ao longo do tempo: Experimento 8
16	Acompanhamento via FBRM: Experimento 8
17	Varição da componente G ao longo do tempo: Experimento 9
18	Acompanhamento via FBRM: Experimento 9

1) Introdução

a) O petróleo e os asfaltenos

A importância do petróleo reside no fato de que atualmente esta é a principal matéria-prima utilizada na produção de combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos. Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM), o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos. A análise elementar de um óleo mostra que a presença de carbono e hidrogênio varia, respectivamente, entre 83-87% e 11-14%, sendo o teor restante dividido entre enxofre (0,06-8%), nitrogênio (0,11-7%), oxigênio (0,1-2%) e metais (<0,3%) (BRASIL, 2012).

O petróleo consiste basicamente de uma mistura bastante complexa de composição e aspecto variáveis, cujos componentes principais são parafinas de peso molecular variável, compostos aromáticos, resinas e asfaltenos, formando uma dispersão coloidal. As características de diferentes óleos variam enormemente de acordo com a região produtora. Comumente, estudos são feitos de modo a identificar a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas, assim como sua composição e propriedades físicas. A partir destes dados, o petróleo pode ser dividido em seis classes principais: parafínica (teor de parafinas superior a 75%), parafínico-naftênica (teor de parafinas entre 50 e 70%, teor de naftênicos superior a 20%), naftênica (teor de naftênicos superior a 70%), aromática intermediária (teor de aromáticos superior a 50%), aromático-naftênica (teor de naftênicos superior a 35%) e aromático-asfáltica (teor de resinas e asfaltenos superior a 35%) (LIMA, 2013).

A exploração de jazidas nas quais ocorrem óleos pesados e ultrapesados vem aumentando ao longo dos últimos anos. No Brasil, por exemplo, grande parte do óleo produzido vem da Bacia de Campos, no norte do Rio de Janeiro, e tem características de óleo pesado, ou seja, pertencente à classe aromático-asfáltica (HONSE, 2011). Óleos deste tipo causam diversos problemas durante produção, transporte e armazenamento. Sendo assim, além dos esforços para obtenção de formas de aproveitamento deste óleo não convencional, tem crescido a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para minimizar tais dificuldades.

Os asfaltenos, presentes em grande quantidade nestes óleos pesados, são definidos em termos de critérios de solubilidade, devido ao difícil trabalho de isolamento e a caracterização química destas moléculas. Deste modo, não são tratados como uma única substância, mas sim como uma fração complexa do petróleo cru que apresenta alta solubilidade em solventes aromáticos e clorados, como o tolueno e diclorometano, respectivamente, porém são insolúveis em alcanos de baixo peso molecular, como n-pentano e n-heptano. A estrutura molecular dos asfaltenos é alvo de intensos debates há décadas. Estudos que utilizaram espectrometria de massas de alta resolução foram capazes de identificar aproximadamente 7200 moléculas distintas pertencentes à classe dos asfaltenos (HOEPFNER et al, 2013). Estruturas típicas de asfaltenos são representadas na figura 1:

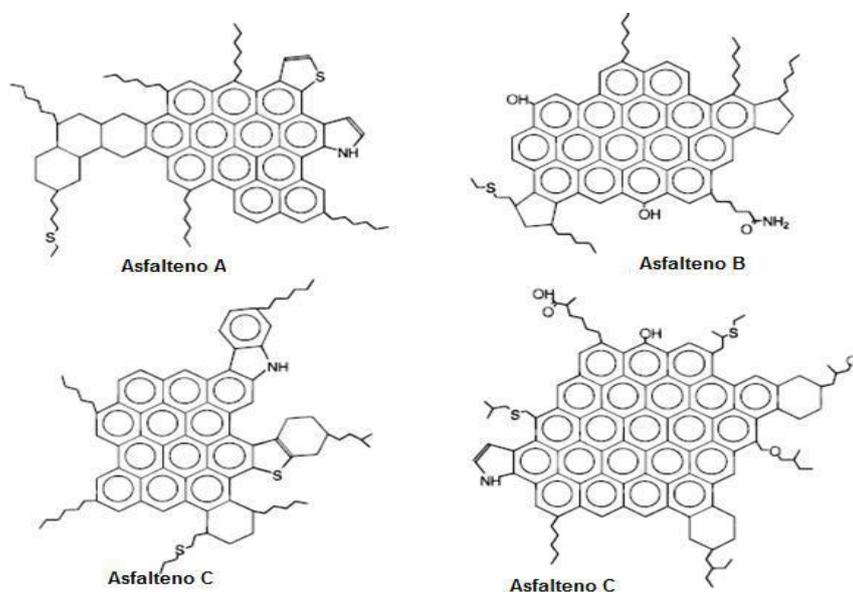


Figura 1: Estruturas propostas de moléculas asfáltênicas. (Fonte: LIMA, 2013)

Sabe-se que os asfaltenos constituem a fração mais pesada, não volátil e mais polar (em comparação aos demais constituintes) presente no petróleo cru. Usualmente, são compostos por certo número de núcleos poliaromáticos condensados, geralmente entre 6 e 20, contendo diversas ramificações alquila e cadeias laterais naftênicas (LIMA, 2013).

Os modelos continental e arquipélago, exibidos na figura 2, foram propostos na literatura para descrever os tipos principais de estruturas de moléculas asfáltênicas:

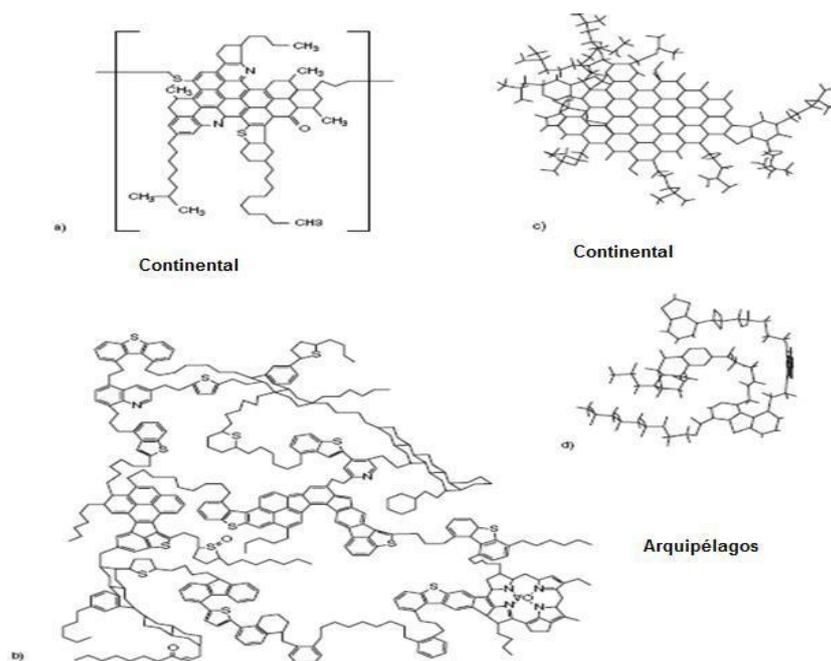


Figura 2: Estruturas de asfaltenos tipo continental e arquipélago (Fonte: LIMA, 2013)

As estruturas do tipo continental correspondem a moléculas de asfaltenos com uma grande região central de anéis aromáticos, enquanto a estrutura de arquipélago representa moléculas com muitas regiões aromáticas ligadas por cadeias alquila (AGUIAR, 2013).

A fração asfáltica apresenta a maior porcentagem de heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio) dentre todas as frações e grande teor de metais, como níquel, vanádio e ferro, principalmente coordenados a anéis porfirínicos ou outros grupamentos (MOREIRA et al, 1999).

Os asfaltenos apresentam comportamento geoquímico similar ao querogênio, em razão do fato de apresentar semelhanças físicas, químicas e estruturais. Desta forma, é extremamente útil a obtenção e recuperação de informações do alvo geoquímico. Além disso, devido às suas características químicas, os asfaltenos se aglomeram e podem ocluir compostos presentes no óleo que, protegidos pela estrutura asfáltica, possuem contato limitado com bactérias e agentes catalisadores. Tais compostos podem ser utilizados como biomarcadores e servir como alvo de estudos de correlação e análise geoquímica de óleos biodegradados (SÁNCHEZ, 2011).

Os asfaltenos são considerados um dos maiores problemas da indústria petrolífera atualmente. Há indícios de que tais moléculas sejam, por meio de um mecanismo não totalmente elucidado, os principais contribuintes para a estabilização de emulsões água-óleo, que causam prejuízos à indústria petrolífera por aumentar os gastos com bombeamento e transporte, causar envenenamento de catalisadores e gerar corrosão em tubos, bombas e

equipamentos de produção, além de exigirem processos de separação específicos (HONSE, 2011). Além disso, diversos grupos de pesquisadores se empenham para entender e buscar alternativas para solucionar o problema da agregação molecular que leva à formação de depósitos e gera problemas nas mais variadas etapas da produção de petróleo.

b) Agregação molecular e problemas relacionados

A incrustação de materiais, seja de origem inorgânica, como sulfatos e carbonatos, ou orgânica, como parafinas, hidratos, naftenatos e asfaltenos, é um dos maiores desafios enfrentados atualmente pela indústria de exploração de petróleo.

Os asfaltenos podem causar problemas em praticamente todos os estágios da produção, transporte ou refino do óleo, gerando perdas de produção e aumento nos custos de manutenção. A figura 3 mostra a imagem de um depósito de asfaltenos em uma linha de produção:



Figura 3: Depósito de asfaltenos numa linha de produção (Fonte: AGUIAR, 2013).

Acredita-se que a estabilidade dos asfaltenos esteja fortemente relacionada ao teor de resinas no óleo em questão. Estes compostos seriam responsáveis por formar uma espécie de “camada” em torno dos asfaltenos, e este fato seria o responsável pela manutenção dos asfaltenos em solução (DYBALLA et al, 2006).

A deposição se inicia com a desestabilização dos asfaltenos em razão de mudanças em parâmetros termodinâmicos, tais como: temperatura, perda de pressão durante a produção e variação da composição do meio durante algumas etapas do processo de produção. Após a desestabilização, as moléculas tendem a se agregar (MAQBOOL et al, 2011).

Acredita-se que variações de composição e pressão sejam as variáveis mais importantes na desestabilização. A adição de solventes parafínicos, por exemplo, interferiria na interação entre asfaltenos e resinas, reduzindo a capacidade das mesmas de atuar na estabilização dos asfaltenos. Já a diminuição da densidade do óleo cru em função da redução de pressão é possivelmente a maior responsável pela deposição dos asfaltenos, por comprometer o efeito de proteção fornecido pelos demais componentes às interações entre os asfaltenos, fazendo com que estas se tornem mais fortes (HOEPFNER et al, 2013).

Utilizando a técnica de microscopia eletrônica, foram realizados estudos sobre o efeito da temperatura sobre a cinética de precipitação de asfaltenos em amostras de petróleo submetidas a diversas proporções de solvente precipitante que indicaram que um aumento na temperatura de 20 para 50 °C faz com que os agregados de asfaltenos sejam detectados mais rapidamente e atinjam um tamanho maior no mesmo espaço de tempo quando comparados às mesmas condições em temperaturas mais baixas, contrariando o comumente esperado. Isto seria devido a variações de viscosidade em razão do aumento de temperatura. Além disso, a perda de compostos voláteis e a expansão dos hidrocarbonetos mostraram exercer pequena influência na desestabilização quando comparada à variação de temperatura (MAQBOOL et al, 2008).

Apesar de haver muito a ser estudado sobre o complexo mecanismo de agregação dos asfaltenos, muitos pesquisadores aceitam os seguintes pontos de vista: asfaltenos estáveis existem sob a forma de nanoagregados no óleo e a agregação de asfaltenos separados ocorre em razão de interações de van der Waals, e não de interações polares (BUCKLEY, 2012).

Trabalhos recentes mostram que os agregados de asfaltenos não precisam ser necessariamente maiores que 5 µm para que haja deposição, de modo que a mesma ocorre antes que a precipitação possa ser detectada por metodologias padrão, como a microscopia eletrônica (HOEPFNER et al, 2013).

c) Análise de Imagem e o sistema Master View

A utilização de câmeras com sensores CCD (Charge Coupled Device) e CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) como ferramentas analíticas tem sido amplamente explorada nos últimos anos em função de características tais como rápida captura de imagens, background estável e ótima linearidade (SILVA et al, 2013). Seu princípio de funcionamento baseia-se no armazenamento de informações acerca da intensidade de luz que

incide sobre a lente do equipamento sob a forma de bits. A resposta analítica é armazenada em termos dos padrões Red (R), Green (G) e Blue (B), conhecido como RGB, para o qual há 8 bits para cada padrão, totalizando 256 níveis. A combinação destas três matrizes, R, G e B, permite a aquisição de 16 milhões de cores (ANDREETA, 2012).

Por tratar-se de uma ferramenta sensível, robusta, rápida e principalmente barata, muitas metodologias que a adotam tem sido descritas na literatura para as mais diferentes finalidades (SENA et al, 2011) . Dentre elas podem ser citadas:

- Método para determinação de Al^{3+} e Fe^{3+} utilizando o reagente colorimétrico Azurol de Cromo S (MALEKI et al., 2004)
- Técnicas de titulação (GAIAO et al., 2006)
- Método de detecção para determinação de sódio, lítio e potássio por fotometria de chama (LYRA et al., 2009)
- Análise de imagem para acompanhamento do processo de tostagem de café em tempo real (HERNÁNDEZ et al., 2008)
- Método de reconhecimento de álcoois voláteis (SHIRSHOV et al., 2007)
- Método para identificação da zona metastável em processos de cristalização nas indústrias farmacêutica e alimentícia (SIMON et al, 2009)
- Método para caracterização de emulsões e suspensões (NOVALES et al., 2003)
- Monitoramento e detecção de nucleação (SIMON et al., 2010)
- Análises clínicas (LIANG et al., 2004; ALEXANDRE et al., 2001)

O software Master View foi desenvolvido pelo grupo do Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real (NQTR – UFRJ) e adapta o sistema de padrões RGB para análises em tempo real utilizando um sensor não-invasivo extremamente eficaz. O software foi utilizado com sucesso para determinação de curvas de solubilidade de sólidos em líquidos em função da temperatura (SILVA et al, 2013) e para detecção do início de precipitação em sistemas diversos (SENA et al, 2011) , para os quais foram obtidos resultados similares aos fornecidos por técnicas mais elaboradas e caras, como turbidimetria, calorimetria, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, entre outras, com excelentes limites de detecção e quantificação com reprodutibilidade elevada.

2) Objetivo

Tendo em vista a complexidade e a dificuldade de implantação de metodologias eficientes para a análise de asfaltenos, este projeto visa adaptar o sistema Master View para sua utilização como ferramenta de detecção via análise de imagem do início da floculação de asfaltenos quando expostos à presença de solventes precipitantes.

3) Seção Experimental

a) Separação e determinação do teor de asfaltenos

Foi utilizada durante este trabalho uma amostra de petróleo proveniente da Bacia de Campos. Para determinação do teor de asfaltenos na amostra e isolamento dos mesmos para o preparo posterior de dispersões foi adotado o método ASTM D6560-00 – Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products – cujo procedimento experimental é descrito a seguir.

A amostra foi misturada a heptano puro na proporção de 1g : 30mL (resíduo : n-heptano) e a suspensão foi aquecida sob refluxo (utilizando um balão de aquecimento previamente seco e pesado) por 60 minutos e deixada em repouso no escuro por 90 minutos. Ao final do período, filtrou-se a suspensão utilizando um papel de filtro, que foi transferido a seguir para um extrator Soxhlet. Realizou-se um novo refluxo em heptano para extração de compostos solúveis que tenham sido retidos juntamente com os asfaltenos precipitados por 60 minutos. Por fim, os asfaltenos retidos no papel de filtro foram extraídos sob refluxo em tolueno para o mesmo balão utilizado no primeiro refluxo. Ao final do procedimento, o solvente foi removido em rotaevaporador e secou-se o balão de aquecimento em estufa a 100 °C por 30 minutos. O teor de asfaltenos no óleo foi determinado gravimetricamente.

b) Preparo de amostras

Para os experimentos preliminares foi preparada uma solução A contendo 4g de petróleo em 100 mL de tolueno.

Além disso, foi realizada a separação de asfaltenos segundo a metodologia anteriormente apresentada com os quais foram preparadas duas soluções: solução B, contendo

0,1026g de asfaltenos em 40 mL de tolueno, numa concentração final de 2,56 mg/mL; e solução C, contendo 0,1150g de asfaltenos em 40 mL de diclorometano, numa concentração final de 2,87 mg/mL.

c) Sistemas estudados

c.1) O sistema inicial foi composto por um reator de 100 mL cujas condições de temperatura e agitação foram controlados pelo equipamento EasyMaxTM Workstation (Mettler Toledo). A temperatura de trabalho escolhida foi de 50 °C e a agitação foi mantida em 150 rpm, controlada através agitação magnética. Ambos os parâmetros foram determinados com base em testes preliminares.

A webcam utilizada corresponde ao modelo Microsoft Lifecam Cinema e a lâmpada utilizada corresponde ao modelo OSRAM Halogen Display/Optic Lamp. Um esquema simplificado da montagem do sistema é exibido na figura 4:

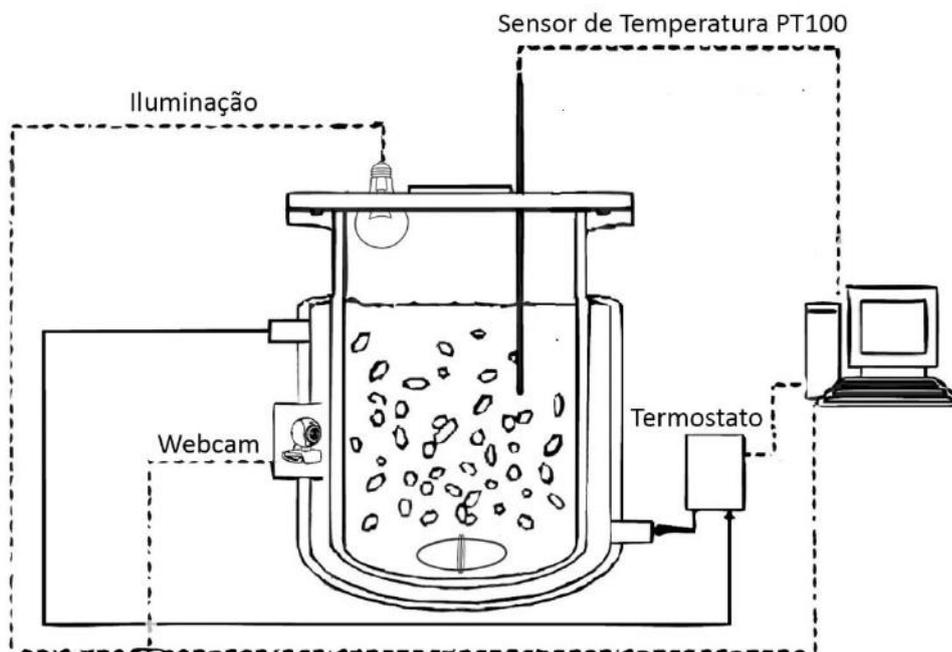


Figura 4: Esquema operacional do sistema proposto em c.1

A tabela 1 mostra as condições testadas com o sistema proposto neste item:

Experimento n°	Condições
1	Lâmpada branca 100 mL da solução A no reator Adições sucessivas de 1 mL de n-hexano
2	Lâmpada Branca Volume de 100 mL de n-hexano no reator Adições sucessivas de 20 µL da solução B
3	Lâmpada Branca Volume de 100 mL de n-hexano no reator Adições sucessivas de 20 µL da solução C

Tabela 1: Experimentos realizados com o sistema proposto em c.1

c.2) O segundo sistema proposto foi similar ao supracitado, entretanto empregou-se uma lâmpada Ourolux modelo MR16 Dicroica de 1,2 w e cor **verde**. A tabela 2 mostra as condições testadas com o sistema proposto neste item:

Experimento n°	Condições
4	Lâmpada verde Volume de 100 mL de tolueno no reator Adições sucessivas de 20 µL da solução B
5	Lâmpada verde Volume de 100 mL de n-hexano no reator Adições sucessivas de 20 µL da solução B
6	Lâmpada verde Volume de 100 mL de n-hexano no reator Adições sucessivas de 20 µL da solução C

Tabela 2: Experimentos realizados com o sistema proposto em c.2

d) Espectroscopia de absorção na região UV-Vis

Um equipamento modelo Ocean Optics Spectrometer foi empregado para a obtenção do espectro de absorção na região supracitada de uma alíquota da solução B que passou por uma diluição de dez vezes com tolueno puro.

O aparelho é dotado de uma sonda que possui um caminho ótico conhecido e pode ser mergulhada na solução contida num recipiente. O funcionamento do equipamento se baseia na medida da transmitância ou absorvância que os componentes da solução apresentam quando um feixe de radiação de determinado comprimento de onda atravessa a amostra. À medida que o comprimento de onda da radiação incidente varia, pode ser obtido o espectro de absorção da amostra em questão.

e) Aparelho de FBRM (Focused-Beam Reflectance Measurement)

Definidas as condições de trabalho, foi utilizado o sistema descrito no item c.2) acoplado a uma sonda do equipamento FBRM S400A LASENTEC (Mettler Toledo) de modo a realizar uma intercomparação com os resultados de detecção do início da precipitação dos asfaltenos obtidos pelo uso do sistema Master View.

Um esquema da montagem do sistema é mostrado na figura 5:

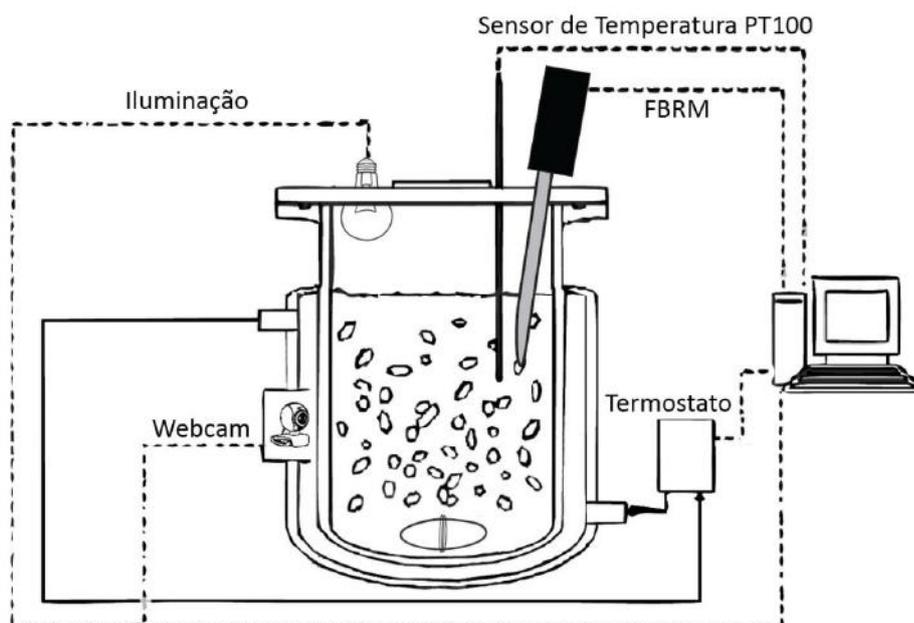


Figura 5: Esquema operacional do sistema proposto em c.2) acoplado à sonda de FBRM

Este instrumento opera por meio de um feixe a laser altamente focalizado que é direcionado às partículas em suspensão. Conforme a suspensão é agitada, as partículas se movem ao longo do fluido. Quando uma partícula cruza a área na qual o raio está focalizado, ela reflete parte da radiação de volta ao caminho ótico da sonda. A duração do sinal da luz espalhada por estas partículas leva a um comprimento característico da geometria da partícula, denominada tamanho de corda. O frequência de detecção de cada tamanho de corda é acumulado pelo sistema sob a forma de counts/sec.

A figura 6 representa da sonda de FBRM:

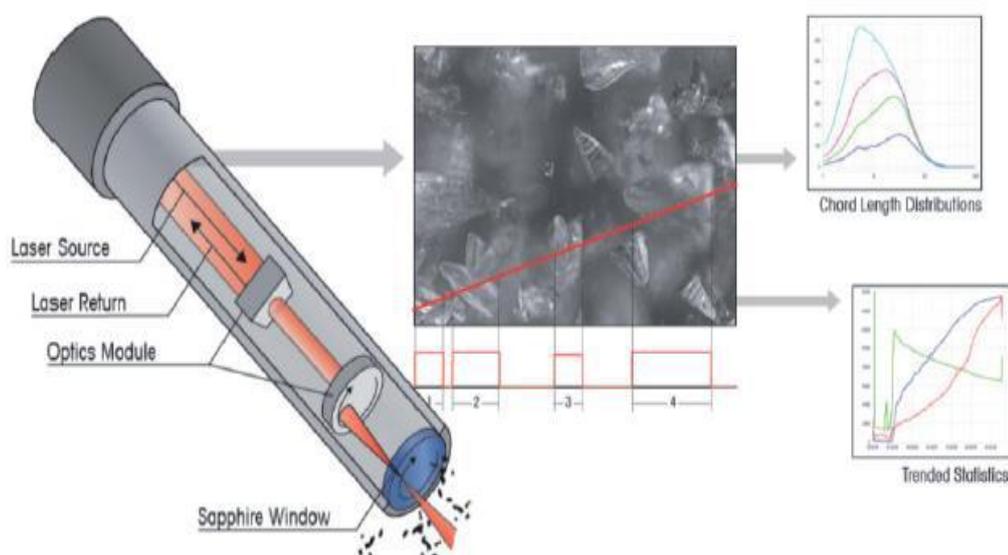


Figura 6: Sonda do equipamento de FBRM (Fonte: ANDREETA, 2012)

O grande problema de se realizar uma determinação da distribuição do tamanho de partículas por meio deste equipamento é que o tamanho de cordas também é influenciado pela forma da partícula, de modo que é necessário um modelo de conversão para tamanho real de partícula. Ainda assim, é fornecida uma estimativa bastante acurada acerca do tamanho das partículas em suspensão (MARUGÁN et al, 2009).

A tabela 3 indica as condições testadas com o sistema proposto no item c.2 e acompanhadas simultaneamente por análise de imagem e por FBRM:

Experimento nº	Condições
7	Volume de 100 mL de n-hexano no reator Adições sucessivas de 20 µL da solução B
8	Mistura de 90 mL de n-hexano e 10 mL de ácido oleico no reator Adições sucessivas de 20 µL da solução B
9	Mistura de 90 mL de n-hexano e 10 mL de álcool benzílico no reator Adições sucessivas de 20 µL da solução B

Tabela 3: Experimentos realizados com o sistema proposto em c.2, acompanhados por Master View e FBRM.

4) Resultados e Discussão

a) Proposta inicial e dificuldades observadas

As determinações do teor de asfaltenos na amostra de petróleo da Bacia de Campos forneceram um valor médio de 5,3% em massa.

Inicialmente pensava-se em adotar um sistema similar ao proposto no item c.1) da seção experimental, com as condições realizadas no experimento 1. Esta hipótese foi abandonada, tendo em vista que este sistema não permite a passagem de luz pela solução, de modo que a utilização do padrão RGB é inviável.

O sistema proposto no item c.1) da seção experimental não foi eficiente para detecção do início da floculação de asfaltenos nas condições no experimento 2. O tolueno atua como um ótimo solvente para os asfaltenos, de modo que pequena parte era solubilizada no sistema a cada adição.

A trajetória do feixe luminoso lâmpada do aparato experimental encontra-se a 90° da posição da lente da câmera. Desta forma, a formação de partículas tende a dispersar a radiação, que chega ao detector e propicia uma elevação no sinal dos componentes R, G e B. À medida que ocorreu a solubilização de certa quantidade de material no meio, ocorreu perda de intensidade luminosa que era captada pela câmera em razão de fenômenos de absorção.

Desta forma, o sistema indicava pouca ou nenhuma variação de sinal ainda que houvesse a formação de agregados de asfaltenos visíveis a olho nu.

A utilização do mesmo sistema nas condições do experimento 3 mostrou elevações muito mais pronunciadas no sinal dos componentes R, G e B a cada adição, conforme pode ser visto no gráfico da figura 7:

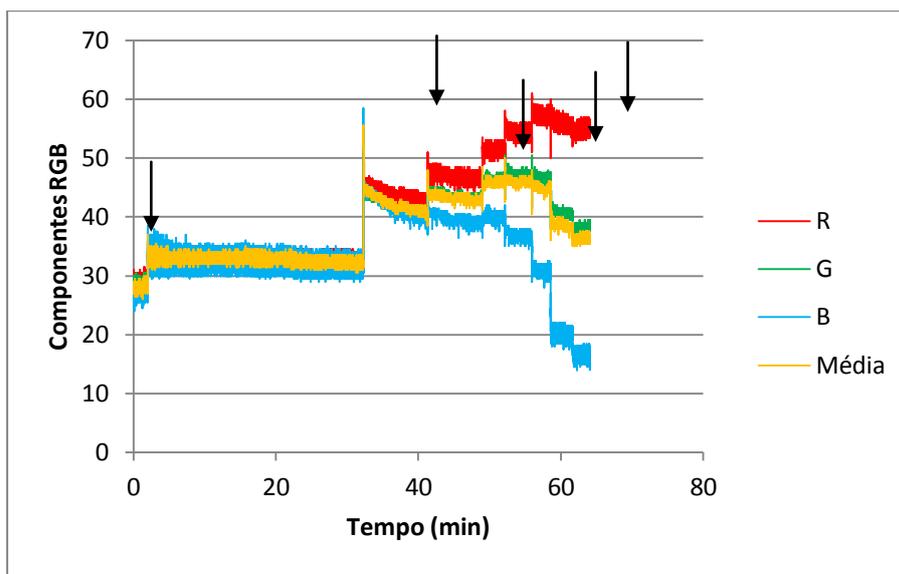


Figura 7: Acompanhamento do sinal RGB ao longo do tempo, com hexano como solvente. Os momentos nos quais foram realizadas as adições da solução C estão representadas por setas.

Este fato pode ser explicado em razão da temperatura do meio, mantida em 50 °C, que provoca a eliminação do cloreto de metileno em razão do seu ponto de ebulição inferior e, dessa forma, impede qualquer solubilização dos asfaltenos no meio presente no reator.

Por tudo anteriormente exposto, percebe-se que o sistema descrito em c.1) se adaptaria à análise do início da floculação de asfaltenos apenas em meios nos quais não há solubilização de material. De outra forma a detecção não seria acurada em razão de perdas de intensidade luminosa por absorção, que tenderia a competir com a elevação de sinal correspondente à dispersão da radiação pelas partículas em suspensão.

b) Espectroscopia de absorção na região UV-Vis

Foi gerado o espectro de absorção da dispersão de asfaltenos em tolueno, numa concentração final de 0,256 mg/mL, o qual é exibido na figura 8:

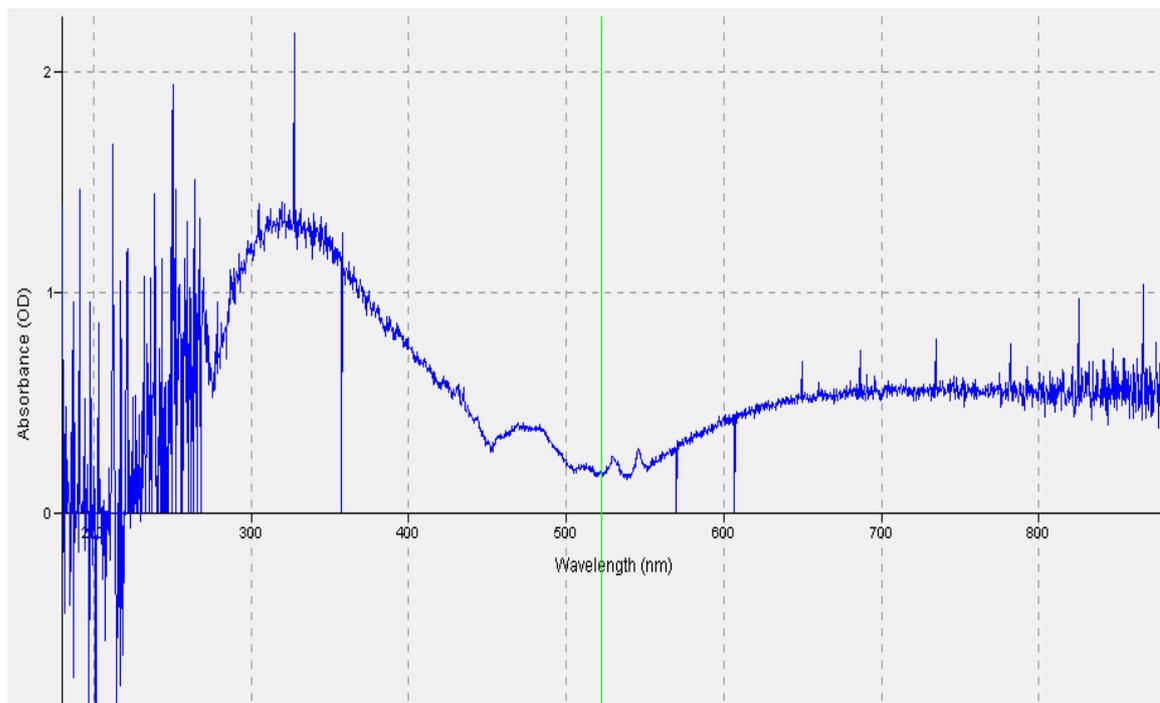


Figura 8: Espectro de absorção UV-Vis de uma solução de asfaltenos em tolueno

O equipamento utilizado forneceu um erro na obtenção do espectro, discutido durante a arguição do projeto. Os asfaltenos em solução fluorescem, e essa intensidade de radiação emitida tende a dar a falsa impressão de que há um mínimo de absorção em torno de 520 nm, quando o correto seria a observação de um platô entre 450 e 800 nm. Este fenômeno é observado quando ocorre a utilização de equipamentos com sonda para obtenção de espectros de absorção. Nessas condições, a substituição da lâmpada por uma que emitisse radiação num comprimento de onda nessa faixa tenderia a minimizar perdas de sinal referentes à absorção de luz por parte de componentes solúveis no meio de análise. Optou-se pela escolha de uma lâmpada verde.

Tal substituição, em teoria, tenderia a assegurar que qualquer elevação do sinal do componente G do sistema RGB, referente à cor verde, seria devida ao fenômeno de dispersão proporcionado pela presença de partículas de asfaltenos em suspensão no sistema o qual se deseja analisar.

c) Sistema final de detecção da floculação de asfaltenos

A principal mudança entre os sistemas propostos nos itens c.1) e c.2) da seção experimental foi a substituição da lâmpada convencionalmente usada por outra que emite luz com maior intensidade na região do espectro eletromagnético correspondente à cor verde. A

modificação foi vantajosa, visto que reduziu consideravelmente efeitos referentes à perda de intensidade luminosa devida a fenômenos de absorção, detalhados no item anterior. A figura 9 trata-se de uma imagem do sistema em funcionamento:

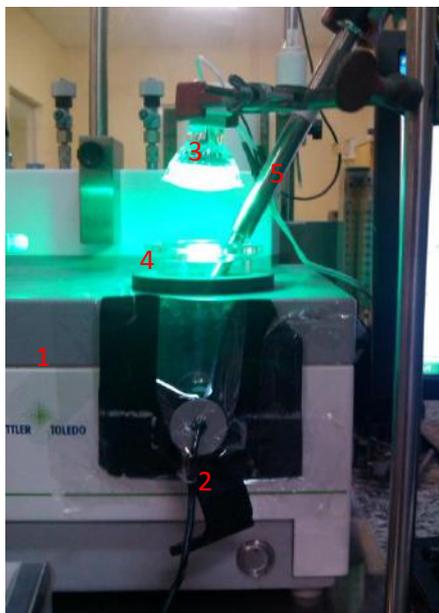


Figura 9: Sistema em operação. 1) EasyMax™ Workstation, 2) Webcam Microsoft Lifecam Cinema, 3) Lâmpada Dicroica Verde Ourolux, 4) Reator 100 mL, 5) Sonda de FBRM.

Na figura 10 são mostradas imagens do andamento do processo de análise em três estágios: no início, onde há ausência de partículas em suspensão; após a primeira adição, onde podem ser visualizadas as primeiras partículas; e um estágio mais avançado onde a quantidade de partículas em suspensão já é bem maior:

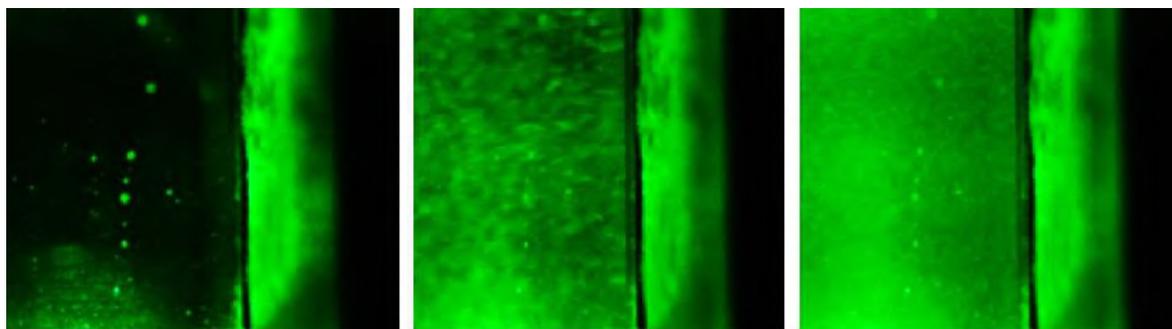


Figura 10: À esquerda, o sistema no estágio inicial sem a presença de partículas em suspensão. No centro, as partículas que surgem após a primeira adição de asfaltenos ao sistema. À direita, o sistema após diversas adições, com um número mais elevado de partículas em suspensão.

Nestas condições, foram perdidas informações sobre as componentes R e B, que permanecem inalteradas ainda que haja presença de partículas no meio. Entretanto, a componente G fornece resultados muito mais precisos.

O experimento 4 gerou o gráfico da figura 11:

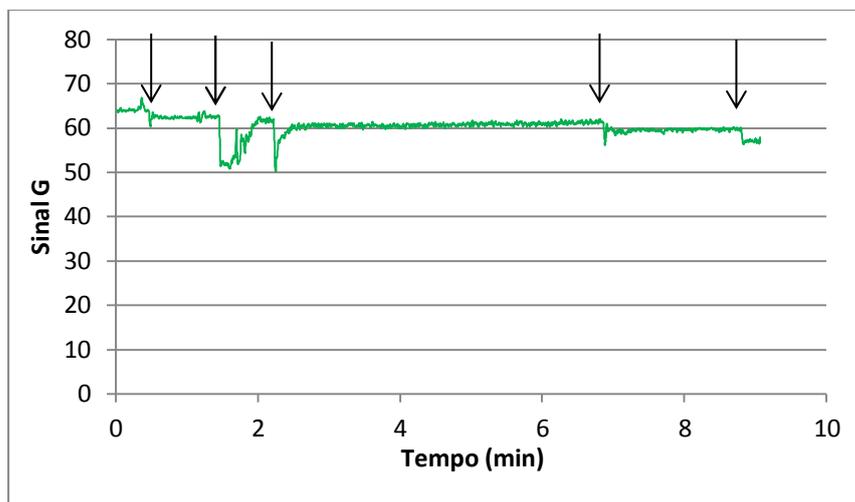


Figura 11: Acompanhamento do sinal G ao longo do tempo, com tolueno como solvente. Os momentos nos quais foram realizadas as adições da solução B estão representadas por setas.

Percebe-se que, a cada adição da dispersão de asfaltenos ocorre pequena variação do sinal, em torno de 4 unidades, permanecendo próximo do valor inicial ainda com a completa solubilização dos asfaltenos no solvente. Desta forma, a substituição da lâmpada reduz muito a influência sobre o sinal atribuída à mudança de coloração do meio em análise.

O experimento 5 gerou o gráfico da figura 12:

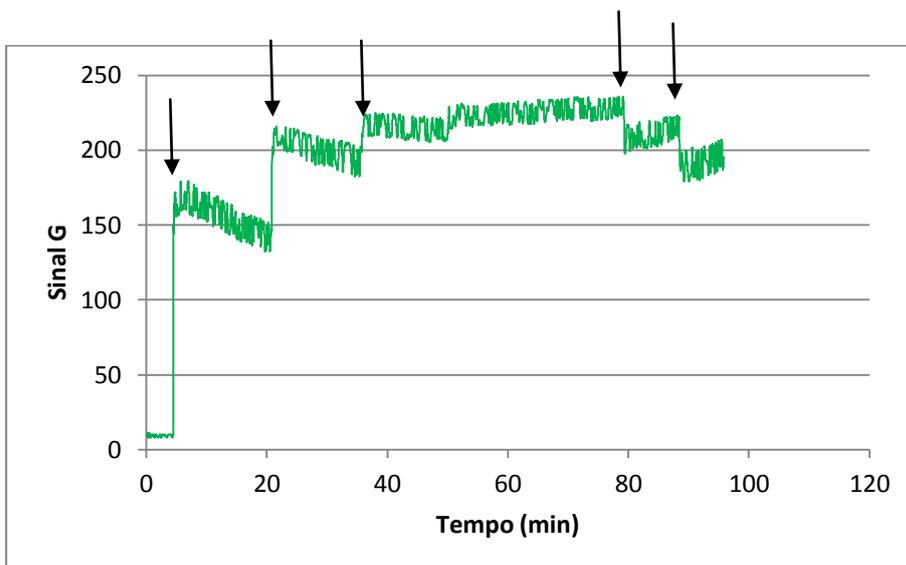


Figura 12: Acompanhamento do sinal G ao longo do tempo, com hexano como solvente. Os momentos nos quais foram realizadas as adições da solução B estão representadas por setas.

Percebe-se que o sistema foi capaz de detectar partículas após a primeira adição, e a cada nova adição o sinal foi elevado, mostrando que mais agregados eram formados. Desta forma, foi possível observar que um aumento no sinal do componente G do sistema RGB, nas condições utilizadas, corresponde ao aumento do número de agregados em suspensão. Conforme o número de partículas aumenta, observou-se uma queda no sinal atribuída ao excesso de partículas em suspensão, que tenderia a limitar a intensidade de luz que chega ao detector. O experimento 6 forneceu resultados idênticos ao anterior, corroborando a hipótese de que o problema da variação do sinal devida à mudança de cor do meio foi atenuado.

O software da câmera oferece alguns parâmetros de configuração que, uma vez ajustados, devem ser mantidos durante todos os experimentos posteriormente realizados, visto que a comparação entre resultados pode ser realizada apenas sob as mesmas condições de obtenção de imagens. Tais parâmetros foram otimizados de acordo com o sistema proposto e estão sumarizados na tabela 4:

Foco	31	Brilho	85
Zoom	10	Proporção	8224
Panorâmica	9	Saturação	157
Inclinação	7	Exposição	-9
		Contraste	10

Tabela4: Parâmetros configuracionais da câmera otimizados para o sistema proposto

d) Comparação com resultados de FBRM

O uso de aditivos químicos com a finalidade de evitar a deposição de asfaltenos tem sido muito recomendado nos últimos anos. Geralmente, tais aditivos consistem em substâncias que apresentam caráter anfifílico. Estudos recentes indicam que alquil-fenóis ligados a cadeias hidrocarbônicas médias ou longas são os aditivos que apresentam melhor desempenho como estabilizantes (MOREIRA et al, 1999). Apesar disso, outros compostos como óleos vegetais, ácidos orgânicos de cadeia longa, 4-dodecilresorcinol e álcool benzílico

tem sido testados quanto à sua capacidade de estabilização dos asfaltenos em solução, tendo os dois últimos os resultados mais promissores (MOHAMADSHALI et al, 2012).

Foram testadas as condições mencionadas na tabela 3 com a intenção de realizar uma comparação entre os resultados obtidos para sistemas com composições diferentes, por meio do acompanhamento simultâneo pelo sistema Master View e por FBRM.

Nas figuras 13 e 14 são mostrados os resultados obtidos com as condições propostas no experimento 7:

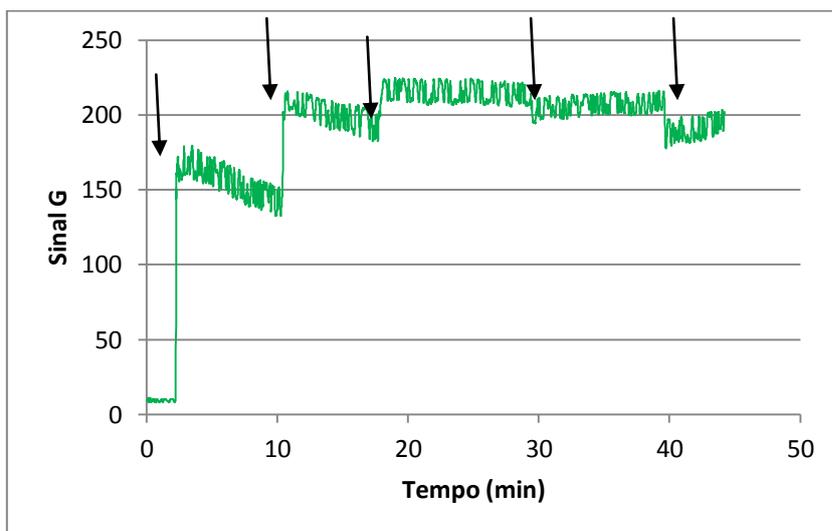


Figura 13: Acompanhamento do sinal G ao longo do tempo, com hexano como solvente. Os momentos nos quais foram realizadas as adições da solução B estão representadas por setas.

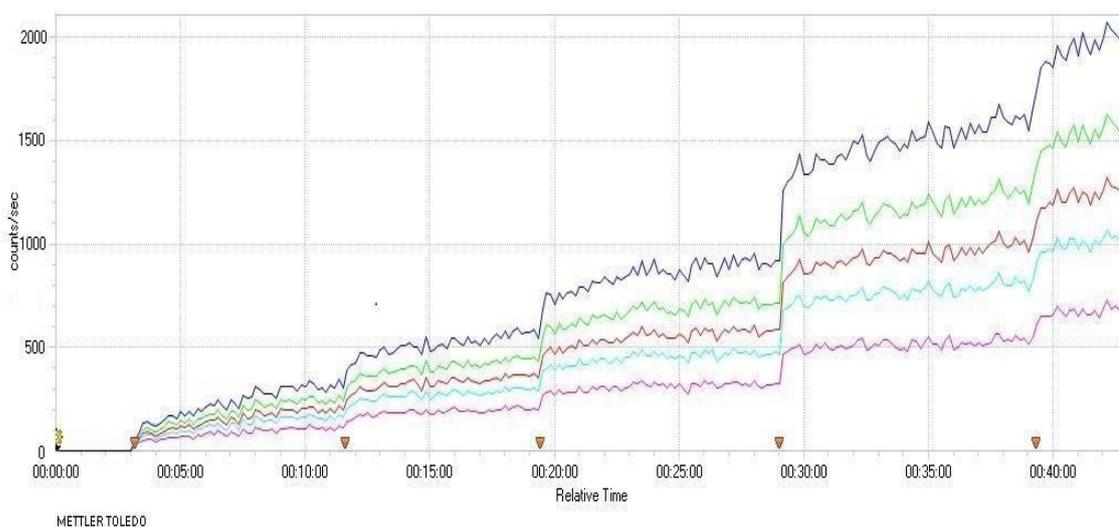


Figura 14: Acompanhamento via FBRM da quantidade de partículas em suspensão ao longo do tempo, com hexano como solvente. A distribuição está mostrada como segue: azul escuro: partículas com diâmetro superior a 1 μm , verde: partículas com diâmetro superior a 10 μm , vermelho: partículas com diâmetro superior a 20 μm , azul claro: partículas com diâmetro superior a 30 μm e lilás: partículas com diâmetro superior a 40 μm . As setas vermelhas indicam o momento que corresponde às adições da solução B.

Percebe-se que os momentos nos quais o sinal da componente G apresentou aumento foram idênticos aos momentos no qual o equipamento FBRM detectou aumento na presença de partículas em suspensão. Além disso, a queda no sinal do sistema Master View em razão da elevada quantidade de partículas em suspensão ocorreu na quarta adição, sendo o volume adicionado igual a 80 μL e a massa de asfaltenos adicionada igual a 204,8 μg . O equipamento FBRM, após a mesma adição, apresentou sinal devido às partículas com mais de 1 μm de aproximadamente 1500 counts/sec.

Nas figuras 15 e 16 são mostrados os resultados no experimento 8:

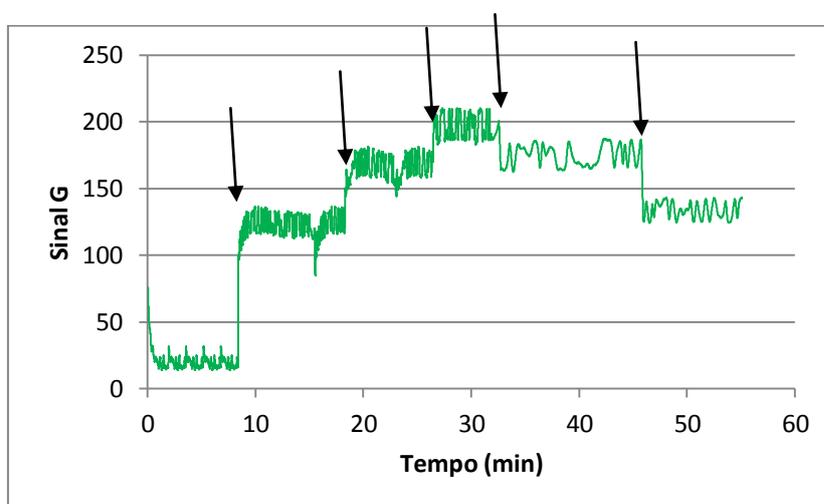


Figura 15: Acompanhamento do sinal G ao longo do tempo, com o sistema composto por hexano e ácido oleico. Os momentos nos quais foram realizadas as adições da solução B estão representadas por setas.

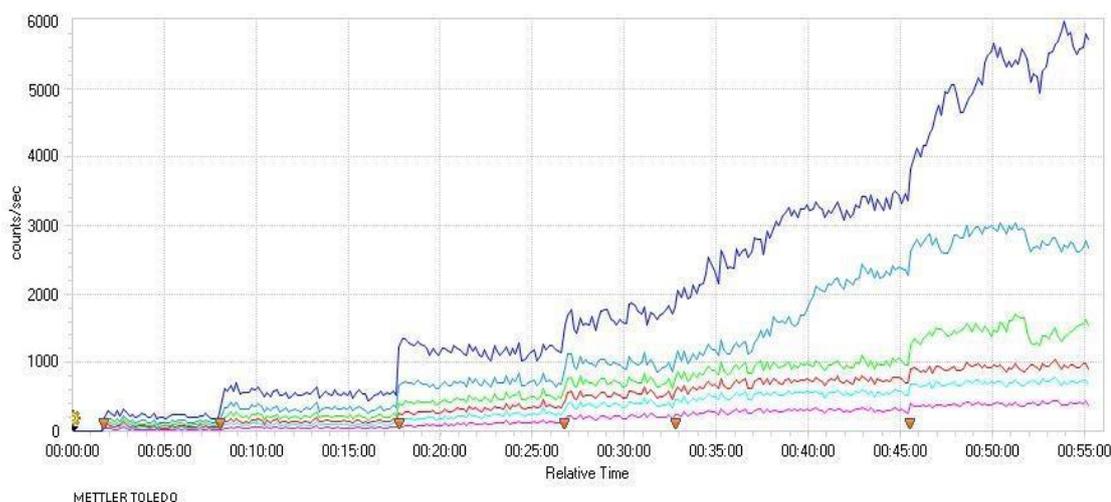


Figura 16: Acompanhamento via FBRM da quantidade de partículas em suspensão ao longo do tempo, com o meio composto por hexano e ácido oleico. A distribuição está mostrada como segue: azul escuro: partículas com diâmetro superior a 1 μm , azul intermediário: partículas com diâmetro superior a 10 μm , verde: partículas com diâmetro superior a 20 μm , vermelho: partículas com diâmetro superior a 30 μm , azul claro: partículas com diâmetro superior a 40 μm , lilás: partículas com diâmetro superior a 50 μm . As setas vermelhas indicam o momento que corresponde às adições da solução B.

Nota-se que o resultado foi semelhante ao obtido no experimento 7, ou seja, aparentemente a presença do ácido oleico não influenciou significativamente na manutenção dos asfaltenos em solução. A análise de imagem forneceu resultado similar à análise via FBRM: os momentos nos quais ocorreu aumento no sinal do padrão G foram idênticos aos momentos nos quais o sinal no FBRM sofreu elevação. A queda no sinal do Master View em razão do excesso de partículas em suspensão ocorreu na quarta adição, da mesma forma que no sistema composto por hexano, e nesta etapa o equipamento de FBRM apresentou sinal devido às partículas com mais de 1 μm de aproximadamente 1800 counts/sec.

Nas figuras 17 e 18 são mostrados os resultados obtidos no experimento 9:

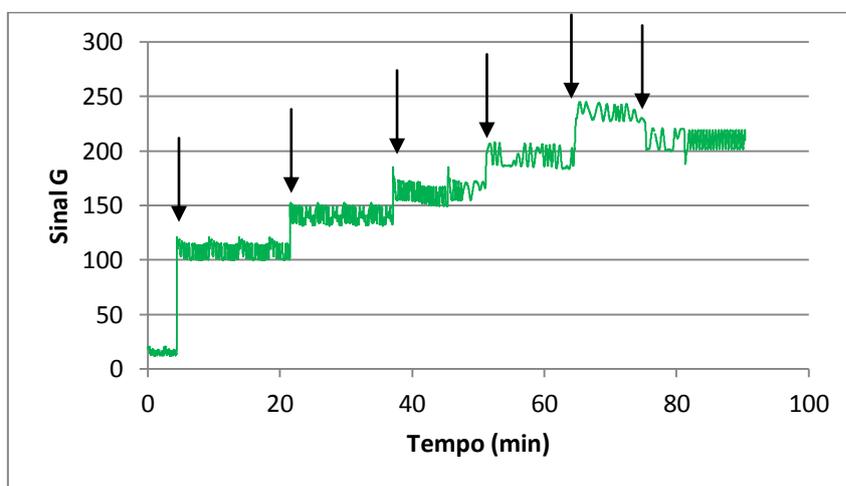


Figura 17: Acompanhamento do sinal G ao longo do tempo, com o sistema composto por hexano e álcool benzílico. Os momentos nos quais foram realizadas as adições da solução B estão representadas por setas.

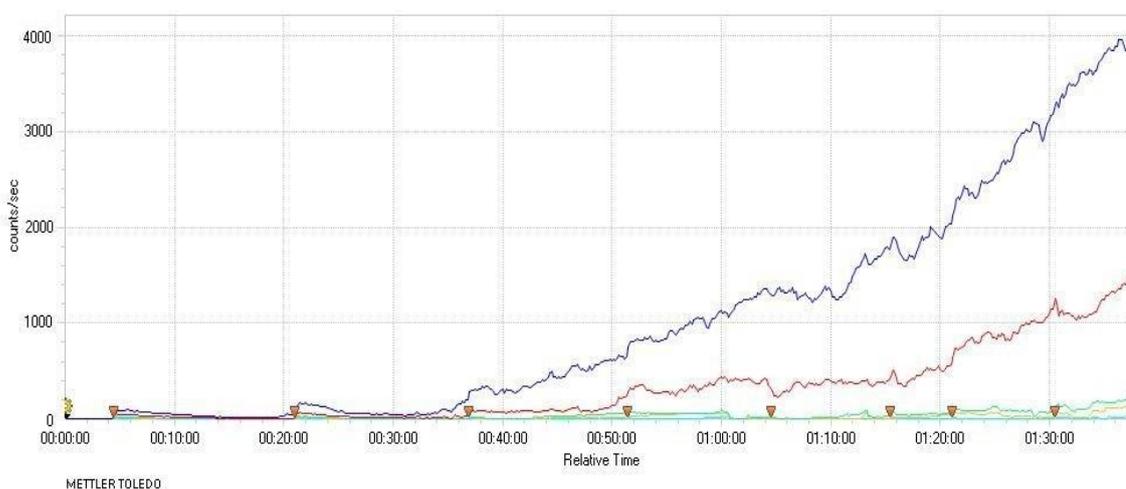


Figura 18: Acompanhamento via FBRM da quantidade de partículas em suspensão ao longo do tempo, com o meio composto por hexano e álcool benzílico. A distribuição está mostrada como segue: azul escuro: partículas com diâmetro superior a 1 μm , vermelho: partículas com diâmetro superior a 10 μm , azul claro: partículas com diâmetro superior a 20 μm , verde: partículas com diâmetro superior a 30 μm . As setas vermelhas indicam o momento que corresponde às adições da solução B.

Assim como nos casos anteriores, a resposta da análise por imagem coincidiu com a resposta do equipamento de FBRM. Neste caso foi possível observar a queda no sinal da componente G em razão do excesso de partículas em suspensão apenas na sexta adição de 20 μL da solução B, correspondendo a um volume total de 120 μL e sendo a massa de asfaltenos adicionada igual a 307,2 μg . Após a mesma adição, o sinal do FBRM referente às partículas com tamanho de corda superior a 1 μm oscilou em torno de 1700 counts/sec.

O sistema Master View foi capaz de detectar eficientemente agregados de asfaltenos na escala de micrômetros em presença de quantidade muito maior de solvente precipitante. Nos três sistemas a queda no sinal do Master View correspondeu a um sinal do equipamento de FBRM entre 1500 e 1800 counts/sec. Tal resultado sugere que haja uma quantidade limite de partículas em suspensão para que a formação de agregados possa ser detectada por análise de imagem. Conforme citado anteriormente, a redução no sinal é resultado de um excesso de partículas no meio em análise, o que reduz a intensidade de luz que chega ao detector.

A análise por FBRM mostrou que a presença do álcool benzílico no meio não impediu, apenas retardou a formação dos núcleos de agregação, visto que a quantidade de partículas com diâmetro superior a 1 μm no momento em que houve a queda no sinal do Master View foi praticamente a mesma dos demais casos. Entretanto foi possível observar que a substância impediu a formação de agregados maiores, já que a quantidade de partículas com diâmetro superior a 10 μm foi visivelmente reduzida em comparação aos demais casos.

A massa de asfaltenos necessária para a observação de uma queda no sinal da componente G no terceiro caso foi de 307,8 μg , apenas 100 μg a mais que nos demais casos. Isto pode ser explicado visto que os sistemas analisados representam condições muito drásticas, nas quais a concentração de solvente precipitante é muito maior que a concentração de asfaltenos. Desta forma, a presença de alguma substância que tenda a estabilizar os asfaltenos em solução não é tão significativa quanto o esperado.

No sistema analisado, aparentemente o álcool benzílico atuou de forma a retardar a precipitação. Entretanto, tal inferência não poderia ser extrapolada para um sistema real. Os ensaios realizados a fim de determinar o desempenho de substâncias na estabilização de asfaltenos geralmente são realizados pela adição de solvente precipitante a uma amostra de petróleo cru, em presença do aditivo em concentrações da ordem de $\mu\text{g/mL}$, e a precipitação é

avaliada por metodologias tais como microscopia eletrônica. A utilização do equipamento de FBRM para esta finalidade foi proposta recentemente (MARUGÁN et al, 2009).

O aumento no sinal do Master View aparentemente não é diretamente proporcional à quantidade de partículas em suspensão, e sim representa uma visão mais qualitativa do processo de precipitação. Os experimentos acima discutidos foram realizados com o objetivo de adotar a metodologia da análise de imagem como parâmetro para avaliar a estabilidade dos asfaltenos em meios com diferentes composições.

5) Conclusões

Foi proposta uma nova forma de utilização do sistema Master View que se mostrou eficiente como método para detecção de agregados de asfaltenos em escala de micrômetros na presença de quantidade muito superior de solvente precipitante.

Os resultados obtidos foram corroborados pelo acompanhamento simultâneo por meio do equipamento de FBRM. É válido destacar que a metodologia de análise de imagem emprega como sensor uma webcam de baixo custo e atua como uma ferramenta sensível e robusta, enquanto a análise comparativa por FBRM utiliza um equipamento de custo muito superior.

O sistema proposto pode ser utilizado como parâmetro de avaliação da estabilidade de asfaltenos ou até mesmo amostras petrolíferas quanto à precipitação em meios de composição definida.

6) Perspectivas

Pode ser citada como perspectiva a implementação de novos métodos nos quais seja utilizada uma iluminação muito mais potente que incida sobre uma amostra de petróleo e atinja a câmera com intensidade detectável, para que a formação de agregados pela adição de solvente precipitante possa ser investigada em condições mais próximas às reais.

7) Referências bibliográficas

AGUIAR, J. I. S.; Desenvolvimento de novas metodologias para análise de frações pesadas de petróleo. Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia dos polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

ALEXANDRE, I.; HAMELS, S.; DUFOUR, S.; COLLET, J. ZAMMATTEO, N.; LONGUEVILLE, F.; GALA, J. L.; REMACLE, J.; Colorimetric silver detection of DNA microarrays. *Analytical Biochemistry*, 295, 1-8, 2001.

ANDREETA, M. R. B.; Crystallization – Science and Technology., InTech. 11, 303-328, 2012.

ASTM 6560; Asphaltene (Heptane Insolubles) in Petroleum Products”, in “Standards for Petroleum and its Products. Institute of Petroleum, London, UK, 143.1-143.7, 2000.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M.; Processamento de Petróleo e Gás. LTC, 2012.

BUCKLEY, J. S.; Asphaltene deposition. *Energy & Fuels*, 26, 4086-4090, 2012.

DYBALLA, L.; HOVELL, I.; COELHO, R. R.; Utilização do método de viscosimetria para determinação da massa molecular de asfaltenos. *XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM*, 2006.

GAIAO, E. N.; MARTINS, V. L.; LYRA, W. S.; ALMEIDA, L. F. A.; SILVA, E. C. S.; ARAÚJO, M. C. U.; Digital image-based titrations. *Analytical Chimica Acta*, 570, 283-290, 2006.

HERNÁNDEZ, J. A.; HEYD, B.; TRYSTAM, G.; On-line assessment of brightness and surface kinetics during coffee roasting. *Journal of Food Engineering*, 87, 314-322, 2008.

HOEPFNER, M. P.; LIMSAKOUNE, V.; CHUENMEECHAO, V.; MAQBOOL, T.; FOGLER, H. S.; A fundamental study of asphaltene deposition. *Energy & Fuels*, 27, 725-735, 2013.

HONSE, S. O.; Influência de subfrações asfálticas sobre a estabilização de emulsões de petróleo. Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia dos polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

LIANG, R. Q.; TAN, C. Y.; RUAN, K. C.; Colorimetric detection of protein microarrays based on nanogold probe coupled with silver enhancement. *Journal of Immunological Methods*, 285, 154-163, 2004.

LIMA, V. S.; Avaliação da influência de asfaltenos e resinas na estabilidade de emulsões de petróleo do tipo água em óleo. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

LYRA, W. S.; SANTOS, V. B.; DIONÍZIO, A. G. G.; MARTINS, V. L.; ALMEIDA, L. F.; GAIAO, E. N.; DINIZ, P. H. G. D.; SILVA, E.C.; ARAÚJO, M. C. U.; Digital image-based flame emission spectrometry. *Talanta*, 77, 1584-1589, 2009.

MALEKI, N.; SAFAVI, A., SEDAGHATPOUR, F.; Single-step calibration, prediction and real samples data acquisition for artificial neural network using a CCD camera. *Talanta*, 64, 830-835, 2004.

MAQBOOL, T.; RAHA, S.; HOEPFNER; M. P.; FOGLER, H. S.; Modeling the aggregation of asphaltene nanoaggregates in crude oil – precipitant systems. *Energy & Fuels*, 25, 1585-1596, 2011.

MAQBOOL, T.; SRIKIRATIWONG, P.; FOGLER, H. S.; Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25, 694-700, 2011.

MARUGÁN, J.; CALLES, J. A.; DUFOUR, J.; GIMÉNEZ-AGUIRRE, R.; PEÑA, J. L.; MERINO-GARCÍA, D.; Characterization of the asphaltene onset region by focused-beam laser reflectance: a tool for additives screening. *Energy & Fuels*, 23, 1155-1161, 2009.

MOHAMADSHALI N.; NAZAR, A. R. S.; Experimental evaluation of additive compounds performance on asphaltene precipitation using automatic titration method. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33, 2012.

MOREIRA, L. F. B.; LUCAS, E.F.; GONZÁLEZ, G.; Stabilization of asphaltenes by phenolic compounds extracted from cashew-nut shell liquid. *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 29-34, 1999.

NOVALES, B.; PAPINEAU, P.; SIRE, A.; AXELOS, M.A.V. Characterization of emulsions and suspensions by video image analysis. *Colloids Sur. A: Physicochem.*, 221, 81-89, 2003.

SÁNCHEZ, M. R.; Avaliação do uso de biomarcadores ocluídos como ferramenta no estudo geoquímico de óleos colombianos biodegradados. Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal no Rio de Janeiro, 2011.

SENA, R. C.; SOARES, M.; PEREIRA, M. L. O.; SILVA, R. C. D.; ROSÁRIO, F. F.; SILVA, J. F. C.; A simple method based on the application of a CCD camera as a sensor to detect low concentrations of barium sulfate in suspension. *Sensors*, 11, 864-875, 2011.

SHIRSHOV, Y. M.; KHORUZHENKO, V. Y.; KOSTYUKEVYCH, K. V.; KHISTOSENKO, R. V.; SAMOYLOVA, I. A.; PAVLUCHENKO, A. S.; SAMOYLOV, A. V.; USHENIN, Y. V.; Analysis of some alcohols molecules based on the change of RGB components of interferentially colored calixarene films. *Sensors and actuators B: Chemical*. 112, 427-436, 2007.

SIMON, L.L.; OUCHERIF, K.A.O.; NAGY, Z.K.; HUNGERBUHLER, K. Histogram matching, hypothesis testing, and statistical control-chart-assisted nucleation detection using bulk video imaging for optimal switching between nucleation and seed conditioning steps. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 9932-9944, 2010.

SIMON, L.L.; NAGY, Z.K.; HUNGERBUHLER, K. Endoscopy-based in situ bulk video imaging of batch crystallization processes. *Org. Process Res. Dev.* 13, 1254-1261, 2009.

SILVA, A. P. M.; OLIVEIRA, P. B.; BANDINI, T. B.; JUNIOR, A. G. B.; SENA, R. C.; SILVA, J. F. C.; Low-cost system based on image analysis to determine solubility curves. *Elsevier, Sensors and actuators*, B177, 1071-1074, 2013.